

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**TRANSPORTE DE CO₂ EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA INTERFACE ÁGUA-
AR**

Euler Martins Lage

Tese de Doutorado

Dezembro/2002

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNICAMP

L135t	<p>Lage, Euler Martins. Transporte de CO₂ em meio aquoso a partir da interface água-ar / Euler Martins Lage. – Campinas, SP: [s.n], 2002.</p> <p>Orientadora: Ines Joekes</p> <p>Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Interação oceano-atmosfera. 2. Difusão de CO₂ em água. 3. Transporte de CO₂. 4. Pântanos. I. Joekes, Ines. II Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: CO₂ transport in aqueous medium from water-air interface.

Palavras-chaves em inglês: Ocean-atmosphere interaction, CO₂ diffusion in water, CO₂ transport, Wetland.

Área de concentração: Físico-Química.

Titulação: Doutor em Físico-Química.

Banca examinadora: Ines Joekes (Orientadora), Renato Atilio Jorge, José Roberto Guimarães, Francisco Benedito Pessine, Miguel Jafelicci Jr.

Data de defesa: 16/ 2/2002.

*Dedico esse trabalho:
à Denise,
a meu pai Márcio (in memoriam),
a minha mãe Marilda,
meus irmãos Eura e Márcio*

Agradecimentos

Em primeiro lugar à Profa. Inés, pelo conhecimento e sabedoria repartidos com os alunos, pelo apoio constante e por sempre ter a palavra certa na hora certa;

A todos que passaram pelo grupo de pesquisa e aos que estão chegando, a Paula, Carol, Adriana, Nádia, Flávia, Atílio, Willians, Flávio, Iara, Rita, Rose, Antônio, Adriano, Nelson, César, Zé Eduardo, Ana Luíza, Vítor, Kennedy, João, Drosófila, Cris, Renata, Alexandre, Paulo, Karla, Cíntia, Adelino e, em especial, às minhas primas Maria Alice e Carla. A profa. Teresa e seus orientados;

À Dircilei e à Ercília, pelo carinho e pelo trabalho bem feito;

Aos professores Edvaldo e Maria Isabel Bueno pelas idéias no início desse trabalho;

Ao prof. Volpe, pelo exemplo, bondade e amizade;

Ao professor Vazquez pelas dicas e ajuda com os *softwares*;

Ao prof. Duran e toda sua turma, eternos colegas de festas;

Aos demais professores e funcionários do IQ que contribuíram para esse trabalho;

Aos colegas professores, aos alunos e aos funcionários do curso Pré-Vestibular DCE-Unicamp (Cooperativa do Saber), um sonho que se constrói dia a dia;

Ao grupo de capoeira Cordão de Ouro, em especial ao prof. Fábio (...*ieê viva meu mestre!*), ao Escova, Gábi, Abacaxi, Dri, Ursão...

Ao Linus Pauling, Paloma Spin, Shiva Mel e aos outros de quatro patas que já se foram, mas tiveram uma participação nesse trabalho: Juma Lee, Amigo, Juquinha, Luma, Princesa, Hilda e Black Sabah;

Agradecimento muito especial ao Cristiano, companheiro de velhas e novas jornadas, que foi fundamental para a concretização de boa parte dessa tese e à Denise, quase co-autora;

Aos meus familiares;

Ao povo brasileiro que financiou essa pesquisa;

E a aqueles que não foram citados, mas muitas vezes tiveram participação decisiva, muito obrigado!

E Então Que Quereis?...

*Fiz ranger as folhas de jornal
abrindo-lhes as pálpebras piscantes.*

E logo

*de cada fronteira distante
subiu um cheiro de pólvora
perseguido-me até em casa.*

Nestes últimos vinte anos

*nada de novo há
no rugir das tempestades*

Não estamos alegres,

é certo,

*mas também por que razão
haveríamos de ficar tristes?*

O mar da história

é agitado.

As ameaças

e as guerras

havemos de atravessá-las,

rompê-las ao meio,

cortando-as

como uma quilha corta

as ondas.

Maiakovski

(1927)

Tradução de E. Carrera Guerra

Do Livro "Maiakóvski-Antologia Poética"/Editora Max Limonad, 1987

Súmula curricular

Formação

Mestrado em Química

Título da dissertação: "Termodinâmica da Interação entre Bases de Lewis e Superfícies Sólidas: Cálculos em Titulação Calorimétrica"

Período: 03/1992 05/1995

Universidade Estadual de Campinas

Terceiro Grau

Bacharelado em Química

Período: 1987 a 1991

Universidade Estadual de Campinas

Experiência Docente

Disciplina: Química

Período: a partir de 03/1998

Curso Pré-Vestibular DCE - Unicamp

Campinas – SP

Monitoria

Auxiliar Didático

Período: 1º semestre de 1995

Disciplina: Físico Química Experimental II

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Apresentações em Congressos

➤ 17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics - 2002

Trabalho apresentado: "Thermochemistry of the Interaction Between Pyridine and Chemically Modified Clay" Rostock, Alemanha

➤ 50º Congresso da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC)- 1998

Trabalho apresentado: "Difusão de CO₂ em Água" Natal -RN

➤ 17º Congresso da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) -1995

Trabalho apresentado: “Termodinâmica da Interação Entre Bases de Lewis e Superfícies Sólidas: Cálculos em Titulação Calorimétrica” Caxambu – MG

Estágio no exterior

Programa Alpha de Intercâmbio de Pós Graduandos
Título do projeto: Greenhouse Gases Flux in Wetlands”
School of Biological Sciences
University of North Wales – Bangor – UK,
Supervisão Dr. Chris Freeman
Período: 01 a 04/2000

Atividades Administrativas

Coordenador da Área de Química do Curso Pré-Vestibular DCE - Unicamp
Período: 07/1998 a 12/1999
Representante Discente no Conselho Universitário da Unicamp
Período: 10/1998 a 10/1999
Representante Discente no Conselho Interdepartamental do IQ-Unicamp
Período: 12/1997 a 12/1998

Aprovação em Concurso

Aprovado em Concurso Para Professor Assistente do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA), na área de Química Geral- 09/1997.

Artigo publicado

S.P.Gurden, E.M. Lage, C.G.Faria, I. Joekes and M.M.C. Ferreira, “Analysis of video images from a gas – liquid transfer experiment: a comparison of PCA and PARAFAC for multivariate image analysis”, *Journal of Chemometrics* **17**, 400-412 (2003).

1 Resumo

TRANSPORTE DE CO₂ EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA INTERFACE ÁGUA-AR

Tese de Doutorado de Euler Martins Lage

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes

Neste trabalho estudou-se o transporte de CO₂ através da interface água-ar e a sua difusão na água, a partir de experimentos simples e de baixo custo, em escala laboratorial.

Para este estudo foram utilizadas soluções aquosas de diferentes salinidades (0, 10, 30 e 65 g/kg), a diferentes temperaturas (25 e 40 °C). Para a determinação da concentração de CO₂ dissolvido, adicionou-se indicadores ácido-base. Foram obtidas imagens das soluções a diferentes tempos após o início da difusão. As imagens foram digitalizadas e tratadas com rotinas desenvolvidas utilizando-se o software *Matlab*. Técnicas de calibração multivariada foram usadas para construir a escala de pH x cor, a partir de curvas de calibração construídas para cada condição experimental. Construiu-se também subrotinas para o cálculo de variogramas e a partir desses calculou-se a dimensão fractal de algumas imagens. Em ensaios iniciais, provou-se que os resultados de velocidade de difusão estão de acordo com a literatura. Nos ensaios definitivos observou-se que os padrões da difusão do CO₂ foram reprodutíveis. Ensaios realizados numa cuba retangular em ausência de turbulência mostraram dois padrões de difusão do CO₂. Em todas as salinidades, a 40°C e a 25°C com salinidade 65g/kg, o padrão de difusão mostrou uma frente que se desloca de uma maneira regular, na forma de uma cortina. Nas outras condições, a difusão se processa na forma de *viscous fingers*, caótica e irregular. A salinidade de 65 g/kg proporcionou uma diminuição significativa na velocidade de difusão para ambas as temperaturas. Os resultados foram interpretados em termos da quantidade de CO₂ dissolvido, que é maior no segundo caso, e em termos da viscosidade das soluções, que é menor a menor salinidade. Em outro capítulo, estudou-se o fluxo de CO₂ e outros gases causadores de efeito estufa (CH₄ e N₂O) em amostras de pântanos, variando-se a temperatura e a concentração atmosférica de CO₂. Os experimentos de medida do fluxo destes gases apresentaram como resultados mais importantes a extrema variabilidade dos valores de fluxo de CH₄ e o fato de só se obter uma relação estatisticamente significativa entre a produção de CO₂ a concentração desse gás na atmosfera.

Abstract

CO₂ TRANSPORT IN AQUEOUS MEDIUM FROM WATER-AIR INTERFACE

D.Sc. Thesis of Euler Martins Lage

Supervisor : Profa. Dra. Inés Joekes

In this work CO₂ transport through the interface water-air and its diffusion in water, using simple and low cost experiments, in laboratorial scale was studied.

Aqueous solutions of different salinities (0, 10, 30 and 65 g/kg) and temperatures (25 and 40° C) had been studied. In order to determinate dissolved CO₂ acid-base indicator was added to the solution. Diffusion images were recorded by VHS camera. The images had been digitalized and treated with routines developed using Matlab software. Techniques of multivaried calibration were used to elaborate the pH x color scale from constructed curves of calibration for each experimental condition. It was also constructed subrotines for the calculation of variograms and from them it was calculated the fractal dimension of some images. CO₂ diffusion rates obtained in initial assays are in accordance with literature values. In the definitive assays it was observed that the diffusion pattern of CO₂ had been reproducible. Assays carried out using a rectangular vessel without turbulence showed two pattern of CO₂ diffusion. To all studied salinities, at 40°C and at 25°C with salinity 65 g/kg, the diffusion pattern showed a front that dislocates in a regular way, like a curtain. In the other conditions, the diffusion was chaotic and irregular presenting structures like viscous fingers. The salinity of 65 g/kg provided a significant reduction in the speed of diffusion for both temperatures. The results had been interpreted in terms of the amount of dissolved CO₂, that is higher for the second pattern of diffusion and in terms of solutions viscosity, which is proportional to salinity. In another chapter, it was studied the CO₂ flow and other greenhouse gases (CH₄ and N₂O) in wetlands samples, varying its temperature and the atmospheric CO₂ concentration. The most relevant results in these measure of the gases flow are the extreme variability of values of CH₄ flow. The unique achieved statistically significant obtained relationship was between CO₂ production and the concentration of this gas in the atmosphere.

Índice

1.1 - CICLO BIOGEOQUÍMICO DE CO₂ ^(27 A 34)	1
1.2 - EXPRESSÕES EMPÍRICAS PARA O TRANSPORTE ATRAVÉS DA INTERFACE LÍQUIDO- GÁS 1	
1.2.1 - MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE K	2
1.3 ALTERNATIVAS PARA SE EVITAR O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO ATMOSFÉRICA DE CO₂ 3	
1.4 - INTERAÇÃO ALAGADOS-ATMOSFERA	4
1.5 -TRATAMENTO DE IMAGENS	4
1.5.1 -CONSTRUÇÃO DE IMAGENS EM COMPUTADORES	4
1.5.2 -SEMIVARIOGRAMA ⁽⁵⁹⁾	5
2 OBJETIVOS	8
PARTE EXPERIMENTAL	9
3.1 ENSAIOS PRELIMINARES	9
3.1.1 ESCOLHA DAS CONDIÇÕES.....	9
3.1.2 PRIMEIRA CUBA USADA	10
3.1.3 CUBAS CILÍNDRICAS	11
3.2 ENSAIOS DEFINITIVOS	13
3.2.1 CUBA DE DIFUSÃO	13
3.2.2 TERMOSTATIZAÇÃO	13
3.2.3 FONTE DE CO ₂	14
3.2.4 FILMAGEM DO EXPERIMENTO	15
3.2.5 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	17
3.2.6 MONITORAMENTO DA DIFUSÃO DE CO ₂	17
3.2.7 COLETA DE DADOS DE CALIBRAÇÃO.....	18
3.3 DIGITALIZAÇÃO DAS IMAGENS	18
3.3.1 CALIBRAÇÃO.....	19
3.4 -FLUXO DE GASES CAUSADORES DE EFEITO ESTUFA EM WETLANDS	22

3.4.1	AMOSTRAGEM E ANÁLISE ⁽⁶⁵⁾	23
4	RESULTADOS	25
4.1	ENSAIOS PRELIMINARES	25
4.1.1	PRIMEIRA CUBA UTILIZADA	25
4.1.2	CUBAS CILÍNDRICAS	26
4.2	ENSAIOS DEFINITIVOS	32
4.2.1	NORMALIZAÇÃO DE IMAGENS.....	33
4.2.2	TEMPERATURA 25°C E SALINIDADES 0, 10 E 35 G/KG.....	34
4.2.3	TEMPERATURA 25°C E SALINIDADE 65G/KG E TEMPERATURA 40°C E SALINIDADES 0, 35 E 65 G/KG.	40
4.2.4	CALIBRAÇÃO COR X PH	49
4.2.5	SEMIVARIOGRAMAS	54
4.2.6	DIMENSÃO FRACTAL.....	56
4.3	FLUXO DE GASES CAUSADORES DE EFEITO ESTUFA EM WETLANDS	57
5	DISCUSSÃO	59
5.1	TRANSPORTE DE CO₂ A PARTIR DA INTERFACE ÁGUA-AR.....	59
5.1.1	TEMPOS DE REAÇÃO.....	60
5.1.2	CONTROLE DE INTERFERÊNCIAS NOS ENSAIOS.....	60
5.1.3	ENSAIOS PRELIMINARES	61
5.2	MONTAGEM DEFINITIVA	63
5.2.1	ENSAIOS DEFINITIVOS.....	63
5.2.2	CALIBRAÇÃO COR X PH.....	68
5.3	FLUXO DE GASES CAUSADORES DE EFEITO ESTUFA EM WETLANDS	68
6	CONCLUSÕES.....	71
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

Introdução

Os fenômenos de transporte nas interfaces líquido-gás têm despertado grande interesse tanto pelo aspecto prático quanto pelo teórico. ^(1 a 5)

Apesar da reconhecida importância desses fenômenos, o completo entendimento dos mesmos ainda requer o estudo de muitos processos e variáveis. São necessários estudos sobre a turbulência no meio líquido e no gasoso, camadas interfaciais, questões relacionadas com a estrutura e dinâmica da camada líquida, a difusão nos dois meios, a presença de surfactantes (como poluentes ou plânctons), além dos processos fora do equilíbrio envolvidos. ^(3 a 16)

Dentre os vários processos dessa interface, um se destaca tanto pela importância vital, quanto pela quantidade de trabalhos que aparece na literatura: o transporte de CO₂ pela interface oceano-atmosfera. Esse tema adquire cada vez mais importância a medida que se alteram os padrões climáticos da Terra. ^(17 a 26)

1.1 - Ciclo biogeoquímico de CO₂ ^(27 a 34)

O balanço global do ciclo do CO₂ apresenta uma grande diferença de valores, dependendo do modelo adotado. Essas diferenças se devem principalmente a dificuldade da obtenção dos dados da quantidade CO₂ transportada para o oceano e para o solo, além da quantidade utilizada pelas plantas na fotossíntese.

As medidas locais de fluxo de CO₂ estão em desacordo com as medidas indiretas de taxas médias globais e uma quantidade muito grande de medidas experimentais precisa ser feita para que se tenha um conjunto mais consistente de dados e a partir daí que se construa um modelo teórico mais consistente

1.2 - Expressões empíricas para o transporte através da interface líquido-gás

Um exemplo de expressão empírica para o cálculo do fluxo de gases através de interface líquido-gás é dado pela equação 1:

$$J=k(C_l-C_g) \quad \text{equação 1}$$

onde k é a velocidade de transferência do gás, C_l é a concentração do gás em estudo na fase líquida, próximo à interface, C_g a concentração na fase gasosa.^(35 a 40)

A expressão mais utilizada para o cálculo de J , utilizando-se como exemplo o transporte do CO_2 através da interface oceano-atmosfera, é:

$$J=K(p\text{CO}_{2l}-p\text{CO}_{2g}) \quad \text{equação 2}$$

sendo $p\text{CO}_{2l}$ e $p\text{CO}_{2g}$, respectivamente, a pressão parcial de CO_2 na fase líquida e na gasosa e K , o coeficiente de troca, igual a k vezes a solubilidade do gás.^(1 a 3, 29, 30, 37)

A velocidade de transferência é função da temperatura e da turbulência na fase líquida e na gasosa, no caso do exemplo oceano-atmosfera, função da velocidade dos ventos e da intensidade das marés. Já a solubilidade, neste modelo, depende basicamente da salinidade do mar e da temperatura.^(3, 36, 41 a 43)

A partir de estudos em túnel de vento, Liss e Merlivat (citados em 1 e 39) propuseram uma relação entre k (velocidade de transferência do gás) e a velocidade do vento para três diferentes regimes de vento: troca gasosa através de uma superfície lisa, para baixas velocidades do vento, através de uma superfície enrugada para velocidades intermediárias e transporte envolvendo efeitos de bolhas para velocidades maiores.

Tans⁽²⁹⁾, realizando trabalho de campo e em túnel de vento, chegou a relações diferentes que levam a resultados de fluxo iguais a aproximadamente o dobro dos valores calculados por Liss e Merlivat.

1.2.1 - Medidas Experimentais de k

Não existem métodos diretos para a medida rotineira e acurada de k para o CO_2 no campo. As técnicas mais usadas são a da medida de carbono radioativo

(C¹⁴) e o do "método do déficit de radônio", que se baseia no borbulhamento de gases inertes e pouco solúveis, como o Rn, He ou SF₆, no fundo dos oceanos ou de lagos e posterior medida de k. ^(27 a 30, 33, 40, 45, 46)

1.3 Alternativas para se evitar o aumento da concentração atmosférica de CO₂

Várias propostas tem surgido para tentar diminuir a concentração atmosférica de CO₂. ⁽⁴⁷⁾ Na década de 80 alguns cientistas sugeriram que uma maneira eficaz de se reduzir a concentração atmosférica de CO₂ seria com a adição de sais de ferro em algumas regiões do mar onde existe uma carência dessa substância e, com isso, poder-se-ia aumentar a população de fitoplânctons que consumiriam uma quantidade considerável de carbono. Foram realizados vários simpósios, congressos e publicados uma imensa quantidade de artigos, até que se chegasse à conclusão que a quantidade do gás estufa N₂O que seria produzido por essa nova quantidade de plânctons seria pior para o aumento do efeito estufa do que o próprio CO₂. ^(48, 49)

A partir de 1991 surgiu uma nova idéia, o descarte de CO₂ no fundo dos oceanos, em profundidades superiores a 500 m. Nessa região de elevadas pressões e reduzidas temperaturas, o CO₂, já liqüefeito em terra e transportado por tubulações até o fundo do mar, interage com a água formando hidratos densos e estáveis. Quantidades gigantescas de CO₂ poderiam ser transportadas das indústrias e plantas de produção de energia para o fundo do mar, porém ainda não se sabe exatamente quais as conseqüências desse ato. Questiona-se desde as interações desses hidratos com os minerais e rochas do fundo do mar, até os efeitos negativos que eles podem causar sobre a saúde dos seres vivos aquáticos. Trabalhos recentes demonstram que a meia vida desses hidratos aparenta ser muito menor do que se imaginava e que eles podem se dissolver facilmente na água do mar. Os governos dos EUA, do Canadá e do Japão estão investindo muito em pesquisa nessa área, mas ainda existem várias incógnitas a respeito da interação CO₂-água do mar. ^(43, 50, 51)



Figura 1: Representação genérica de pontos onde foram coletadas amostra

1.4 - Interação alagados-atmosfera

As áreas de terras alagadas (*Wetlands*) são áreas de transição entre sistemas aquáticos e terrestres e compreendem ecossistemas como pântanos, mangues, brejos, igarapés, etc. Sua importância advém dos seguintes fatores, dentre outros:^(52 a 56)

- cobrem 3% da superfície da Terra;
- armazenam mais carbono do que a atmosfera;
- produzem mais de 1/5 de todo metano natural;
- diminuem a poluição da água;
- são habitat exclusivo de algumas espécies de plantas e animais.

Devido a esse papel fundamental em vários ciclos biogeoquímicos globais, é indispensável o entendimento do comportamento dos alagados frente a alterações ambientais decorrentes da ação humana.

Os fatores que mais influenciam a produção de gases estufa são o nível de água, a temperatura, a qualidade da água de alimentação, a disponibilidade de luz e a variedade da flora e fauna presentes.^(52, 57, 58)

1.5 - Tratamento de imagens

1.5.1 - Construção de imagens em computadores

O processo de digitalização divide uma imagem em uma grade de

pequenas regiões chamadas elementos de pintura ou *pixels*. Cada pixel é representado por um número relacionado à coluna e à linha da grade.

As imagens podem ser tratadas dentro de várias classes diferentes (ou modelo de cores), como por exemplo, binível (branco e preto), várias escalas de cinza, RGB, etc..

O modelo RGB (conjunto das três cores primárias vermelho, verde e azul) é usado por monitores e câmeras coloridas. Cada pixel de uma imagem em RGB apresenta 24 bits, constituído de três conjuntos de 8 bits, um conjunto para cada cor, podendo o valor variar de 0 a 255. Uma das habilidades mais importantes dos programas de tratamento de imagens são as operações de análise de intensidade. Essas operações permitem a obtenção de dados de imagens a partir do valor das suas intensidades de cor.

1.5.2 –Semivariograma ⁽⁵⁹⁾

O método do semivariograma é muito usado em geoestatística para representar quantitativamente variáveis distribuídas em uma determinada região, tais como concentração de minerais em uma área específica, por exemplo. Esse método é baseado na representação da variância de medidas de uma variável em dois pontos do campo amostral, em função da distância entre esses pontos.⁽⁶⁰⁾

O semivariograma é calculado de acordo com a expressão:

$$\gamma(h) = \frac{\sum [Z(x_i) - Z(x_{i+h})]^2}{2n(h)}$$

onde:

Z é a variável em estudo (intensidade de cores no caso desse trabalho) medida nos pontos x_i e x_{i+h} ,

h é a distância entre esses pontos e

n(h) o número de pares de valores medidos, $Z(x_i)$ e $Z(x_{i+h})$, separados pelo vetor distância h.

Tal cálculo pode ser realizado para várias direções: horizontal, vertical, diagonal, multidirecional (omnivariograma), etc..

Por exemplo, considere a matriz da figura 1, na qual cada ponto representa

um local onde foi coletada uma amostra ou um pixel de uma imagem.

1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
2,1	2,2	2,3	2,4	2,5
3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
4,1	4,2	4,3	4,4	4,5
5,1	5,2	5,3	5,4	5,5

Figura 1: Representação genérica de pontos onde foram coletadas amostras ou, no caso de imagem, de pixels.

Na direção horizontal tem-se:

$$\text{para } h = 1 \Rightarrow \gamma = \{[Z(1,1) - Z(1,2)]^2 + [Z(1,2) - Z(1,3)]^2 + [Z(1,3) - Z(1,4)]^2 + [Z(1,4) - Z(1,5)]^2 + [Z(2,1) - Z(2,2)]^2 + \dots + [Z(5,4) - Z(5,5)]^2\} / (2 \times 20)$$

$$\text{para } h = 2 \Rightarrow \gamma = \{[Z(1,1) - Z(1,3)]^2 + [Z(1,2) - Z(1,4)]^2 + [Z(1,3) - Z(1,5)]^2 + [Z(2,1) - Z(2,3)]^2 + \dots + [Z(5,3) - Z(5,5)]^2\} / (2 \times 15)$$

e assim sucessivamente.

Um modelo característico de semivariograma é apresentado na figura 2.

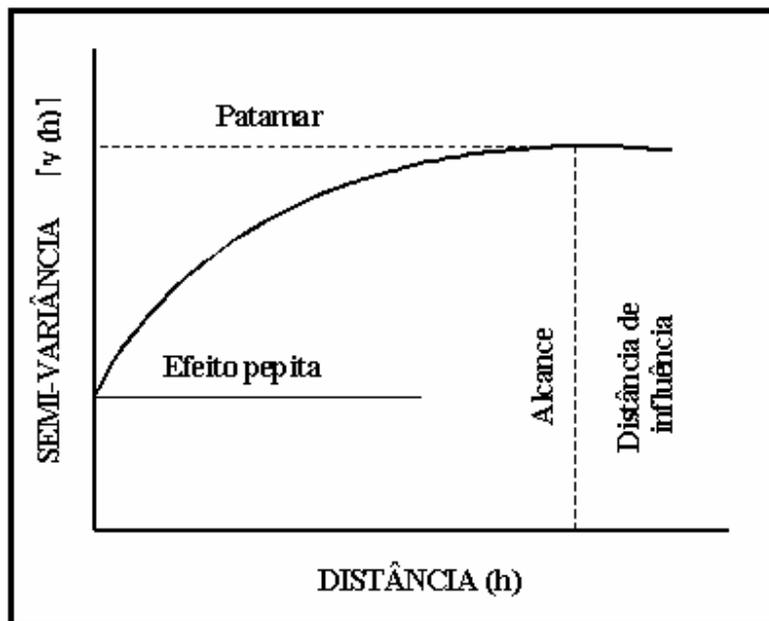


Figura 2: Semivariograma genérico.

A semivariância ideal extrapolada para h igual a zero seria também zero, porém normalmente o valor é maior do que o esperado. A diferença entre esses

valores é chamada de efeito pepita. Tal nome advém do fato de que em um determinado sítio mineralógico, quanto mais heterogênea for a distribuição da concentração do mineral em estudo, maior esta diferença, como no caso de ocorrência de pepitas. O patamar representa o valor a partir do qual não existe dependência espacial entre as amostras analisadas e o alcance é a distancia h na qual o patamar se inicia.

Existem vários modelos teóricos de semivariogramas, que diferem entre si pelo formato da curva próximo à origem e pela existência ou não do patamar.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar o transporte de gases através da interface água-ar, a partir de experimentos simples e de baixo custo, em escala laboratorial, utilizando os seguintes sistemas:

- soluções aquosas de indicadores ácido-base, a diferentes salinidades e temperaturas, para o estudo da difusão de CO_2 na interface oceano-atmosfera, utilizando a filmagem da difusão e posterior tratamento das imagens digitalizadas;
- amostras de pântanos para o estudo do fluxo de gases causadores de efeito estufa (CH_4 , N_2O , além do CO_2), variando a temperatura e a concentração atmosférica de CO_2 .

3 Parte Experimental

3.1 Ensaio Preliminares

3.1.1 Escolha das condições

Para o monitoramento do transporte de CO₂ através da interface água-ar foram pesquisadas técnicas que, preferencialmente, apresentassem as seguintes características de medidas de concentração de CO₂:

- não perturbassem o sistema;
- fossem contínuas no tempo e
- cobrissem simultaneamente toda a área da fase líquida onde ocorre a difusão do CO₂.

A primeira técnica pesquisada foi a espectroscopia na região do infravermelho (IV). Essa técnica apresentava alguns inconvenientes básicos. O primeiro era a dificuldade intrínseca ao método de se realizar a medida de CO₂ na fase aquosa. Além disso, ou se fazia a medida de forma pontual, isto é, em regiões de diâmetro igual ao do feixe da radiação infravermelha ou seria necessário perturbar o sistema, homogeneizando a fase líquida e retirando-se alíquotas para análise.

O uso de potenciometria para a análise quantitativa de CO₂ foi descartado porque, de maneira similar à espectroscopia IV, a análise seria pontual ou perturbaria o sistema.

Uma alternativa seria acompanhar visualmente a mudança de cor de indicadores ácido base em solução em contato com o CO₂. Para isso poder-se-ia usar análise colorimétrica convencional ou registro de imagens e posterior tratamento das mesmas. Descartou-se a colorimetria convencional porque as desvantagens seriam similares às encontradas para a potenciometria.

Foram testados alguns indicadores ácido base e os que apresentaram melhores resultados foram o verde de bromocresol (faixa de viragem: $3,8 < \text{pH} < 5,4$) e uma mistura do indicador vermelho de metila (faixa de viragem: $4,2 < \text{pH} < 6,2$) com o corante azul de metileno. Decidiu-se pelo segundo, tanto devido à faixa de viragem, quanto à nitidez da mudança de cor. Em meio ácido, a solução aquosa dessa mistura apresenta coloração violeta e em meio básico, verde. A

concentração da mistura de indicadores que melhor correspondeu às expectativas foi de 40 mg/L de vermelho de metila e 20 mg/L de azul de metileno. Para a obtenção das soluções estoque desses indicadores, o azul de metileno foi dissolvido diretamente em água, enquanto o vermelho de metila foi dissolvido em 60 % do volume total da solução em etanol 95% e o volume restante completado com água.

Decidiu-se realizar todos os experimentos em sistemas abertos, porque tal tipo de sistema é mais próximo do que ocorre na natureza como em lagos e oceanos, por exemplo.⁽⁶¹⁾

Os primeiros ensaios exploratórios foram realizados em um béquer de vidro de 500 mL contendo cerca de 300 mL de solução de indicadores em água deionizada e deaerada. Para se efetuar a deaeração, a solução foi transferida para um quitasato, ligado à uma trompa de vácuo. Foi então aquecida e agitada com barra magnética por 30 minutos.

Ar foi borbulhado na solução por assopramento. Percebeu-se claramente a alteração de cor da solução de verde para violeta.

O vidro foi o material escolhido para se construir as cubas onde seria depositada a solução de indicadores, porque o azul de metileno deixa mais resíduos nos polímeros que poderiam ser utilizados (policarbonato, acrílico, etc.) do que no vidro.

3.1.2 Primeira cuba usada

A primeira cuba utilizada está representada na figura 3.

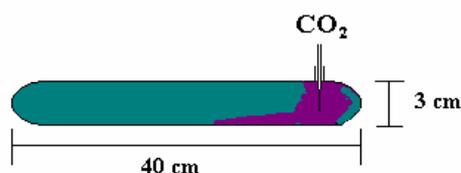


Figura 3: Cuba para difusão de CO₂ em água

A parte posterior da cuba foi pintada de branco para aumentar o contraste de cores. Nesse experimento o CO_2 foi obtido a partir do gotejamento de água à temperatura ambiente sobre gelo seco e o gás se deslocou por um tubo de látex até uma pipeta Pasteur imersa na solução. Não houve controle de temperatura e a pressão foi a ambiente.

Realizaram-se ensaios com a adição de CO_2 somente no início do experimento, por cerca de 2 minutos, outros com adição constante do gás, além de outros com adição intermitente. Em todos os casos a frente violeta apresentou turbulência na região próxima ao ponto onde o gás era borbulhado, até cerca de 10 cm desse ponto e, após essa região, a difusão se deu de maneira menos turbulenta e preferencialmente mais próxima ao fundo da cuba, com a frente apresentando o formato de cunha.

A distância percorrida pela frente de cor violeta foi medida com uma régua e a taxa de difusão calculada a partir desse dado apresentou valores constantes para os experimentos realizados em replicata e imediatamente na seqüência.

O experimento com adição intermitente apresentou, como era de se esperar, uma menor uniformidade tanto na taxa, quanto no padrão de difusão. Alguns dos experimentos foram registrados em fotografia, tomadas com intervalos de 1 minuto.

3.1.3 Cubas cilíndricas

Com base nos resultados obtidos construiu-se três diferentes cubas cilíndricas, de diâmetros 2,5, 5,0 e 7,5 cm e todas com 50 cm de altura (figura 4), fechada na parte superior, que não foram pintadas como a anterior. Essas cubas possibilitariam o estudo tanto da difusão do CO_2 com o cilindro na direção horizontal quanto na vertical, além de permitir que o CO_2 não fosse borbulhado, e sim, saturasse a atmosfera sobre a fase líquida, permitindo um maior controle da reprodutibilidade do que o observado nos experimentos com borbulhamento.

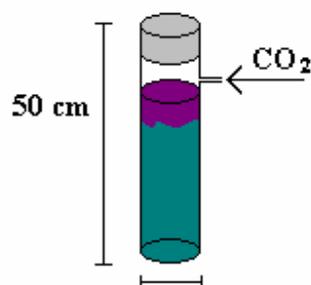


Figura 4: Cuba para difusão de CO_2 em água

Todos os ensaios com esses aparatos realizaram-se à temperatura e pressão ambiente e utilizando-se gelo seco como fonte de CO_2 . Os resultados para os 3 cilindros foram semelhantes aos obtidos com a cuba anterior.

Foi observado a presença de uma pequena turbulência na bancada, causada por um banho de aquecimento em funcionamento constante, durante todos os experimentos, na outra extremidade da bancada.

Procurou-se então, executar esse experimento em outra bancada na ausência total de turbulência com o tubo na posição horizontal. O processo de difusão se mostrou extremamente caótico. Inicialmente o CO_2 se acumulou na interface por cerca de 3 minutos, o que era perceptível pela coloração violácea que foi se intensificando nesse intervalo de tempo. Após esse “tempo de indução”, subitamente um “viscous finger” se destacou da interface e percorreu cerca de 10 cm da solução, parando em seqüência. Após alguns instantes, outros “viscous fingers” se destacaram da interface e iniciaram a descida pelo cilindro.

Não foi observada nenhuma regularidade nesses experimentos. Em alguns casos, em 30 minutos toda a solução estava violeta, enquanto em outros em 24 horas a cor violeta ainda não se encontrava homogênea. Como os experimentos eram relativamente longos, as condições ambientais (temperatura, principalmente) se alteravam de maneira significativa durante toda a difusão.

Para poder observar de uma maneira mais clara a influência da turbulência, na difusão, o cilindro contendo a solução de indicadores e uma barra magnética de cerca de 1 cm foi colocado, na posição vertical, sobre um agitador magnético. A agitação foi ligada em uma potência baixa. Não se observou o “tempo de

indução”, como no ensaio anterior, a difusão se iniciou instantaneamente, seguindo o vórtice formado pela agitação. Novamente foram observados a regularidade e a reprodutibilidade dos padrões e da velocidade de difusão, para experimentos realizados em seqüência, porém não foi possível obter a reprodutibilidade da agitação quando era necessário religar o agitador.

Para garantir a reprodutibilidade das condições experimentais, ao invés de gelo seco, iniciou-se a utilização de CO₂ gás, fornecido pela Air Liquide.

Os experimentos foram inicialmente registrados em fotografias, que foram depois digitalizadas com um *scanner* de mesa. Na tentativa de agilizar o processo de fotografar, revelar as fotos e digitalizá-las, optou-se por registrar as imagens em VHS, utilizando-se para tanto uma filmadora Panasonic, de uso doméstico.

3.2 Ensaios definitivos

3.2.1 Cuba de difusão

A partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares decidiu-se que o CO₂ não seria borbulhado e sim que enriqueceria a atmosfera sobre as soluções em estudo e optou-se pelo registro das imagens de difusão em VHS. Decidiu-se, também, utilizar uma cuba que não fosse cilíndrica como as anteriores, mas sim retangular, com dimensões 25 x 25 x 2,5 cm, para que uma das dimensões fosse minimizada e os cálculos a serem feitos com as imagens fossem facilitados. A cuba foi construída com placas de vidro de 0,3 cm de espessura coladas com adesivo de silicone. A área a ser filmada tem, portanto, a forma de um quadrado de 25 cm de lado.

3.2.2 Termostatização

Como se mostrou imprescindível o controle de temperatura, foi necessário desenvolver um sistema para a termostatização da solução de indicadores e do CO₂ gasoso. Esse sistema deveria ser transparente e interferir o mínimo possível na filmagem. Foi construído um banho termostático de vidro, de maneira semelhante à cuba. O vidro apresentava espessura de 0,8 cm e dimensões de 60 cm de largura, 20 de altura e 15 de profundidade e foi também colado com

adesivo de silicone. Uma das laterais foi colada 2 mm mais baixa que as demais peças. No fundo desse banho foram colados 2 braçadeiras de metal para fixar a cuba

O banho de vidro ficava dentro de uma bandeja metálica de 2 cm de altura, contendo uma oliva na região próxima à lateral rebaixada do banho.

A água era transportada do termostatizador por uma mangueira de látex, até o fundo do banho de vidro, próximo à lateral mais alta do banho. A água preenchia todo o banho e entornava pela lateral mais baixa e era recolhida pela bandeja. A oliva da bandeja estava conectada a um tubo de látex que conduzia a água de volta ao termostatizador, por gravidade, para recirculação.

O fluxo de água utilizado foi escolhido levando-se em consideração a ausência de turbulência, que poderia criar artefatos na filmagem, e a manutenção da temperatura em todos os pontos do banho.

3.2.3 Fonte de CO₂

Utilizou-se o CO₂ da Air Liquide. Uma parte do tubo de látex que conduzia o gás ficava imerso no termostato, como uma serpentina, para que não houvesse diferença de temperatura entre o gás e as soluções estudadas. O tubo de látex se conectava a um tubo de cobre com furos de cerca de 2 mm de diâmetro, que estava preso em uma tampa de isopor que cobria a parte superior da cuba. Os furos do tubo de cobre eram dirigidos para a parte superior da tampa, para que, quando o gás atingisse a superfície do líquido, sua vazão estivesse homogênea. O valor da vazão de CO₂ foi determinado tomando o cuidado de não causar turbulência na superfície do líquido.

Assim que os primeiros experimentos foram realizados, o professor Pedro Vazques do IQ-UNICAMP, digitalizou as imagens e ao fazer um tratamento computacional das mesmas utilizando o software OpenDX da IBM observou que a difusão do CO₂ ocorria preferencialmente sempre de um mesmo lado da cuba, o que indicava a não uniformidade da distribuição do gás na superfície do líquido.

Para tentar sanar esse problema foram construídos e testados alguns aparatos, sendo que o que apresentou melhores resultados foi o que se denominou difusor de labirinto (figura 5). A tampa utilizada anteriormente foi

utilizada como a parte superior de um aparato que consistia de uma “caixa” de isopor de 26 cm de altura, 27 cm de largura e 3 cm de profundidade, contendo obstáculos de isopor de comprimentos decrescentes e em posições distintas. Na parte inferior do difusor uma placa de isopor perfurada com pequenos furos completava o sistema de homogeneização do fluxo de gás. Esse aparato foi suficiente para que a distribuição do CO_2 se desse por igual na superfície do líquido, conforme verificado pelo prof. Pedro Vazques, utilizando-se novamente o software OpenDX.

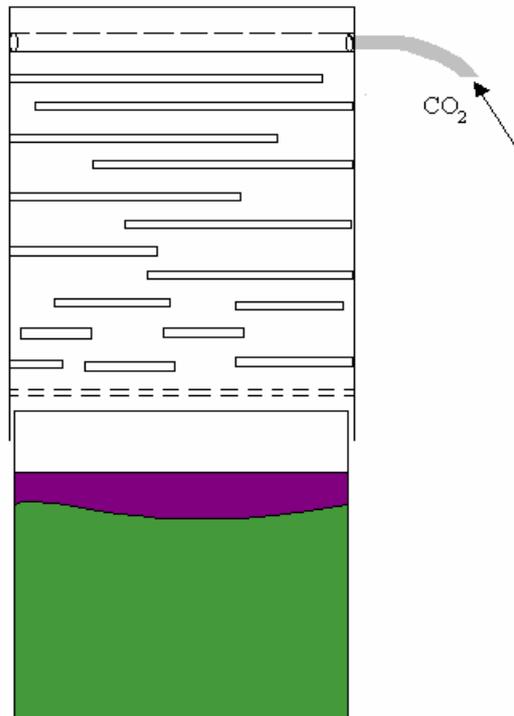


Figura 5: Difusor de labirinto

3.2.4 Filmagem do experimento

As filmagens dos primeiros ensaios realizados com a cuba retangular, imersa no banho termostático não apresentaram bons resultados, porque não foi possível, nas condições ambientais normais do laboratório, eliminar os problemas relacionados à iluminação. Houve problemas de interferência e reflexo de luz ambiente. Para minorar esses problemas, construiu-se uma caixa de isopor de 80 cm de largura, 50 de altura e 50 de profundidade, com a frente aberta. O banho de vidro contendo a cuba foi colocado dentro dessa caixa. A iluminação do

experimento foi realizada com uma lâmpada fluorescente colocada atrás da cuba, porém essas medidas ainda não foram suficientes.

Os experimentos passaram então a ser realizados numa sala isolada do exterior, com as luzes apagadas. Para solucionar o problema da iluminação da cuba a lâmpada foi posicionada voltada para a parede da caixa de isopor e com um “filtro” de luz que funcionasse como difusor de luz, para evitar que alguma regiões da cuba fossem preferencialmente iluminadas.

O “filtro” que apresentou melhores resultados foi o construído com duas folhas de papel vegetal superpostas, presas em suportes de madeira e que isolavam completamente a cuba da lâmpada. A câmera se localizava a uma distância de 4 m da cuba, para que se evitassem distorções na imagem. O experimento realizado nessas condições apresentava o inconveniente de impedir que se realizassem outras atividades nessa sala durante a execução do mesmo. Uma alternativa que proporcionou bons resultados para isolar o sistema da iluminação ambiente, foi o uso de um tubo de PVC de 4 m de comprimento e 40 cm de diâmetro, colocado entre a câmera e a cuba onde ocorre a difusão do CO_2 e recoberto com plástico preto. Com esse aparato conseguiu-se realizar as filmagens dentro do laboratório, mesmo durante o dia e com as luzes acesas (figura 6).

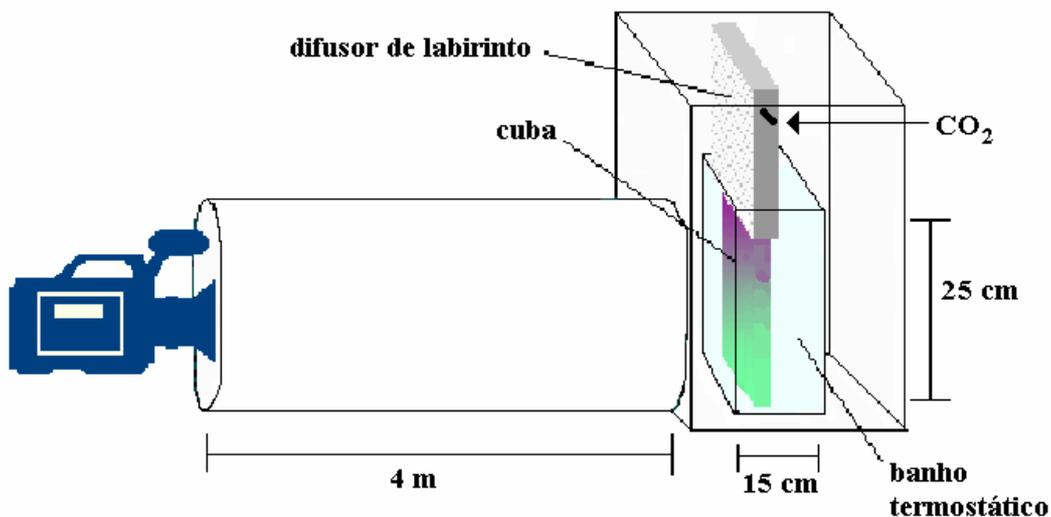


Figura 6: aparato para registrar difusão de CO_2 na solução líquida

3.2.5 Condições experimentais

As variáveis estudadas nesse trabalho foram a temperatura e o efeito da salinidade das soluções na difusão do CO₂. Foram escolhidos 4 valores de salinidade e dois de temperatura, conforme Tabela 1. A salinidade 35 g/kg é a salinidade média dos oceanos, em pontos distantes do litoral. Todas as soluções foram preparadas com os sais nas seguintes proporções:

84% de NaCl

16% de MgSO₄

Tal proporção é a que mais se aproxima das concentrações de íons na água do mar, com salinidade 35 g/kg ⁽⁶²⁾. Os sais foram colocados em estufa de um dia para o outro para secagem e guardados em dessecador.

Todos os experimentos foram realizados à pressão ambiente e pelo menos em duplicata.

Tabela 1: Temperatura e salinidade das soluções aquosas usadas nos experimentos.

Temperatura /(°C)	Salinidade /(g/kg)	Número de Ensaio
25	0	2
25	10	2
25	35	2
25	65	3
40	0	2
40	35	4
40	65	2

3.2.6 Monitoramento da difusão de CO₂

À cuba devidamente lavada adicionava-se 1000 mL da solução de indicadores em água deionizada ou em solução com salinidades citadas no ítem anterior. Transferiu-se a cuba para o banho para a termostatização. Para se deaerar a solução utilizou-se argônio, que foi borbulhado por 20 minutos no fundo

da solução. Esse tempo foi o escolhido por ser suficiente para que o pH das soluções chegasse próximo a 7.

Quando a solução da cuba estava devidamente termostaticada, colocava-se o difusor de labirinto sobre a cuba, ligava-se a iluminação, cobria-se todo o sistema com o filme plástico preto, inclusive a caixa de isopor. Abria-se a válvula do cilindro de CO₂ e após cerca de 30 segundos, iniciava-se a gravação do experimento em fita VHS. A vazão do gás era mantida constante durante todo o experimento.

A gravação durava até que toda a solução de indicadores mudasse a cor de verde para violeta, o que dependia de 20 minutos a 2 horas, dependendo da temperatura e salinidade.

Ao terminar a gravação, a solução era deaerada novamente, com o mesmo procedimento e se refazia o experimento. A solução era então novamente deaerada e preparada para o experimento de calibração cor x pH.

3.2.7 Coleta de dados de Calibração

Após o término do experimento de difusão e da desgaseificação de cada uma das soluções de indicadores, borbulhava-se CO₂ gasoso na solução por cerca de 30 segundos, com o auxílio de um pipeta Pasteur. A solução era agitada até completa homogeneização da cor. Recolhia-se uma amostra da solução para a medida do pH em um pHmetro e ao mesmo tempo, registrava-se a imagem correspondente àquele pH. Borbulhava-se mais CO₂ e repetia-se o procedimento de filmagem e medida de pH. Repetia-se todo o procedimento por mais 5 ou 6 vezes e com isso obtinha-se um conjunto de cores com os respectivos pH's

3.3 Digitalização das imagens

As imagens foram digitalizadas utilizando-se uma placa Hauppauge Win-TV e os softwares Snapshot, Timelapse13 e WinTV2000 (todos da Hauppauge Computer Works, Inc.). As imagens foram capturadas como frames isolados, com intervalos de 30 segundos entre uma e outra no formato JPG. Para a digitalização

das imagens existe um atraso de cerca de 20s para se iniciar o processo. No total foram obtidas cerca de 1000 imagens.

Foram feitas várias tentativas para se encontrar um programa que possibilitasse o cálculo de pH por cada pixel, a partir dos dados de calibração, além dos cálculos dos parâmetros de difusão para todas as imagens. Não foi possível encontrar nenhum programa pronto que satisfizesse essas necessidades. Uma alternativa encontrada foi a utilização do software OpenDx da IBM, que permite a construção de subrotinas para o tratamento de imagens. Esse programa, porém, mostrou-se extremamente complexo além de demandar muito tempo para que pudesse ser usado a contento. Os outros programas pesquisados não apresentavam recursos suficientes para o que se pretendia.

Frente a tais dificuldades, decidiu-se utilizar o *toolbox* de tratamento de imagens do software MatLab. As imagens foram tratadas por subrotinas desenvolvidas pelo doutorando desse instituto Cristiano Gomes de Faria ou em colaboração com ele, especificamente para esse trabalho.

A primeira subrotina criada seleciona a região de interesse de cada uma das imagens automaticamente, já que, em cada frame, além da cuba onde ocorreu a difusão, existem outros objetos. Em seguida foi utilizada uma outra subrotina que realiza a calibração de cada um dos experimentos.

3.3.1 Calibração

Para se relacionar a cor de cada pixel com o pH, foi utilizada calibração multivariada pelo método de Mínimos Quadrados Parciais (PLS), que apresentou melhores resultados que a Regressão por Componentes Principais (PCR) e Regressão Linear Múltipla (MLR).^(63, 64)

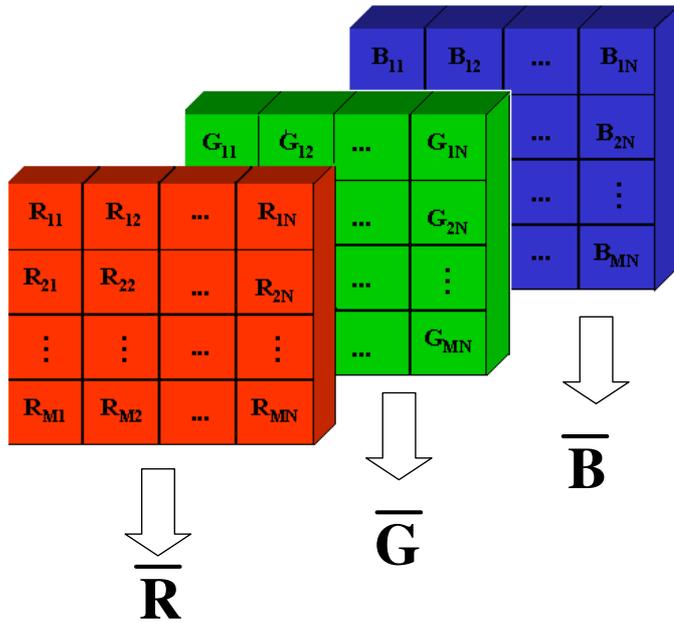
Inicialmente para cada imagem da calibração que havia sido digitalizada foi calculado o valor médio das intensidades de cores no sistema RGB, ou seja, para cada valor de pH existia um valor médio de vermelho, de verde e de azul (figura 7).

Com os valores médios de R, G e B e os respectivos valores de pH para cada imagem da calibração, de cada um dos experimentos, foi obtido o conjunto de calibração e calculados os parâmetros para se construir o modelo PLS e, a

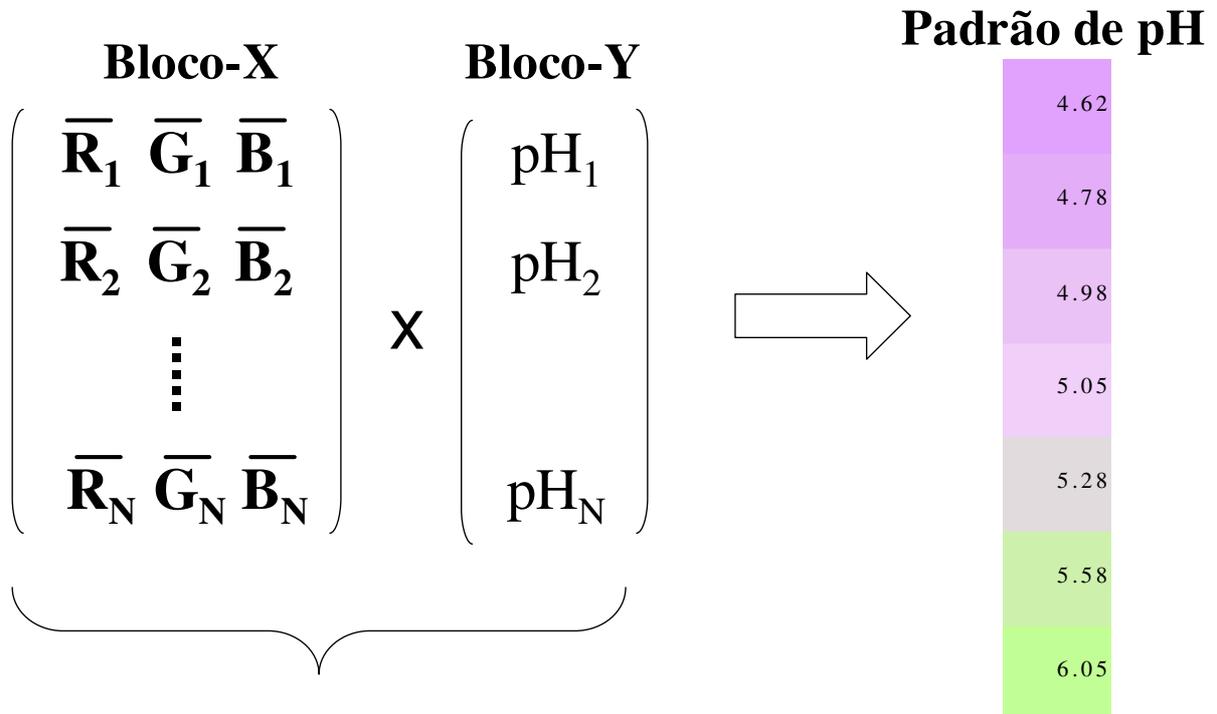
partir daí, se relacionar a cor de cada pixel de todas as imagens digitalizadas com o respectivo pH.

Foram construídos gráficos de pH x altura x largura da cuba e de curvas de contorno de isopH.

A próxima etapa consistiu em desenvolver uma subrotina para calcular os semivariogramas das imagens nas direções horizontal, vertical e, a partir daí, calcular a dimensão fractal de cada quadro.



Conjunto de Calibração



Construção do modelo PLS

Figura 7: Esquema da calibração multivariada (PLS) para relação cor x pH

3.4 -Fluxo de gases causadores de efeito estufa em *wetlands*

Esse trabalho foi realizado no Biogeochemistry Laboratory, School of Biological Sciences, University of North Wales – Bangor – UK, sob a coordenação do Dr. Chris Freeman e foi financiado pelo Programa Alpha de intercâmbio de pós-graduandos.

As amostras de pântanos foram coletadas em Cerrig yr Wyn, região central do País de Gales, com o cuidado para que se mantivessem inalteradas as características físico-químicas e biológicas e mantidas em aparato próprio para estudo de biogeoquímica do solo descritos na referência 65. (figura 8) ⁽⁶⁵⁾

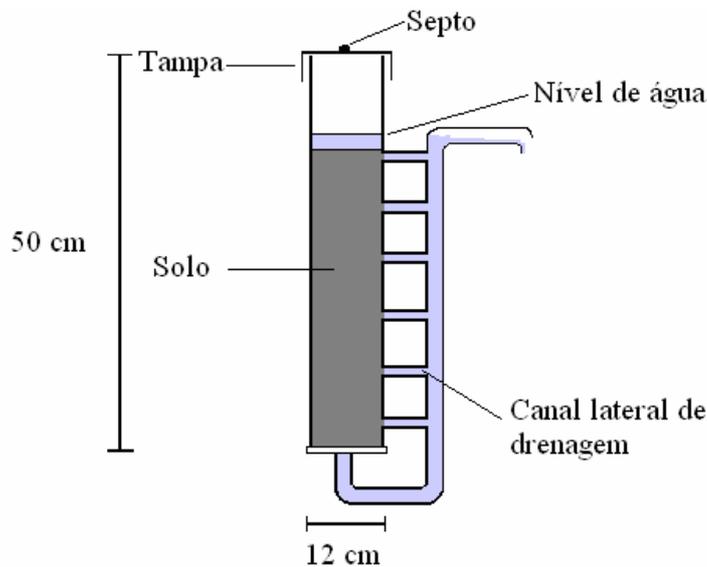


Figura 8: Sistema de estudo de amostras de solos.

As amostras foram transferidas para esse sistema e mantidas em estufas (5 amostras por estufa) no Centre of Ecology and Hydrology - Bangor Research Unit (figura 9). Nas estufas, a concentração atmosférica de CO₂ e a temperatura foram usadas em dois níveis, de acordo com tabela 2:



Figura 9: Estufas do Centre of Ecology and Hydrology

Tabela 2: Condições dos ensaios nas estufas.

Estufa	[CO ₂] atmosférica	Temperatura*	Amostras
1	Ambiente	Ambiente	B, E, F, P, R
2	30% > Ambiente	Ambiente	I, J, L, N, Q
3	Ambiente	3°C > Ambiente	D, G, H, M, T
4	30% > Ambiente	3°C > Ambiente	A, C, K, O, S

* a temperatura ambiente oscilava entre 6 e 13 °C

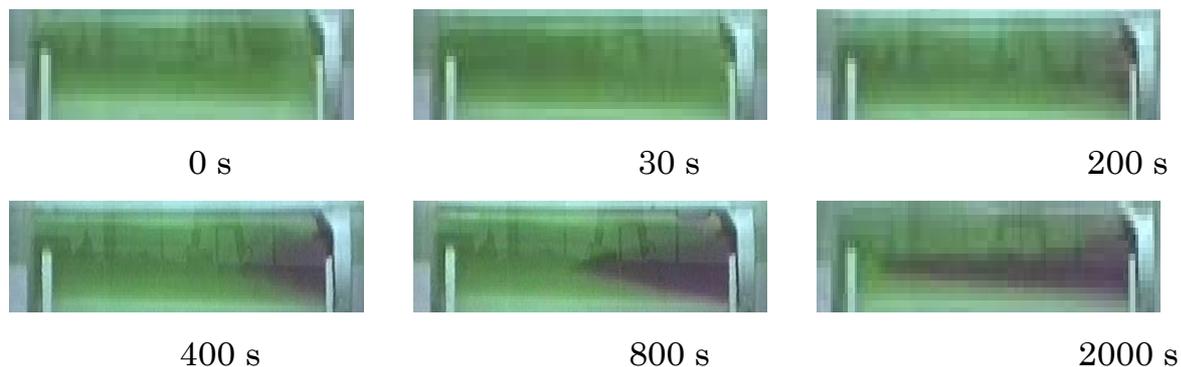
3.4.1 Amostragem e análise ⁽⁶⁵⁾

A cada quinze dias, de cada amostra de solo alíquotas de gás eram recolhidas pelo septo e amostras de água foram recolhidas pelo canal lateral de drenagem.

Para a análise de gases causadores de efeito estufa (CO₂, N₂O e CH₄), recolhia-se inicialmente quatro amostras de ar de cada estufa, com uma seringa de gás, que serviriam como background. Em seguida o aparato contendo a amostra de solo do pântano era fechado por duas horas e recolhia-se uma amostra de gás de cada um dos aparatos, através do septo. A partir da concentração de cada gás, calculava-se o fluxo do mesmo. Esse tempo de duas horas foi escolhido porque era o tempo máximo que os gases podem ficar confinados sem interagir significativamente com as amostras de solo, de acordo com testes anteriores realizados naquele laboratório.

As análises de CO₂, N₂O e CH₄ foram realizadas em um cromatógrafo Ai Cambridge modelo 92 GC.

Da fase aquosa eram recolhidas amostras, através do braço em J para a análise de ânions (NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Cl⁻ e F⁻) e carbono orgânico dissolvido (DOC). A análise dos ânions foi realizada em um cromatógrafo de troca iônica Dionex DX-120 e o DOC em um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu modelo TOC 500.



4 Resultados

4.1 Ensaios Preliminares

Os primeiros ensaios serviram para decidir qual seria o indicador ácido-base escolhido para tornar visível o fluxo de CO_2 na fase aquosa. Com já descrito na parte experimental, foram testados vários indicadores e os que apresentaram melhores resultados foram o verde de bromocresol (faixa de viragem 3,8 - 5,4) e a mistura do indicador vermelho de metila (faixa de viragem 4,2 - 6,2) com o azul de metileno. A mistura de indicadores, além de apresentar uma faixa de viragem mais condizente com o pH de soluções de espécies provenientes da interação CO_2 com água, proporciona uma variação mais nítida de cor, de verde em meio neutro para violeta intenso em meio ácido.

4.1.1 Primeira cuba utilizada

Os experimentos realizados com a cuba da figura 1 da Parte Experimental apresentaram o mesmo padrão de difusão do CO_2 para todos os ensaios. O CO_2 , ao ser borbulhado na solução de indicadores, causou uma região de turbulência que variava de 3 a cerca de 5 cm de diâmetro. Após essa zona turbulenta, a frente de difusão do CO_2 , de coloração violeta, se deslocava em direção à outra extremidade da cuba, ocupando em todo o percurso a metade inferior da solução e apresentando um formato de cunha. Na figura 10 são mostradas fotografias desse ensaio, enquanto que no gráfico 1 é apresentada a relação entre a distância percorrida pela frente mais rápida por tempo para um desses experimentos.

Figura 10: Transporte de CO_2 borbulhado em água com salinidade 0, temperatura

ambiente

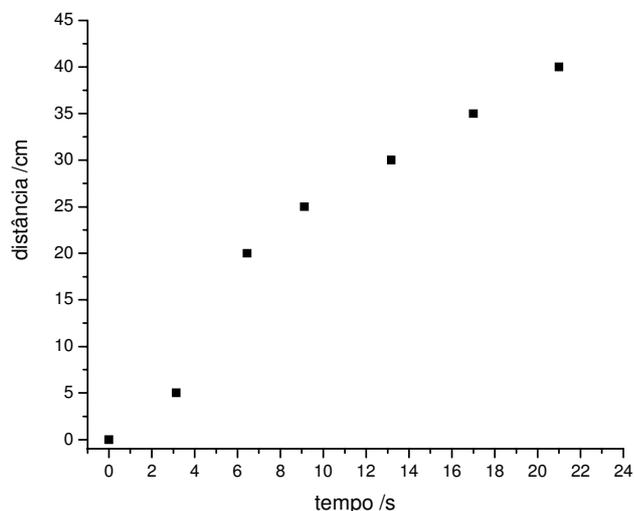


Gráfico 1. Deslocamento da parte mais avançada da frente de coloração violeta, resultante da interação entre água e CO₂ borbulhado em solução dos indicadores vermelho de metila e azul de metileno, na cuba 1

A velocidade máxima aparente da frente de difusão do CO₂ na região de deslocamento linear, acima de 5 s, foi de 1,34 cm s⁻¹.

Nessa cuba o CO₂ devia necessariamente ser borbulhado na solução, o que sempre causava turbulência no meio líquido. Para se eliminar a inevitabilidade da turbulência foi construída um outro modelo de cuba, apresentado na próxima seção.

4.1.2 Cubas cilíndricas

A diferença fundamental entre essas cubas e as anteriores, é que nessas o CO₂ não precisava ser necessariamente borbulhado na solução de indicadores, mas também, pode enriquecer a atmosfera sobre o líquido e assim ser transportado através da interface água-ar.

No primeiro experimento, realizado em duplicata, utilizou-se a cuba de 7,5 cm de diâmetro, com o tubo na posição vertical, solução de indicadores em água destilada e adição de CO₂ na atmosfera somente no início do ensaio. Em todos os

ensaios na posição vertical inicialmente o CO_2 se acumulou na interface por cerca de 3 minutos, o que era perceptível pela coloração violácea que foi se intensificando nesse intervalo de tempo. Após esse “tempo de indução”, subitamente uma pluma se destacava da interface, seguida de outras.

No gráfico 2 é apresentado o resultado para esse ensaio. A inclinação da reta do ajuste linear para os dois experimentos apresentou o mesmo valor: $0,99 \text{ cm s}^{-1}$.

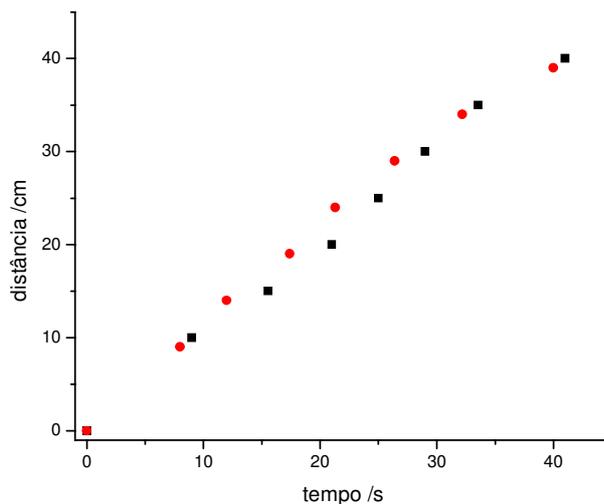


Gráfico 2. Deslocamento da parte mais avançada da frente de coloração violeta, resultante da interação entre água e CO_2 em solução de indicadores, na cuba cilíndrica. CO_2 adicionado à atmosfera sobre a solução de indicadores em água destilada, no início do ensaio, sem agitação intencional. Ensaios realizados na parte da manhã em duplicata.

Esse ensaio foi repetido em outro dia e as velocidades máximas aparentes da frente de difusão do CO_2 não foram constantes durante todo o experimento, apesar da reprodutibilidade das curvas (gráfico 3). Os valores iniciais de velocidade máxima aparente foram $2,15 \text{ cm s}^{-1}$ para a primeira replicata (●) e $2,05 \text{ cm s}^{-1}$ para a segunda (■).

Observa-se uma sensível diferença entre as escalas de tempo dos experimentos representados nos gráficos 2 e 3. No primeiro foram necessários cerca de 40 s para que a frente violeta alcançasse o final da cuba, enquanto no segundo o tempo gasto foi três vezes maior, mostrando a dificuldade de se mensurar e obter reprodutibilidade dos resultados de difusão sem um maior controle das condições experimentais.

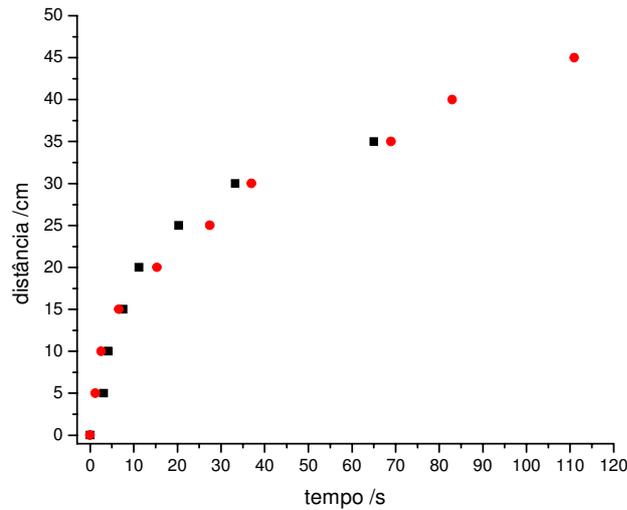


Gráfico 3. Deslocamento da parte mais avançada da frente de coloração violeta, resultante da interação entre água e CO₂ em solução de indicadores, na cuba cilíndrica. CO₂ adicionado à atmosfera sobre a solução de indicadores em água destilada, no início do ensaio, sem agitação intencional. Ensaio realizado na parte da tarde em duplicata.

O ensaio seguinte foi realizado em duplicata, com agitação por barra magnética na parte inferior da cuba, também em posição vertical. O gráfico 4 apresenta os valores de deslocamento por tempo para esse ensaio. A primeira replicata (●) apresentou duas faixas de velocidade máxima aparente da frente de difusão do CO₂ constantes, a primeira igual a 2,06 cm s⁻¹, e a segunda, mais próxima do fim do tudo e, portanto, da agitação, 8,84 cm s⁻¹. A segunda replicata (■) apresentou três faixas diferentes de velocidade máxima aparente da frente de difusão com os seguintes valores da parte superior da cuba até o fundo da solução de indicadores: 1,90 cm s⁻¹, 5,20 cm s⁻¹ e 9,89 cm s⁻¹.

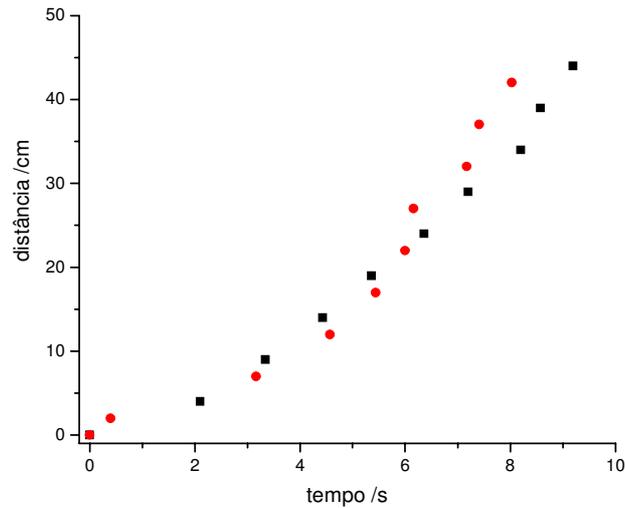


Gráfico 4. Deslocamento da parte mais avançada da frente de coloração violeta, resultante da interação entre água e CO₂ em solução de indicadores, na cuba cilíndrica. CO₂ adicionado à atmosfera sobre a solução de indicadores em água destilada, no início do ensaio, sem agitação intencional. Ensaio realizado em triplicata, com agitação com barra magnética no fundo da cuba.

Estudou-se também a difusão de CO₂, na solução com agitação mecânica, por meio de um agitador com hélices, próxima à interface água-ar (gráfico 5). O ensaio foi realizado em triplicata.

Os valores calculados para a velocidade máxima aparente da frente de difusão do CO₂, nos ensaios preliminares estão na mesma ordem de grandeza dos resultados da literatura para a difusão de CO₂ em água.

Como foi observado a presença de uma pequena turbulência nos experimentos, causada por um banho termostático localizado numa bancada próxima, decidiu-se realizar o experimento num local isento de vibrações. Os ensaios realizados nessas condições apresentaram resultados completamente caóticos e irreprodutíveis. O resultado de um desses ensaios está apresentado no gráfico 6. Após o tempo de acúmulo de CO₂ na interface, as plumas se destacaram da interface e percorreram cerca de 10 cm da solução, parando em seqüência. Após alguns instantes, outras plumas se destacaram da interface e iniciaram a descida pelo cilindro. No tempo 24 s a frente de CO₂ estacionou por várias horas. No dia seguinte a solução apresentava-se dividida em quatro regiões

de mesma altura e cores diferentes, variando-se do violeta escuro na parte superior até verde no quarto inferior.

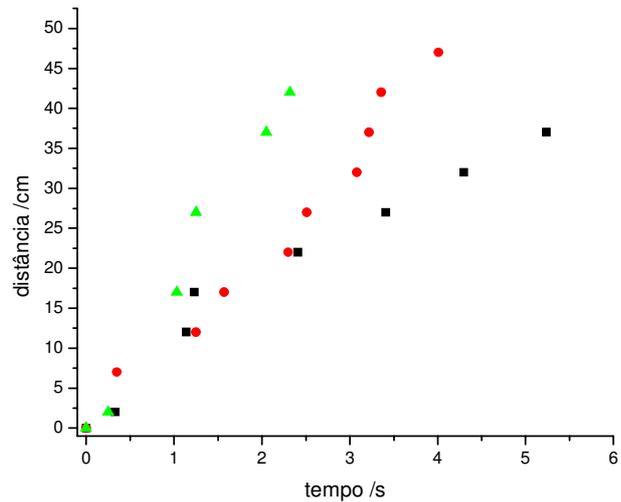


Gráfico 5. Deslocamento da parte mais avançada da frente de coloração violeta, resultante da interação entre água e CO_2 em solução de indicadores, na cuba cilíndrica. CO_2 adicionado à atmosfera sobre a solução de indicadores em água destilada, no início do ensaio, com agitação mecânica com hélices na parte superior da fase líquida. Ensaios em triplicata.

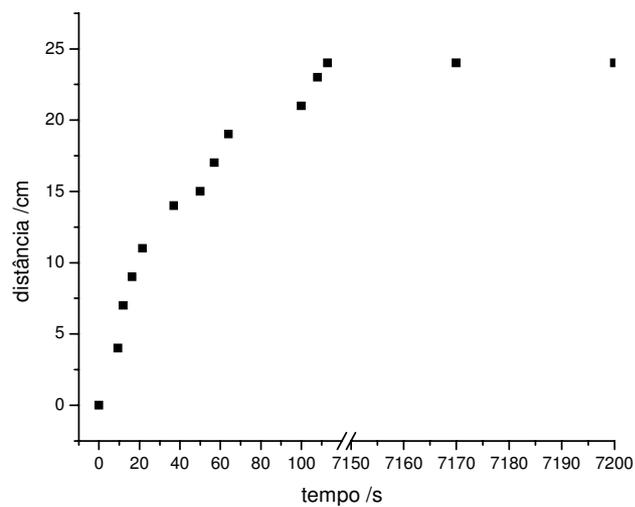


Gráfico 6. Deslocamento da frente de CO₂ em solução de indicadores, na cuba cilíndrica, posição vertical, CO₂ adicionado no início do ensaio, solução de indicadores em água destilada, na ausência total de turbulência.

Repetiu-se esse último experimento, em duplicata, utilizando-se solução dos indicadores em água do mar sintética, com salinidade 35 g/kg. O caráter caótico da difusão foi novamente observado (gráfico 7).

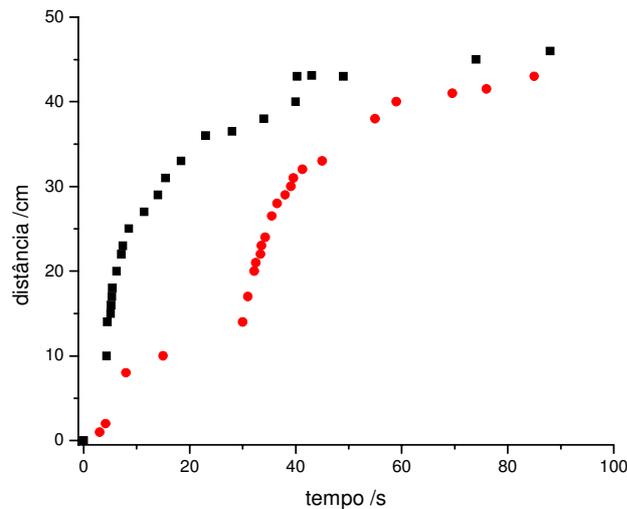


Gráfico 7. Deslocamento da frente de CO₂ em solução de indicadores, na cuba cilíndrica, posição vertical, CO₂ adicionado no início do ensaio, solução de indicadores em água do mar sintética (salinidade 35 g/kg), na ausência total de turbulência.

A medida da velocidade máxima aparente da frente de difusão do CO₂ não se mostrou eficiente como parâmetro de medida da difusão porque o caráter caótico não permitia a reprodutibilidade dos resultados. Quando o ensaio era realizado na presença de alguma turbulência e os dois experimentos de uma determinada duplicata eram realizados em seqüência, a reprodutibilidade era total, as curvas praticamente se superpunham porém, se esse experimento fosse repetido em um instante posterior, no mesmo dia em outro período ou em outro dia, os resultados eram completamente diferentes dos resultados anteriores. Além disso, era difícil controlar a temperatura nesse sistema.

4.2 Ensaios definitivos

Para contornar esses problemas decidiu-se filmar a difusão do CO_2 , utilizando uma cuba quadrada com a espessura bem menor que as demais dimensões (25 x 25 x 2,5 cm), com o objetivo de facilitar os cálculos, reduzindo-se uma dimensão. Tal cuba ficava num banho termostático e a difusão foi registrada com o auxílio de uma câmera VHS. Os ensaios foram realizados na cuba retangular com temperatura controlada e pressão de CO_2 igual à pressão ambiente. A outra variável estudada, além da temperatura, foi a salinidade da água.

Os primeiros ensaios com essa montagem apresentaram problemas de iluminação, solucionados com a utilização de uma lâmpada fluorescente de baixa potência, iluminando a parte posterior da caixa de isopor onde ficava a cuba e com a colocação de um filtro de luz, construído com papel vegetal, entre a lâmpada e a cuba para homogeneizar a distribuição da luz.

Digitalizaram-se as imagens obtidas e o prof. Dr. Pedro Vasquez, deste instituto, ao fazer um tratamento matemático-computacional dos padrões de difusão de CO_2 , verificou que o gás se difundia sempre pelo lado esquerdo da cuba, o que indicava que não estaria ocorrendo uma distribuição uniforme do CO_2 por sobre a superfície líquida. Desenvolveu-se então o difusor de labirinto, que eliminou esse problema, como pode ser verificado pela diferença entre as imagens de antes e depois de se instalar o difusor.

As fitas foram digitalizadas no formato de frames JPG gravados a cada 30 s, resultando em cerca de 1200 imagens. Preferiu-se esse formato ao invés de filme para se economizar espaço no computador, porque a diferença da quantidade de memória nos dois casos é significativa.

Cada imagem digitalizada apresentava além da cuba as regiões circunvizinhas a ela, como por exemplo pedaços do banho termostático, da caixa de isopor, do tubo de pvc, etc. Em vista disso, foi feito um programa de computador, utilizando-se o software MatLab, que cortava em todas as imagens a região de interesse (a cuba propriamente), de acordo com dimensões escolhidas previamente.

4.2.1 Normalização de imagens

Para eliminar efeitos de *background* e possíveis diferenças de coloração acarretadas por pequenas diferenças na concentrações dos indicadores na preparação dos padrões e na obtenção das imagens dos experimentos, os vetores linha do bloco-X da calibração e os vetores ($\mathbf{x}_i = [R_i, G_i, B_i]$) contendo as componentes das cores dos pixels das imagens trabalhadas foram normalizados, utilizando uma sub rotina desenvolvida pelo doutorando deste instituto Cristiano Gomes de Faria, segundo a expressão:

$$\mathbf{x}_{i, Norm.} = \left[\frac{R_i}{\|\mathbf{x}_i\|}, \frac{G_i}{\|\mathbf{x}_i\|}, \frac{B_i}{\|\mathbf{x}_i\|} \right]$$

sendo $\mathbf{x}_{i, Norm.}$ o vetor normalizado e $\|\mathbf{x}_i\|$ a norma do vetor \mathbf{x}_i calculada por:

$$\|\mathbf{x}_i\| = \sqrt{R_i^2 + G_i^2 + B_i^2}$$

Esta transformação nos dados não altera a cor em si, pois não altera a direção do vetor \mathbf{x}_i definido no espaço RGB que representa um pixel da imagem, mas iguala as diferentes tonalidades que uma cor pode apresentar (fig. 11), isto faz com que o pH dependa apenas da orientação do vetor no espaço e não de sua magnitude que estaria ligada com a intensidade da luminosidade de fundo. A normalização diminuiu significativamente os erros na validação do método.

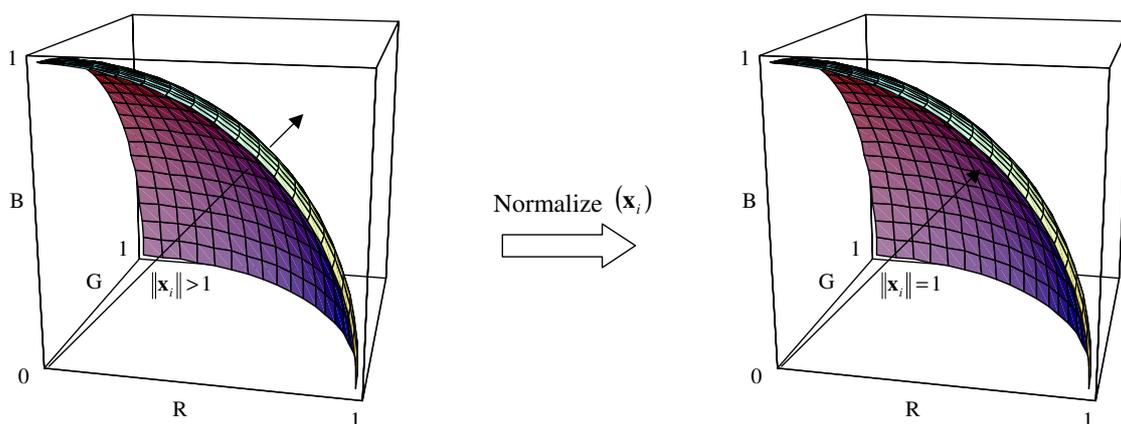


Figura 11: Representação de um pixel como um vetor no espaço RGB e a representação geométrica da normalização do vetor, a superfície mostrada representa os pontos de uma semi-esfera de raio unitário.

Os melhores modelos de regressão foram obtidos com os dados centrados na média, este pré-processamento é feito subtraindo dos valores das colunas dos blocos X e Y seus respectivos valores médios segundo as expressões:

$$\bar{x}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_{ij}$$

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j$$

(Bloco-X)

$$\bar{y} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_i$$

$$y_{i(cm)} = y_i - \bar{y}$$

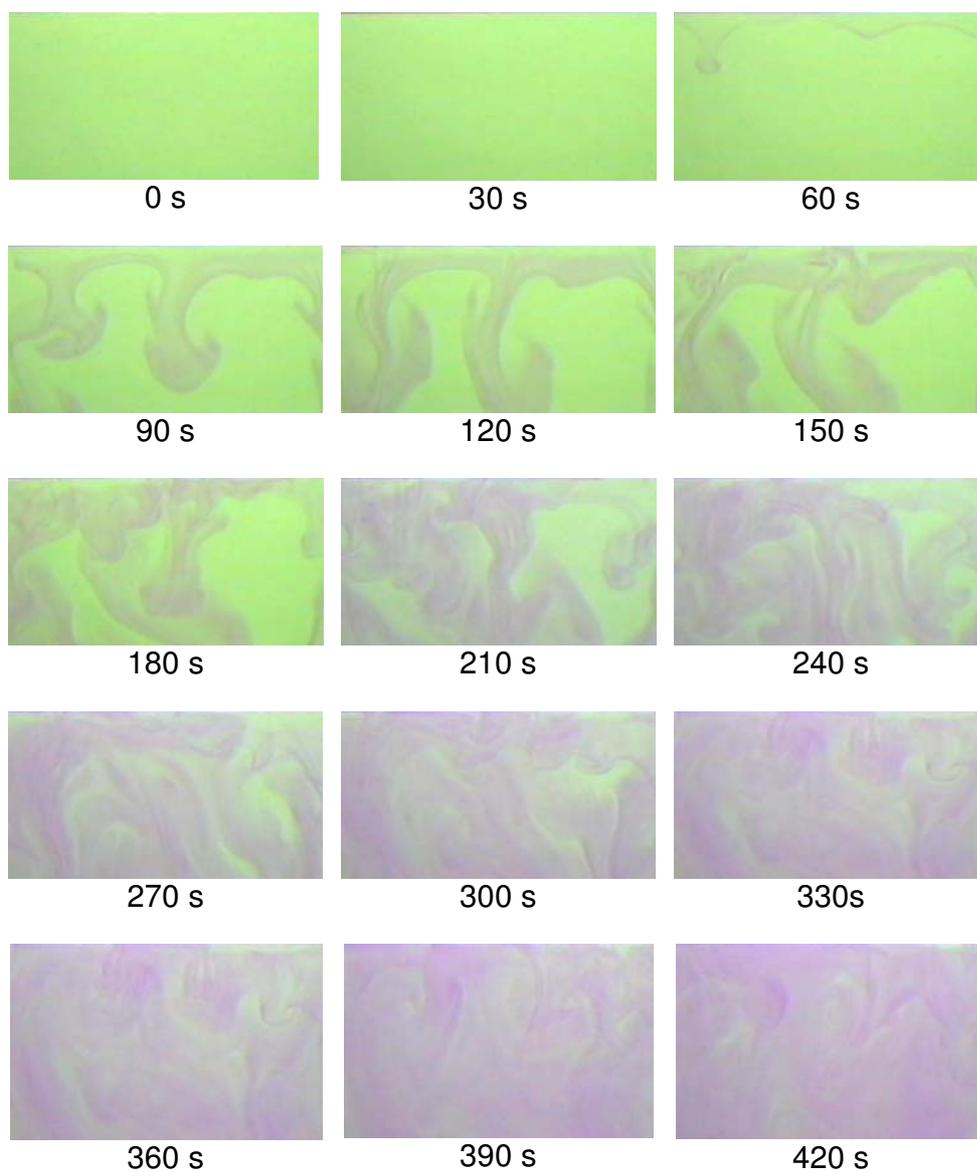
(Bloco-Y)

Quando se testou os modelos de calibração de cada ensaio, calculando-se o pH dos padrões de calibração dos outros ensaios, os valores de erro do cálculo de pH foram muito pequenos para todas as técnicas quimiométricas testadas. PLS, RLM e PCR se mostraram eficientes para os cálculos de pH em função da cor, a partir das imagens registradas das calibrações, porém a PCR apresentou menores valores de erro e por isso foi a técnica escolhida para os cálculos.

4.2.2 Temperatura 25°C e salinidades 0, 10 e 35 g/kg.

O primeiro ensaio realizado com a montagem descrita na figura 1 foi com temperatura de 25° C e salinidade 0. Todos os ensaios realizados à essa

temperatura, com exceção da salinidade 60 g/kg, apresentaram o mesmo padrão de difusão. A seqüência de imagens apresentada nas figuras 12a, 12b, e 12c, apresentam as imagens digitalizadas da difusão de CO₂ em solução de salinidade 0 g/kg e temperatura 25° C.



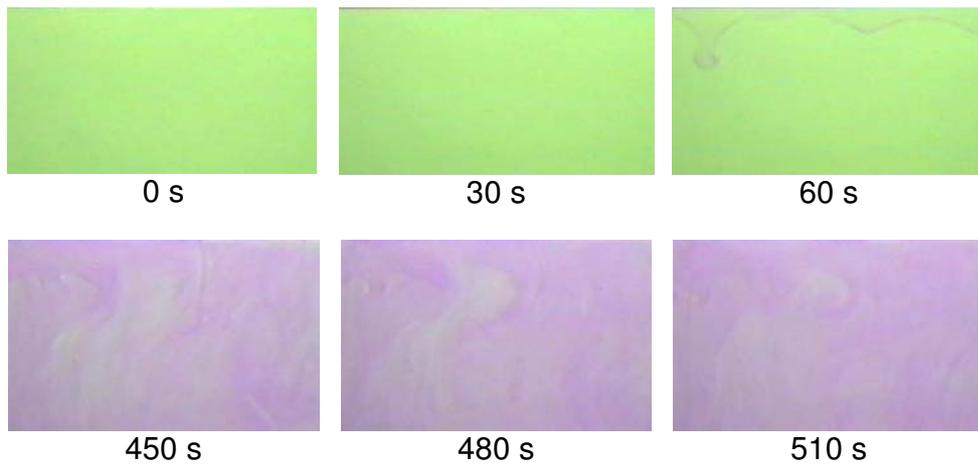
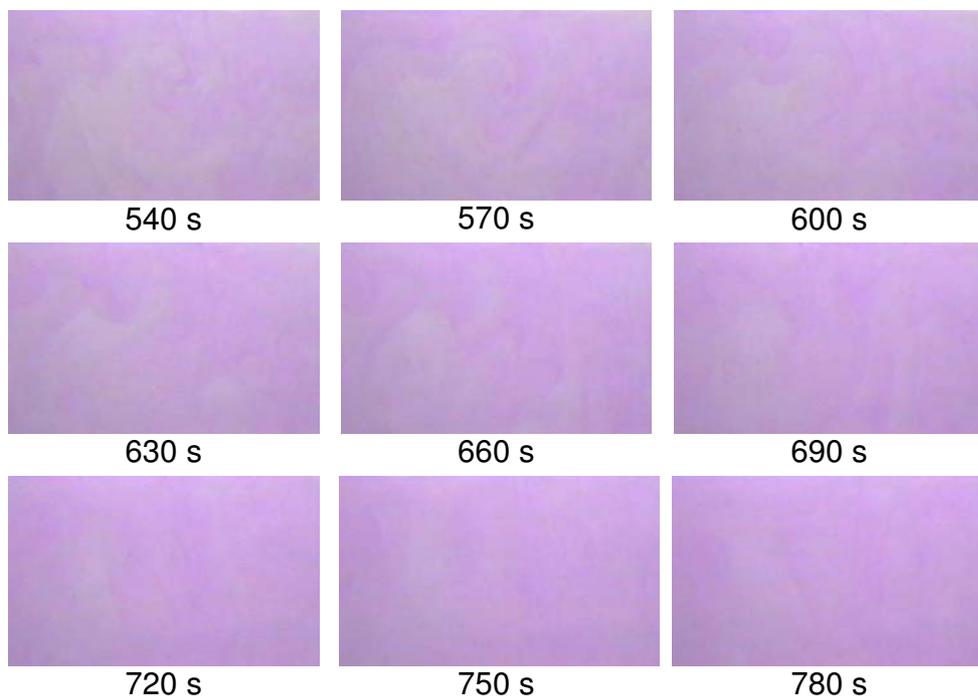


Figura 12a: Imagens digitalizadas da difusão da frente aparente de CO₂ em solução de vermelho de metila com o azul de metileno, salinidade 0 g/kg, temperatura 25^o C, pressão ambiente, utilizando-se cuba retangular com atmosfera rica em CO₂, no intervalo de 0 a 510 s. O intervalo entre cada frame digitalizado foi de 30 s.



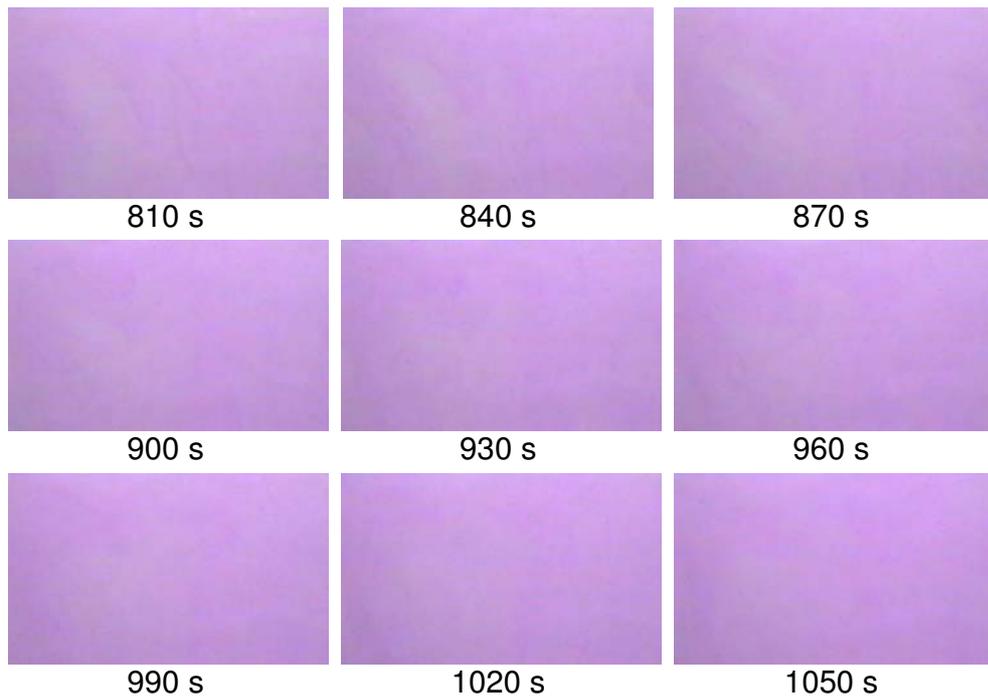
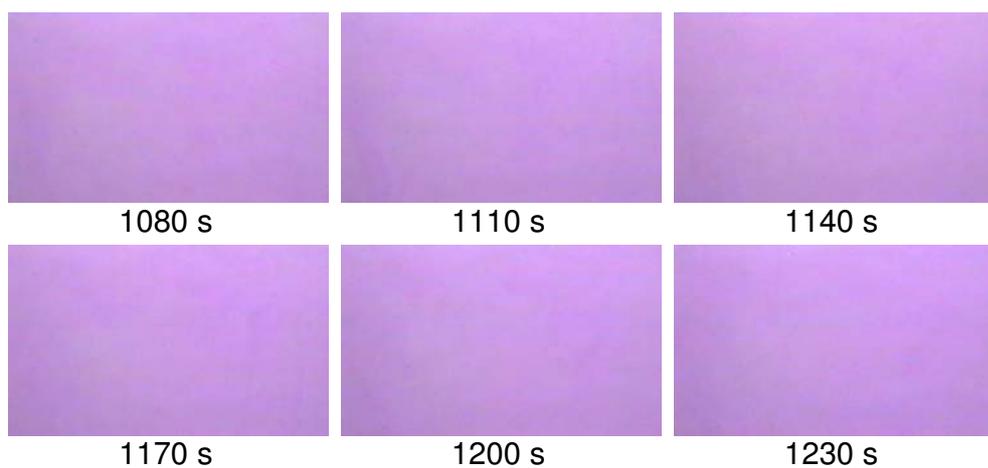


Figura 12b: Imagens digitalizadas da difusão da frente aparente de CO_2 em solução de vermelho de metila com o azul de metileno, salinidade 0 g/kg, temperatura 25°C , pressão ambiente, utilizando-se cuba retangular com atmosfera rica em CO_2 no intervalo de 540 a 1050 s. O intervalo entre cada frame digitalizado foi de 30 s.



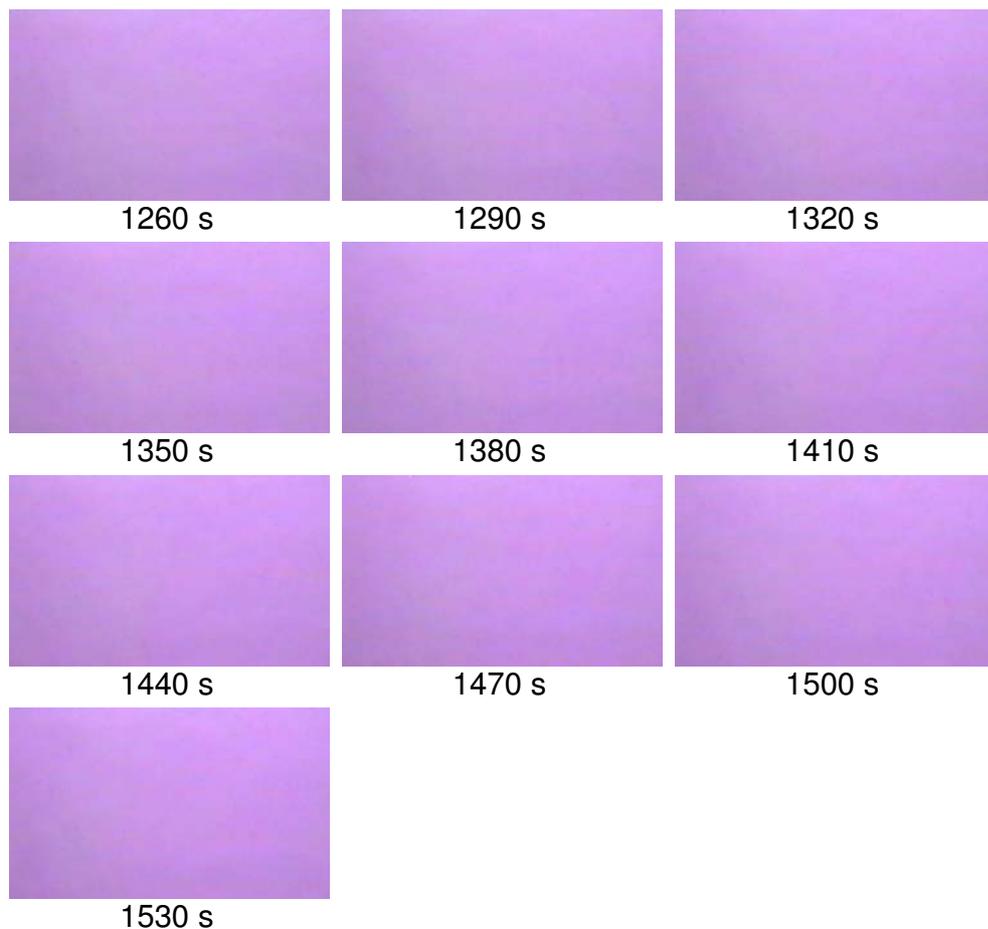


Figura 12c: Imagens digitalizadas da difusão da frente aparente de CO_2 em solução de vermelho de metila com o azul de metileno, salinidade 0 g/kg, temperatura 25°C , pressão ambiente, utilizando-se cuba retangular com atmosfera rica em CO_2 no intervalo de 1080 a 1530 s. O intervalo entre cada frame digitalizado foi de 30 s.

No tempo 0 s a solução encontrava-se completamente verde e homogênea. Entre 0 s e pouco mais de 30 s iniciou-se a formação de uma tênue faixa de coloração violeta, bem na interface água-ar sem que ocorresse a difusão propriamente dita. A existência desse “tempo de indução” antes de se iniciar a difusão, foi observada em todos os experimentos.

A 60 s o CO_2 já havia iniciado a difusão pela solução com pelo menos três frentes preferenciais, uma que se desprendeu mais rapidamente da interface no lado esquerdo da cuba, outra mais a direita na região central e a última na extrema direita em contato com a parede da cuba.

No tempo igual a 120 s as frentes estavam se expandindo rapidamente, com formato similar a plumas, mantendo a proporção de tamanho entre elas. Esse comportamento continua em 150 s, quando a maior das frentes, à esquerda, chega ao fundo da cuba. Percebe-se também, em 150 s, que essa frente começa a se mesclar com uma frente pequena imediatamente ao seu lado.

Em 180 s as três primeiras frentes já haviam alcançado o fundo e iniciavam uma difusão a partir do mesmo, enquanto ao mesmo tempo, outras se desprendiam da interface água-ar e dava-se início à superposição de frentes. É importante frisar que em todos os ensaios a difusão não se dava de maneira contínua, isto é, no espaço entre uma frente violeta e a interface água-ar, sempre existiam regiões de coloração violeta menos intensa ou mesmo de cor verde.

O processo de formação de novas frentes e de difusão a partir do fundo da cuba se intensifica a partir de 210 s. Nesse ponto, observa-se que uma frente localizada entre o centro e a direita da cuba, que havia se tornado proeminente em 180 s, difunde-se rapidamente e logo encontra outras frentes.

Em 240 s, a maior parte da região a esquerda da solução já se encontrava violeta. Todas as frentes continuavam a se difundir com formato similar a plumas e a se misturar.

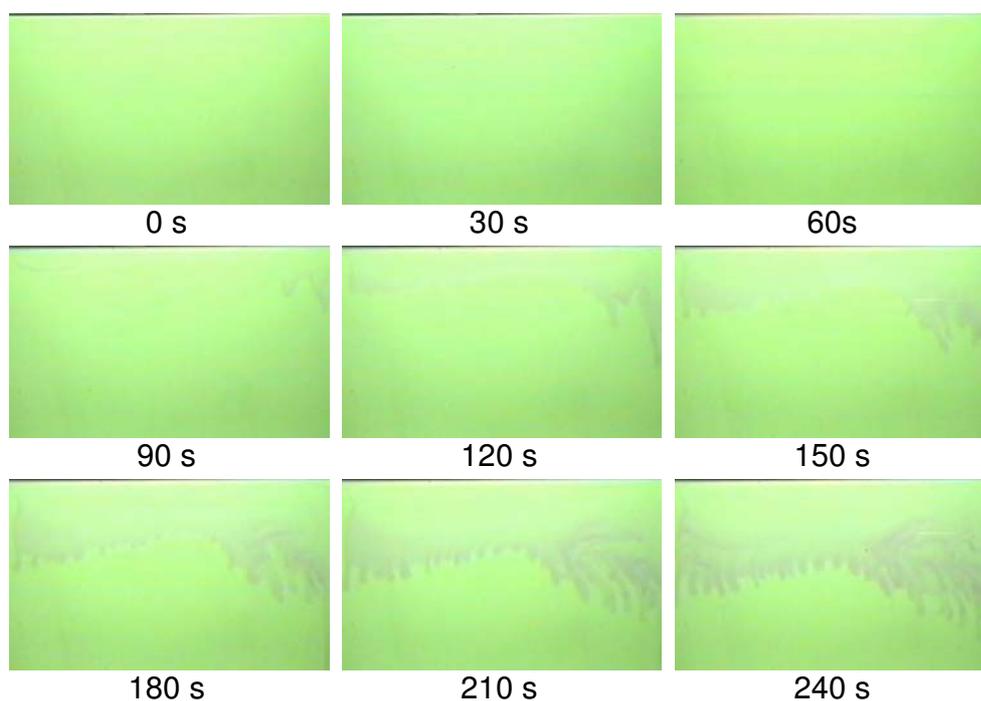
No tempo 270 s encontram-se pontos de coloração violeta em todas as regiões da cuba. Observa-se também, que existem diferentes tonalidades de violeta e verde, como era de se esperar pela variação da concentração de CO₂. Ainda se observam novas frentes se deslocando a partir da interface.

As várias frentes, em 300 s, já se encontram completamente entrelaçadas e a maior parte da solução estava violeta. A partir daí cada vez mais diminuía a área de coloração verde e os tons de violeta se tornavam mais escuros.

Em 930 s percebem-se os últimos pontos de coloração verde. Desse ponto até o final a coloração da solução vai se intensificando e ficando cada vez mais homogênea, até última imagem digitalizada, que é a de 1530 s.

4.2.3 Temperatura 25°C e salinidade 65g/kg e temperatura 40°C e salinidades 0, 35 e 65 g/kg.

Todos os ensaios realizados a 40°C e o ensaio realizado a 25°C com salinidade 65g/kg, apresentaram um padrão similar de difusão de CO₂. A frente de difusão de apresentava-se como uma cortina que estivesse se descerrando ao invés do padrão de pluma que se observava nos demais casos. As imagens apresentadas na figura 13a a 13f, mostram as imagens digitalizadas da difusão de CO₂ em solução de salinidade 65 g/kg e temperatura 25° C.



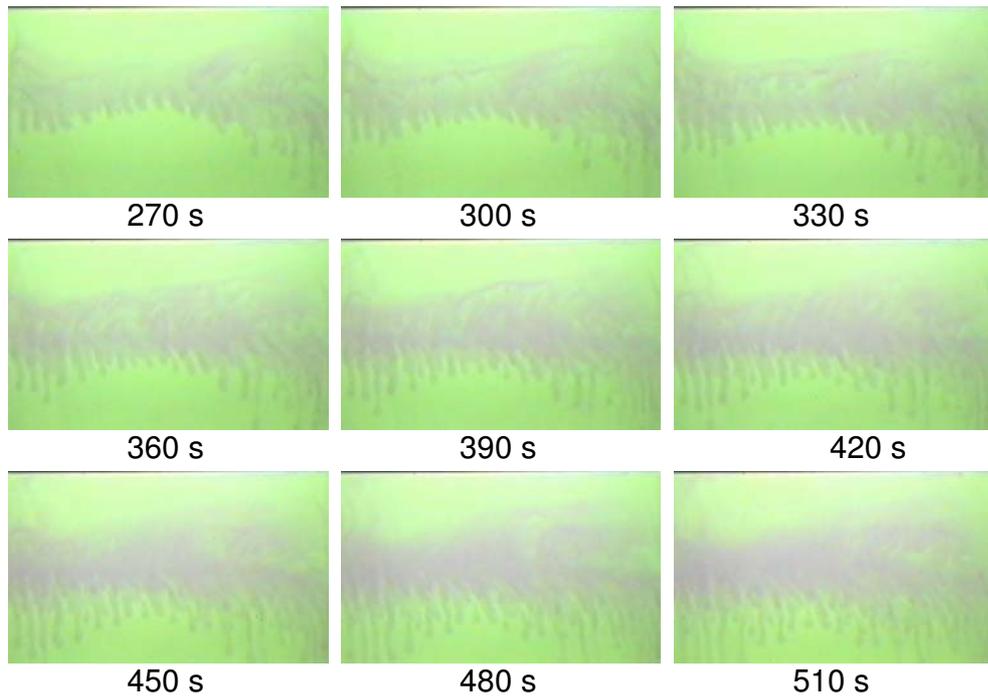
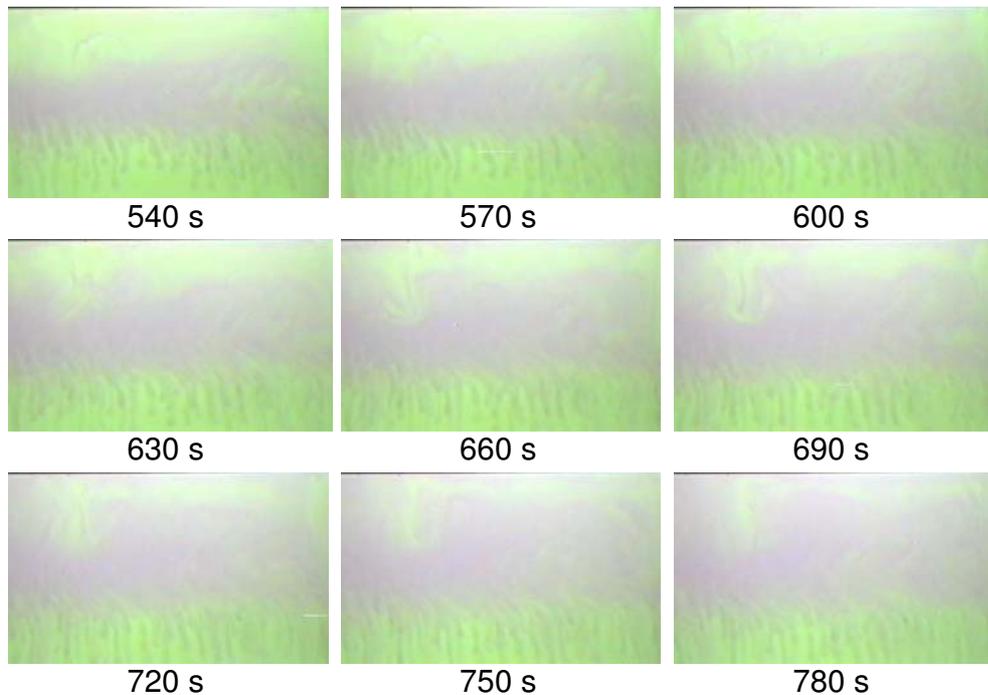


Figura 13a: Imagens digitalizadas da difusão da frente aparente de CO_2 em solução de vermelho de metila com o azul de metileno, salinidade 60 g/kg, temperatura 25°C, pressão ambiente, utilizando-se cuba retangular com atmosfera rica em CO_2 no intervalo de 0 a 510 s. O intervalo entre cada frame digitalizado foi de 30 s.



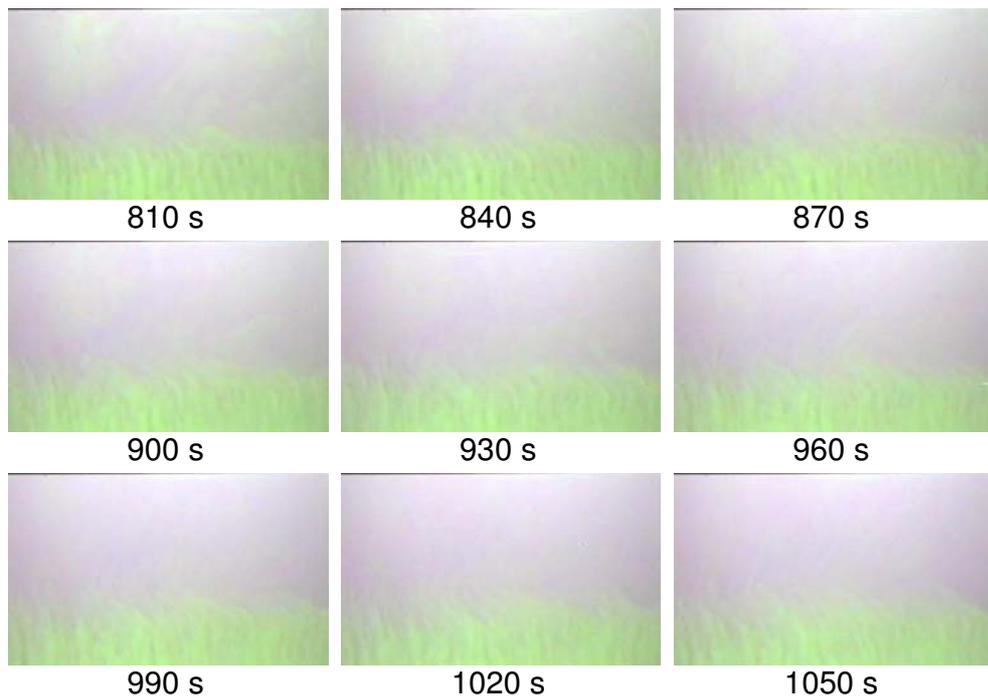
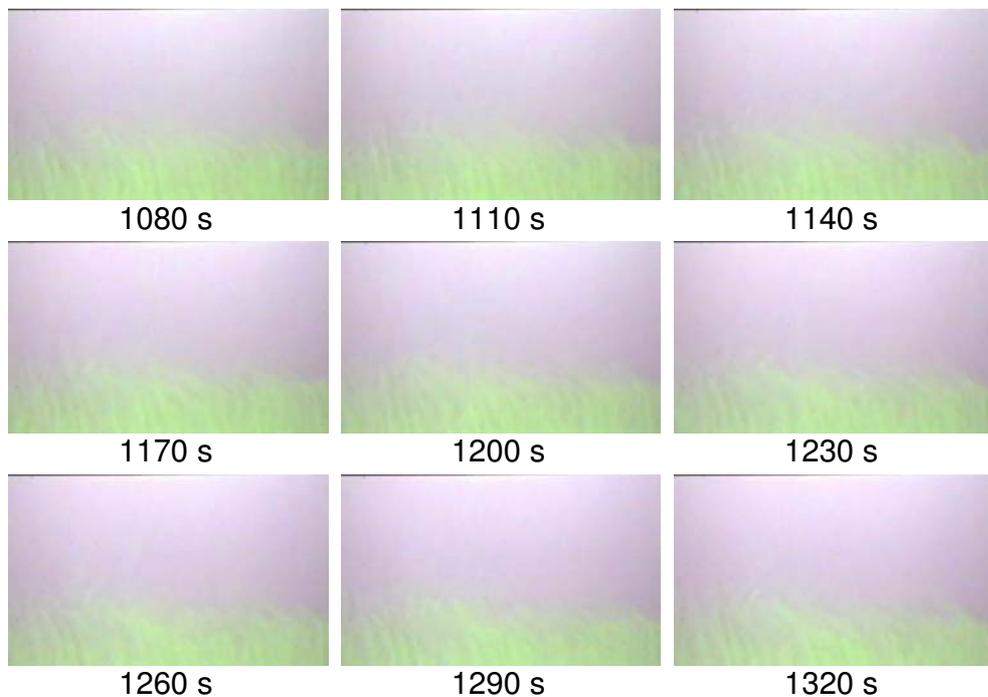


Figura 13b: Imagens digitalizadas da difusão da frente aparente de CO_2 em solução de vermelho de metila com o azul de metileno, salinidade 60 g/kg, temperatura 25°C, pressão ambiente, utilizando-se cuba retangular com atmosfera rica em CO_2 no intervalo de 540 a 1050 s. O intervalo entre cada frame digitalizado foi de 30 s.



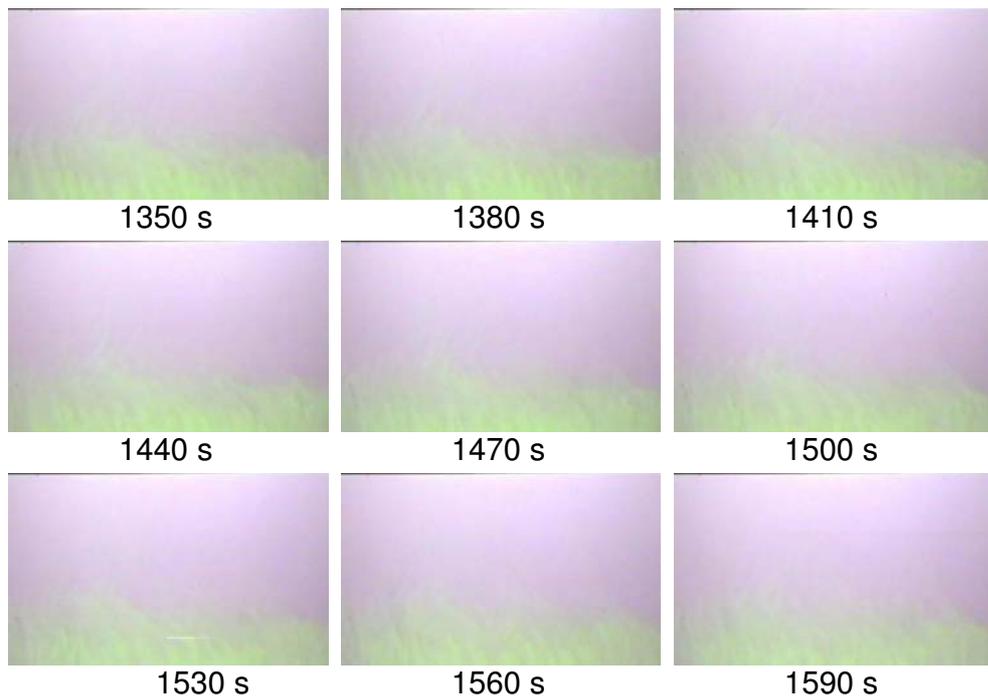
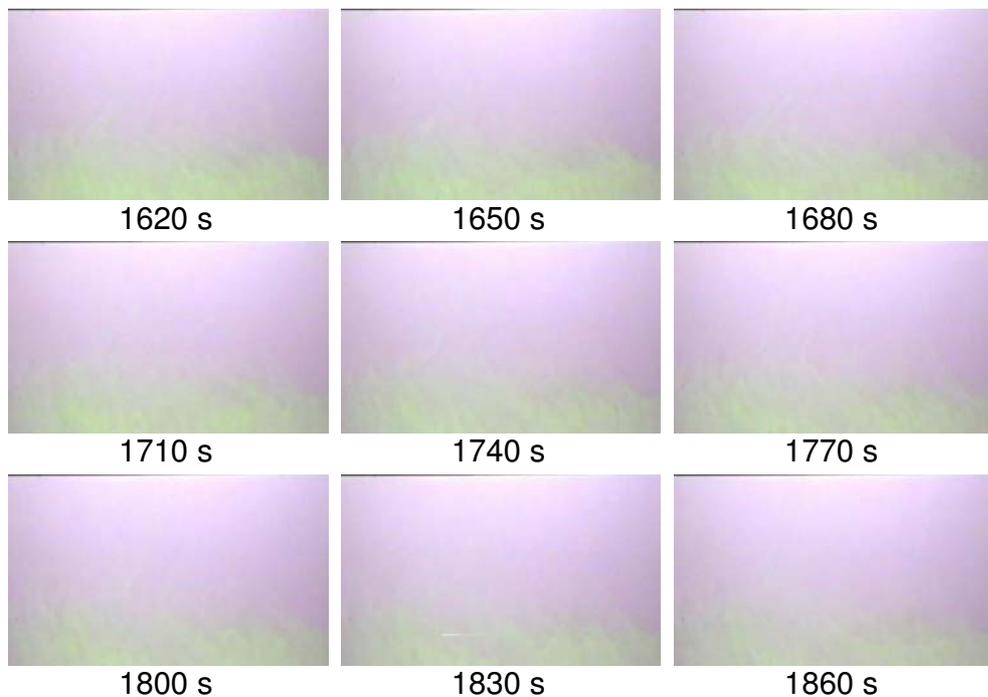


Figura 13c: Imagens digitalizadas da difusão da frente aparente de CO_2 em solução de vermelho de metila com o azul de metileno, salinidade 60 g/kg, temperatura 25°C , pressão ambiente, utilizando-se cuba retangular com atmosfera rica em CO_2 no intervalo de 1080 a 1590 s. O intervalo entre cada frame digitalizado foi de 30 s.



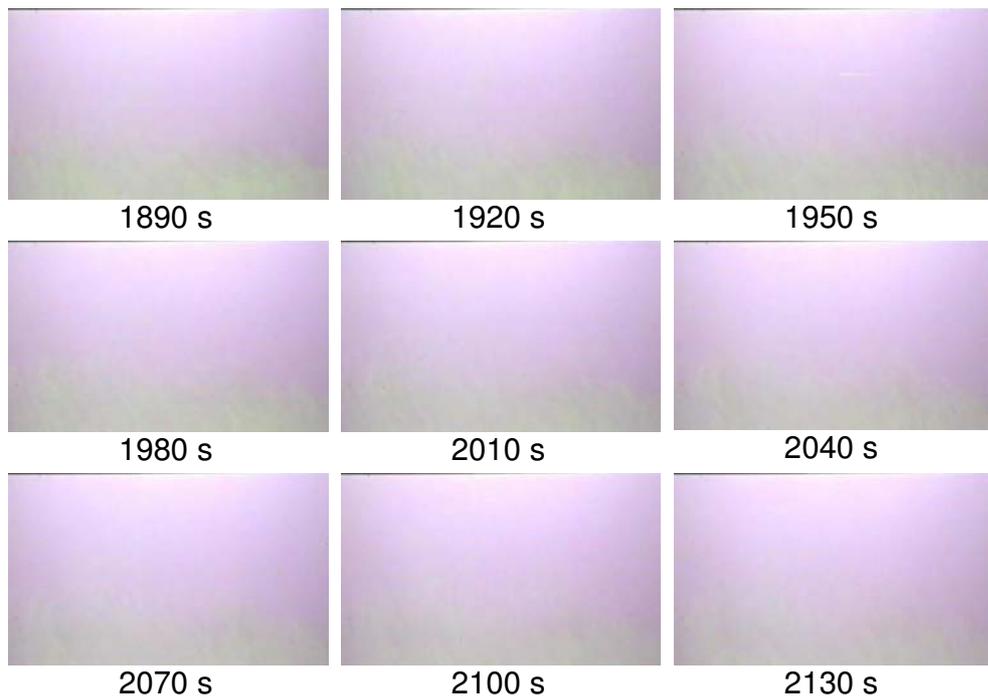


Figura 13d: Imagens digitalizadas da difusão da frente aparente de CO_2 em solução de vermelho de metila com o azul de metileno, salinidade 60 g/kg, temperatura 25°C , pressão ambiente, utilizando-se cuba retangular com atmosfera rica em CO_2 no intervalo de 1620 a 2130 s. O intervalo entre cada frame digitalizado foi de 30 s.





Figura 13e: Imagens digitalizadas da difusão da frente aparente de CO_2 em solução de vermelho de metila com o azul de metileno, salinidade 60 g/kg, temperatura 25°C , pressão ambiente, utilizando-se cuba retangular com atmosfera rica em CO_2 no intervalo de 2160 a 2670 s. O intervalo entre cada frame digitalizado foi de 30 s.

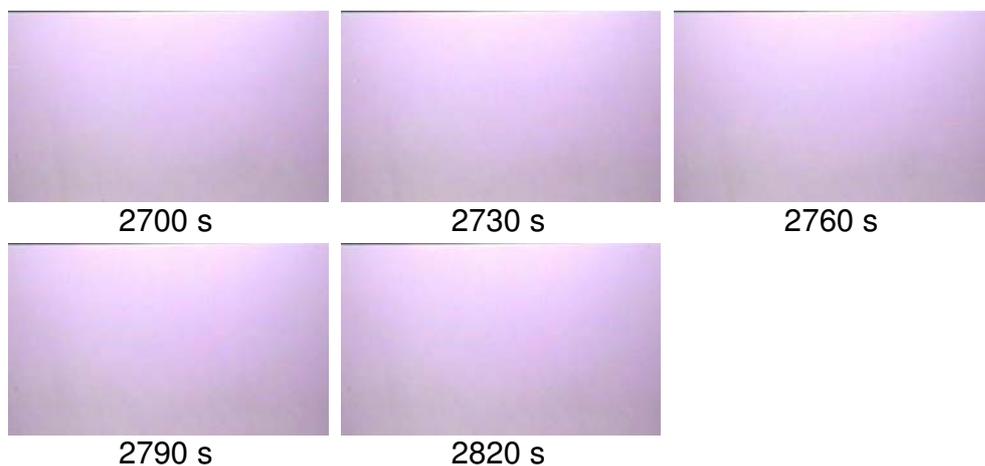


Figura 13f: Imagens digitalizadas da difusão da frente aparente de CO_2 em solução de vermelho de metila com o azul de metileno, salinidade 60 g/kg, temperatura 25°C , pressão ambiente, utilizando-se cuba retangular com atmosfera rica em CO_2 no intervalo de 2700 a 2820 s. O intervalo entre cada frame digitalizado foi de 30 s.

No tempo inicial, 0 s, a solução está completamente verde e a 30 s percebe-se uma tênue linha violeta na interface água-ar. As primeiras plumas aparecem em 90 s, uma a direita e uma mais fraca a esquerda

Em 150 s percebe-se que um conjunto de pequenas plumas ocupa toda a largura da cuba. Essa frente de plumas, semelhante a uma cortina, continua se difundindo em direção ao fundo, deixando uma região verde entre a interface água-ar e as plumas.

No tempo 330 s já se vê uma região da frente de plumas alcançando o fundo da cuba, e em 360 s nota-se que a coloração violeta da frente inicia o deslocamento em direção à superfície. Em 450 s novas plumas se formam na interface água-ar à esquerda e em 600 s essas novas plumas se misturam às anteriores. Porém, a velocidade de difusão da frente violeta no sentido descendente diminui a partir desse tempo, enquanto que, no sentido ascendente, cada vez mais as frentes se misturam.

Somente no tempo 110 s a “cortina de plumas” começa a se deslocar com velocidade considerável em direção ao fundo e em 2700 s a solução se apresentava completamente violeta.

A seguir serão apresentados, de maneira resumida, as características da duplicata do ensaio com salinidade 0 kg/g e temperatura 25° C, e a tabela 3 traz uma descrição sumária de todos os ensaios.

2° ensaio: salinidade 0 kg/g e temperatura 25° C

30 s: aparecimento da interface violeta;

90 s: formação de várias frentes de difusão, com formato de plumas, a partir de toda a região de interface;

120 s: a frente mais a direita avança mais rapidamente que as demais;

150 s: essa frente mais rápida chega ao fundo, enquanto as outras continuam avançando;

240 s: outras frentes, no centro e a direita, chegam ao fundo da cuba;

330 s: novas frentes se formam continuamente na interface;

390 s: a frente mais a direita começa a se difundir para o lado;

450 s: aparecimento de uma região de coloração predominantemente verde entre as frentes que alcançaram o fundo e a interface, essas frentes começam a se difundir para os lados e para cima;

600 s: As frentes que se localizavam na parte inferior, iniciavam a difusão para cima, na direção da interface, se encontrando com as novas frentes descendentes.

1620 s: a solução estava completamente violeta.

Tabela 3: Descrição sumária dos resultados de todos os ensaios

Salinidade (g/kg)	Temperatura (°C)	Formação interface (s)	Início da difusão (s)	Chegada da pluma ao fundo cuba (s)	Cuba completamente violeta (s)	Padrão de difusão
0	25	30	60	150	1540	Plumas isoladas
0	25	30	60	150	1620	Plumas isoladas
10	25	30	150	180	1290	Plumas isoladas
35	25	30	90	150	1500	Plumas isoladas
35	25	30	90	150	1800	Plumas isoladas
65	25	30	60	150	1530	Poucas plumas
65	25	30	120	330	2760	Cortina
65	25	30	120	210	2400	Cortina
0	40	30	90	150	1740	Cortina
0	40	30	60	120	1440	Cortina
35	40	30	60	90	2880	Cortina
35	40	30	300	510	3000	Cortina
65	40	30	60	360	em 2400 s existiam regiões verdes	Cortina
65	40	30	30	480	em 3600 s existiam regiões verdes	Cortina

4.2.4 Calibração Cor x pH

A calibração foi realizada a partir dos valores de pH obtidos, conforme descrito na parte experimental, pela dissolução de CO₂ na solução em estudo. A solução era homogeneizada, filmada e era retirada uma alíquota, que era levada a um pHmetro, para medida do pH. O pH foi calibrado com duas soluções tampão, uma a pH 4 e a outra a pH 7. Esse procedimento foi repetido de 6 a 10 vezes por experimento.

De posse desses dados, experimentaram-se vários programas de computador para o cálculo de pH por cada pixel, a partir das medidas de calibração, porém não foi possível encontrar nenhum programa pronto que realizasse este cálculo a partir dos dados coletados neste trabalho. Uma alternativa encontrada foi a utilização do *software* OpenDx da IBM, que permite a construção de subrotinas para o tratamento de imagens. O principal inconveniente apresentado por esse programa, é que seu aprendizado é bastante complexo, o que despenderia um tempo muito grande para que ele pudesse ser usado em tempo hábil para afeitura desta tese.

A alternativa que deu melhores resultados foi a de se utilizar o *toolbox* de tratamento de imagens do software MatLab. As imagens foram tratadas por subrotinas desenvolvidas, em sua maioria, pelo doutorando desse instituto Cristiano Gomes de Faria ou sob sua supervisão, especificamente para esse trabalho. Construíram-se subrotinas que pudessem realizar a calibração de cada um dos experimentos, para relacionar cor de cada pixel com o pH, utilizando-se calibração multivariada pelo método de Regressão de Componentes Principais (PCR) e método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Os resultados de cálculo de erro e de previsão nos dois casos foram bem semelhantes, porém o PLS apresentou resultados um pouco melhores.

A figura 14 apresenta a relação cor x pH da calibração para o primeiro ensaio:

Escala de pH

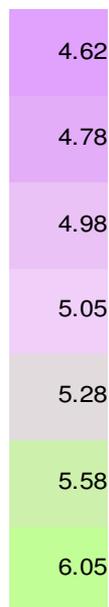


Figura 14: Relação cor x pH da calibração para o primeiro experimento (salinidade 0 g/kg, 25°C).

A partir das relações entre cada conjunto dos valores médios de R, G e B com o respectivo valor de pH, obteve-se o conjunto de calibração, sendo R, G e B o bloco X e os valores de pH o bloco Y. A partir daí construiu-se o modelo PLS, que foi aplicado a todas as imagens do experimento. Cada pixel de cada frame foi relacionado com um valor de pH. Esse procedimento foi repetido com todos os experimentos. A figura 15 apresenta as curvas de iso pH para alguns frames do ensaio realizado a salinidade 0 g/kg e temperatura 25°C e a figura 16 para o ensaio realizado a salinidade 65 g/kg e temperatura 25°C.

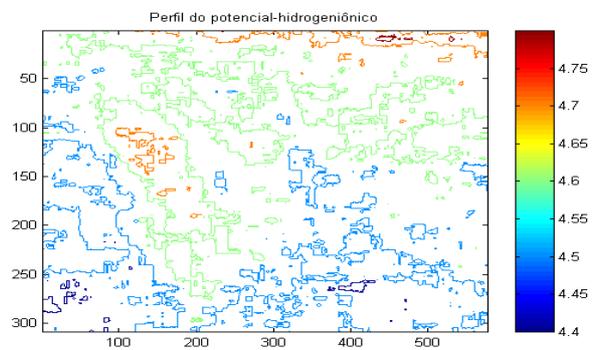
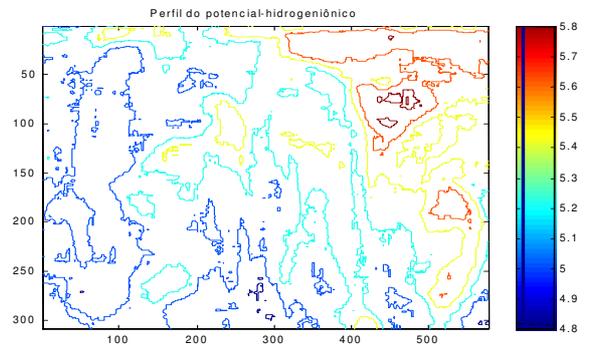
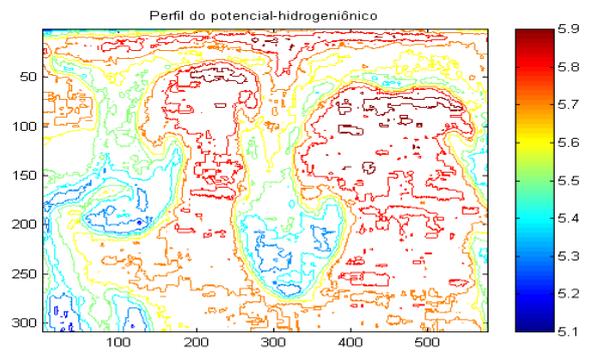
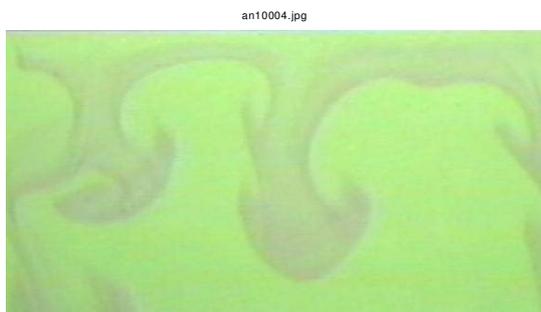
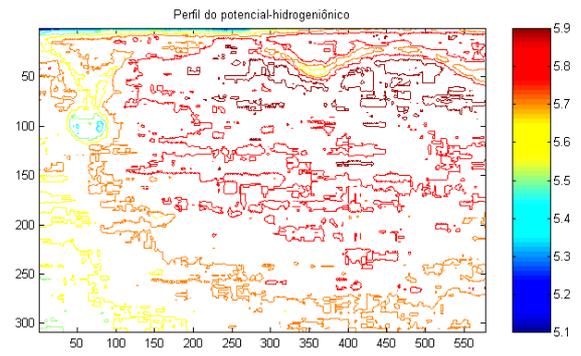


Figura 15: imagens de difusão e curvas de iso pH, para os tempos 60, 120, 270 e 840 s, salinidade 0 g/kg e temperatura 25°C

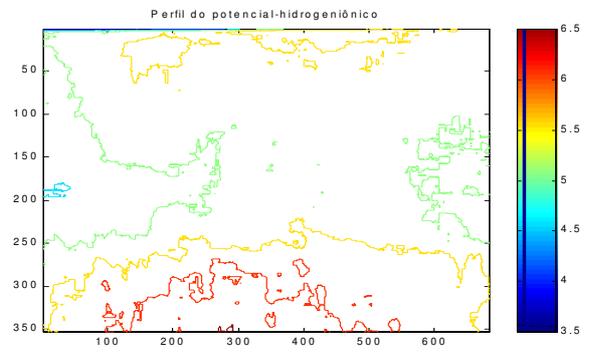
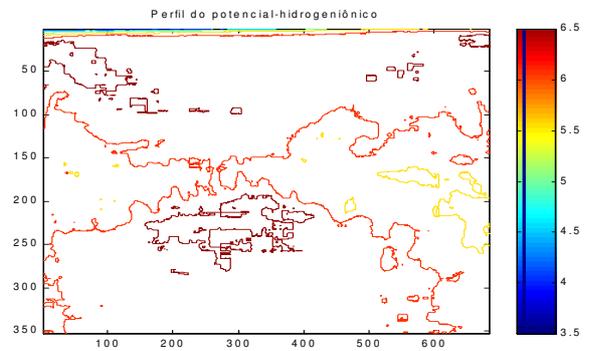
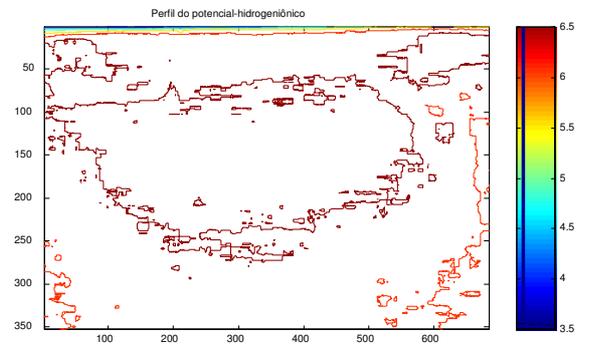
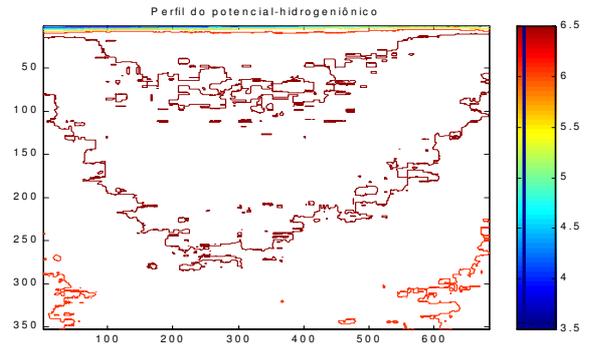


Figura 16: imagens de difusão e curvas de isopH, para os tempos 60, 120, 270 e 840 s, salinidade 65 g/kg e temperatura 25°C

Observa-se que os perfis de pH correspondem exatamente aos padrões de difusão apresentados à esquerda, possibilitando inclusive, a visualização de detalhes que não são ressaltados a olho nu.

4.2.5 Semivariogramas

O método do semivariograma é baseado na representação da variância de medidas de uma variável em dois pontos do campo amostral, em função da distância entre esses pontos.

O semivariograma é calculado de acordo com a expressão:

$$\gamma(h) = \frac{\sum [Z(x_i) - Z(x_{i+h})]^2}{2n(h)}$$

onde:

Z é a variável em estudo (intensidade de cores no caso desse trabalho) medida nos pontos x_i e x_{i+h} ,

h é a distância entre esses pontos e

n(h) o número de pares de valores medidos, $Z(x_i)$ e $Z(x_{i+h})$, separados pelo vetor distância h.

Tal cálculo pode ser realizado para várias direções: horizontal, vertical, diagonal, multidirecional (omnivariograma), etc..

No gráfico 8 é apresentado o semivariograma da imagem correspondente ao tempo 30 s, na direção vertical, o gráfico 9 mostra o semivariograma para a mesma figura na direção horizontal e o gráfico 10 o semivariograma para o tempo 360 s na direção vertical. Os dois variogramas na direção vertical são classificados como do modelo “variograma de potência”, porque uma possível função teórica que os descrevessem seria do tipo $\gamma = h^\theta$, $0 < \theta < 1$. O semivariograma representado no gráfico 9 apresenta um crescimento não monotônico.

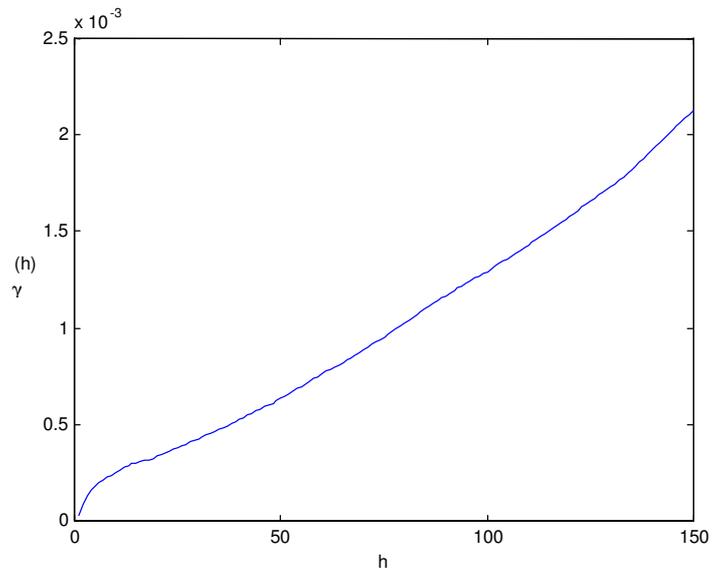


Gráfico 8: Semivariograma do ensaio a 25° C e salinidade 0 correspondente ao tempo 30 s no eixo vertical

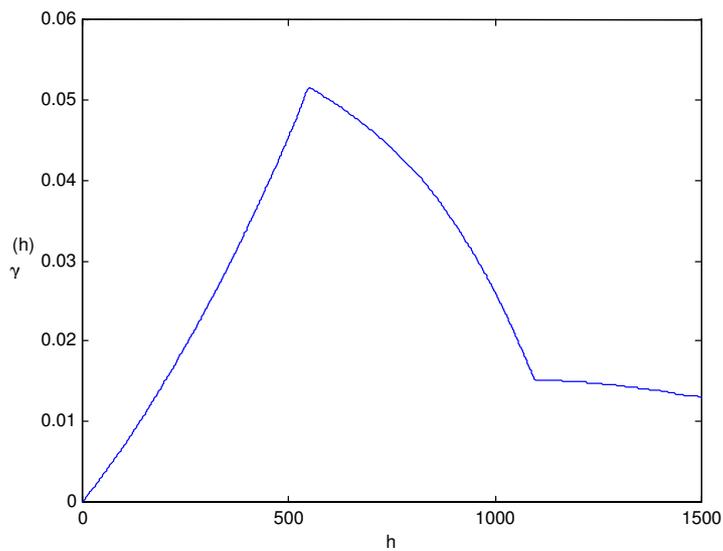


Gráfico 9: Semivariograma do ensaio a 25° C e salinidade 0, correspondente ao tempo 30 s no eixo horizontal, com crescimento não monotônico.

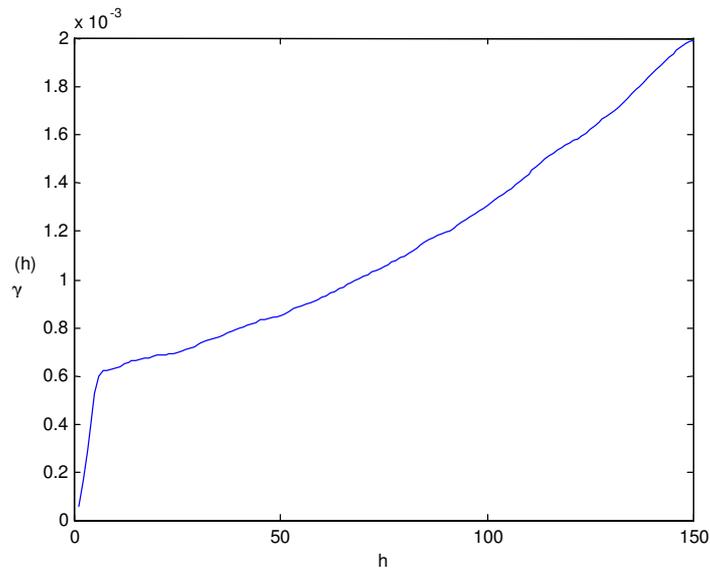


Gráfico 10: Semivariograma do ensaio a 25° C e salinidade 0 da imagem correspondente ao tempo 360 s no eixo vertical

4.2.6 Dimensão Fractal

A dimensão fractal (D) foi calculada de acordo com a expressão: ⁶³

$$D = 3 - b/2$$

Onde b é a inclinação da curva $\log(\gamma) \times \log(h)$.

O gráfico 11 mostra a relação entre a dimensão fractal e o tempo, calculada para as imagens do primeiro experimento.

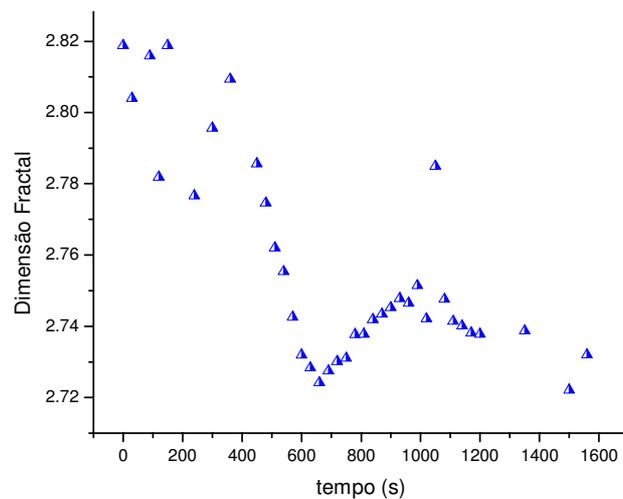


Gráfico 11: Dimensão fractal por tempo para ensaio com salinidade 0 g/kg e temperatura 25°C.

Observa-se a existência de regularidade nessa curva, com um mínimo bem definido na região de 630 s e de um máximo a 1000 s.

4.3 Fluxo de gases causadores de efeito estufa em *wetlands*

Os resultados das análises de gases são apresentados no gráfico 12 (análise de CO₂), gráfico 13 (análise de CH₄) e gráfico 14 (análise de NO₂). Foram encontrados valores elevados de desvio padrão para o fluxo de CH₄ em todas as situações, assim como para o fluxo de N₂O na estufa com temperatura e concentração de CO₂ elevadas.

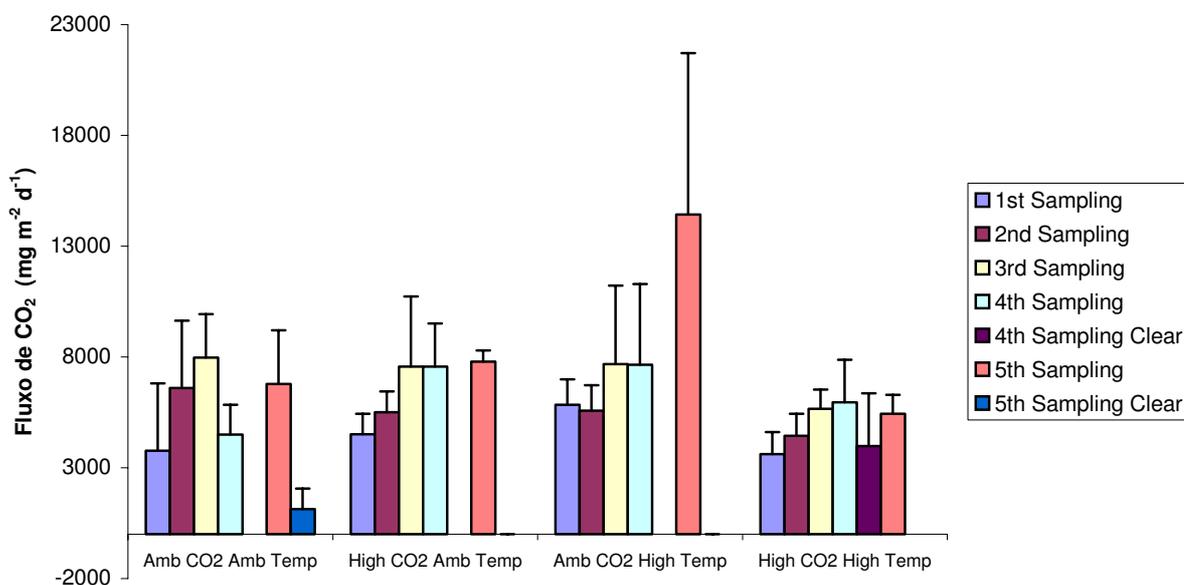


Gráfico 12: Fluxo de CO₂ por amostragem.

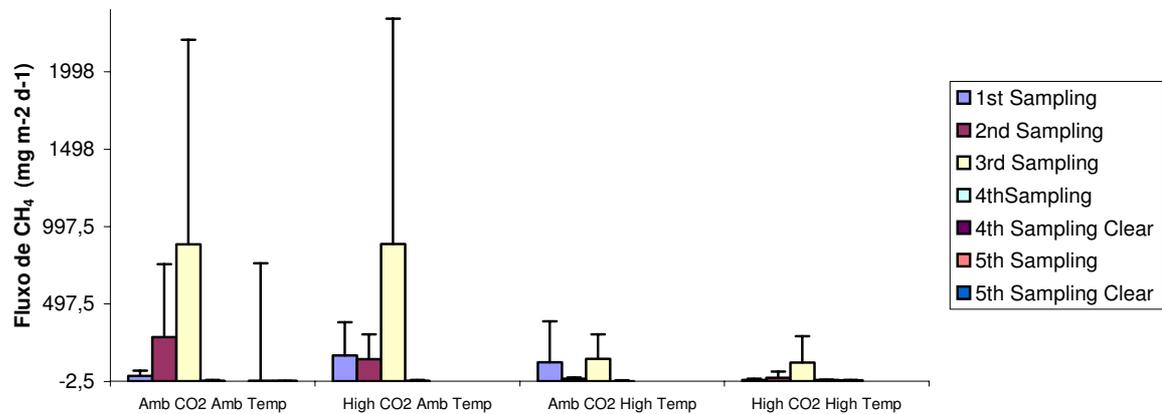


Gráfico 13: Fluxo de CH₄ por amostragem.

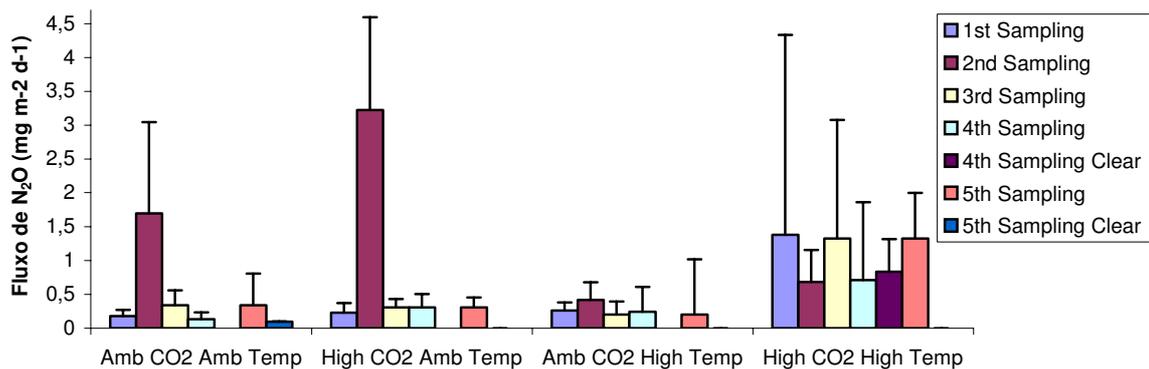


Gráfico 14: Fluxo de N₂O por amostragem.

A análise estatística mostrou que o fluxo de CO₂ é, no intervalo de confiança de 95%, proporcional à concentração de CO₂, enquanto que a presença de plantas diminui a produção de CO₂. Não foi encontrada nenhuma relação entre os fluxos de CH₄ e N₂O e a temperatura ou mesmo concentração ambiental de CO₂.

A produção de CO₂ e de N₂O na presença de luz é maior em temperatura e concentração de CO₂ mais elevadas.

5 Discussão

5.1 Transporte de CO₂ a partir da interface água-ar

As medidas de fluxo de CO₂ na interface água-ar, assim como as medidas de difusão de CO₂ em água, tanto em escala laboratorial, quanto no campo, são geralmente realizadas utilizando-se metodologias que perturbam o sistema em estudo, são descontínuas no tempo (batelada) e muitas vezes são pontuais, ou seja, não analisam simultaneamente toda a área da fase líquida onde ocorre a difusão ou o fluxo do CO₂, além de sempre considerarem os sistemas em equilíbrio termodinâmico ou em estado estacionário.

A técnica de estudo do transporte de CO₂ através da medida do ¹⁴C é a mais exata, porém o estudo de radioisótopos apresenta uma grande complexidade técnica e operacional ⁽³³⁾, enquanto que o método do déficit de radônio sofre alguns questionamentos como o de Philips, ⁽¹⁾ que considera que, devido ao fato de que alguns parâmetros de transporte serem significativamente diferentes para cada gás, é limitado o alcance da extrapolação de resultados de fluxo de um gás para outro.

Não se encontrou na literatura nenhum trabalho que propusesse a análise de pH por tratamento computacional de imagens digitalizadas.

O método desenvolvido neste trabalho possibilita ao acompanhamento da difusão e do fluxo de CO₂ ou de qualquer outro gás com propriedades ácido-base em tempo real. Sua sensibilidade está relacionada diretamente à sensibilidade das técnicas potenciométricas utilizadas para a medida do pH na calibração e a construção de um modelo estatístico adequado para se fazer o ajuste cor x pH. Provavelmente esta técnica sirva também para o estudo de transporte de calor, substituindo-se a câmara de vídeo comum por uma sensível à radiação infravermelha.

5.1.1 Tempos de reação

A utilização de indicadores para a visualização do transporte de CO₂ só seria possível se a velocidade da reação entre o CO₂ e a água fosse pelo menos da mesma ordem de grandeza que a taxa de difusão do CO₂ em água. A velocidade de difusão é da ordem de 1 cm s⁻¹ e o tempo de meia vida para a reação a 25° C é de cerca de 0,1 s, enquanto o da primeira ionização do ácido carbônico é de 10⁻⁶ s^(35, 36). Como nos experimentos definitivos as imagens foram tomadas num intervalo de tempo de 30 s, significativamente maior do que essas três taxas apresentadas, a mudança de cor da solução permite visualizar praticamente instantaneamente o transporte de CO₂.

5.1.2 Controle de interferências nos ensaios

Uma das principais preocupações desse trabalho era a de garantir que nenhuma variável exterior ao sistema água-CO₂ interferisse na difusão da frente violeta, ou seja, garantir que somente o gradiente de concentração de CO₂, a temperatura e a salinidade controlada do sistema ou outros fatores decorrentes da interação água-CO₂, tais como variação da densidade ou liberação de calor, fossem determinantes para o transporte do CO₂. Outros fatores que, por exemplo, poderiam interferir seriam a diferença de densidade da interface rica em CO₂ com relação ao restante da solução e gradientes de temperatura por heterogeneidade da vizinhança.

Garcia e col^{*}. calcularam a densidade do sistema CO₂-H₂O-NaCl para diversas condições experimentais, alterando-se a salinidade do meio e a pressão externa (100 a 200 bar) e concluíram que somente para o sistema na ausência de NaCl a densidade da solução rica em CO₂ pode ser significativamente maior que o restante da solução e mesmo assim para os elevados valores de pressão estudados por eles. Este trabalho foi realizado com o intuito de se investigar possíveis conseqüências da disposição de CO₂ no fundo do mar.

^{*}Garcia, J., Density of aqueous solutions of CO₂, http://www.ce.berkeley.edu/~garcia/LBNL-49023_01.pdf

Como nos ensaios realizados para essa tese não existia uma diferença significativa entre os padrões de difusão das soluções com salinidade 0 e salinidade 10 e 35, concluiu-se que a densidade da região mais rica em CO_2 não deve ser um fator relevante nos processos de difusão nas condições experimentais utilizadas.

Em alguns casos, a difusão da frente violeta se assemelha a células de convecção, o que poderia indicar o transporte por gradiente de temperatura causado por variações externas de temperatura. Para eliminar essa possibilidade, os experimentos definitivos foram realizados em um banho termostaticado.

5.1.3 Ensaios preliminares

5.1.3.1 CO_2 borbulhado em cubas cilíndricas

Os primeiros ensaios, realizados com borbulhamento de CO_2 em uma solução de indicadores em cubas cilíndricas, na posição horizontal, apresentaram padrão de difusão semelhante a “plumas”, que é um padrão freqüentemente encontrado na natureza para transporte em fluidos (figura 17).



Figura 17 Pluma de rejeito industrial líquido no rio Reno na Suíça*.

5.1.3.2 Ensaio com atmosfera rica em CO₂

Todos os ensaios que envolviam turbulência, como estes anteriores e os realizados em atmosfera de foram reprodutíveis quando realizados em seqüência. Provavelmente, a turbulência homogeneiza a concentração de CO₂ e elimina gradientes horizontais de concentração possibilitando que a frente violeta se desloque com regularidade e reprodutibilidade.

5.1.3.3 Taxa de difusão

Os valores de taxa de difusão da frente violeta para estes experimentos (cerca de 1 a 10 cm s⁻¹) estão na mesma faixa de grandeza de valores encontrados na literatura para a velocidade de difusão de CO₂ em água a 25°C, demonstrando que o método de acompanhamento da difusão por variação de cor do indicador ácido-base é compatível com resultados experimentais estabelecidos.

5.1.3.4 Tempo de indução

Em todos os ensaios onde não houve borbulhamento, a difusão só teve início após o CO₂ se acumular na interface líquida. Esse “tempo de indução” variou entre 1 e 2 minutos e provavelmente está relacionado à diferença de velocidade de difusão no ar e na água, ou seja, antes de se iniciar a difusão na água, uma quantidade significativa de CO₂ já se acumulou na interface. Parece existir um valor limite de concentração na interface, para que se tenha o início da difusão. A existência desse tempo de indução contradiz a literatura. Riley et al. (35, 36) consideram que não deveria existir nenhum fator impedindo ou mesmo dificultando o fluxo de gases através da interface água-ar.

5.1.3.5 Padrões de difusão

Os modelos normalmente utilizados em engenharia para descrever a difusão de gases reativos em líquidos consideram como se o processo ocorresse em situação de equilíbrio ou em estado estacionário, com a camada do gás que reagiu se deslocando de maneira uniforme. Entretanto, foi observado nesse

* <http://www.cormix.info/picgal/rivers.php>

trabalho que essa forma de transporte só ocorre na presença de turbulência. Na ausência de turbulência o padrão de difusão é, para todos os casos, semelhante ao padrão de advecção caótica.

Nos sistemas que não apresentavam turbulência, o transporte de CO₂ foi completamente caótico, com o tempo necessário para que a coloração violeta alcançasse o fundo da cuba vertical variando de 30 minutos a 5 dias. Como o objetivo desse trabalho era o estudo do transporte de CO₂ na ausência de turbulência, chegou-se a conclusão que era inviável o cálculo de velocidade e coeficiente de difusão para esse sistema.

5.2 Montagem definitiva

5.2.1 Ensaio definitivos

5.2.1.1 Padrões de difusão

Com relação aos experimentos realizados utilizando a montagem definitiva, pode-se verificar dois padrões básicos de deslocamento da frente de cor violeta, a formação de plumas semelhantes a *viscous finger* ou mesmo característicos de advecção caótica, para os experimentos realizados a 25°C com salinidade 0, 10 e 35g/kg, enquanto que, para os demais, o CO₂ se deslocava em direção ao fundo do reator em uma frente semelhante a uma cortina, formada por pequenas plumas, descendo.

Os *viscous finger* são estruturas semelhantes a dendritos, que aparecem quando um fluido de menor viscosidade flui através de um outro fluido de maior viscosidade. A figura 18 mostra a simulação de um *viscous finger* realizada em computadores de alto desempenho na UFRJ

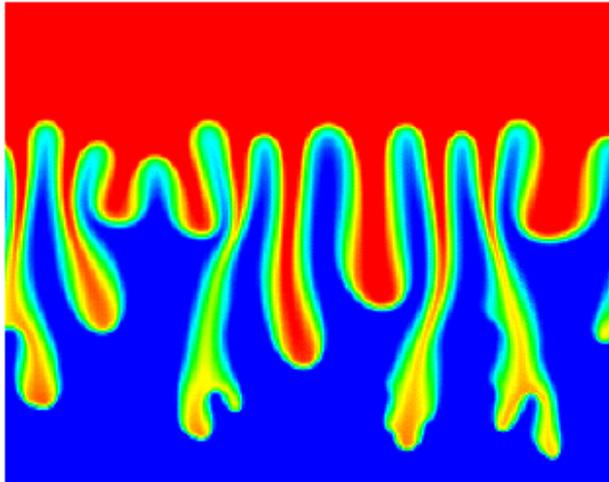


Figura 18: Simulação computacional de um *viscous finger**

Advecção pode ser descrita como o transporte de uma partícula em um fluido. Ela pode ser regular ou caótica. O termo advecção caótica foi criado por Aref em 1984 e se refere ao processo advectivo no qual a o fluxo de uma partícula é dependente do tempo. Aref demonstrou que tal fato levava diretamente ao aparecimento de padrões de difusão caóticos. ^(67, 68)

* Mangiavacchi, N.; Coutinho, A. L. G. A.; Ebecken, N. F. F., Simulation of Nonlinear Viscous Fingering by Pseudo-spectral and Finite Element Methods, 1º Encontro de Usuários do NACAD-COPPE/UFRJ (Out/96)

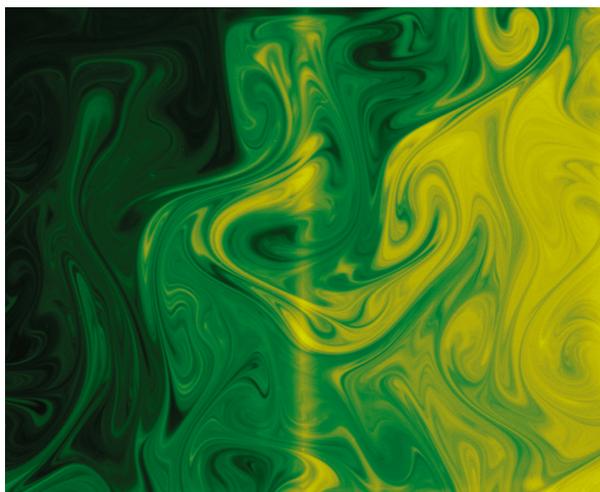


Figura 19: Advecção caótica de fluidos viscosos. ⁽⁶⁹⁾

O padrão mais homogêneo de difusão à temperatura mais alta está relacionado, provavelmente, à maior energia cinética das espécies químicas da fase aquosa nessa temperatura, o que contribui para a homogeneização da solução. Isso pode explicar também o fato de que a velocidade de difusão é maior para os experimentos realizados à 40°C (com exceção do sistema com salinidade 65g/kg) que a 25°C.

5.2.1.2 Efeito da salinidade no tempo necessário para homogeneização da cuba

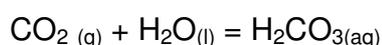
Nos experimentos realizados com as soluções de salinidade 65g/kg, o tempo gasto para que a solução ficasse completamente violeta e homogênea foi o dobro do tempo gasto para as soluções mais diluídas. A salinidade, portanto, diminui sensivelmente o fluxo de CO₂ pela solução, o que está de acordo com resultados apresentados por Wanninkhof ⁽²⁸⁾ que mostram uma relação inversa entre a viscosidade e o coeficiente de difusão para medidas em água destilada e com salinidade 35g/kg.

5.2.1.3 Zonas intermediárias pobres em CO₂

Um resultado surpreendente apareceu nos ensaios a 40° C e no ensaio a 25°C com salinidade 65 g/kg. Após o tempo no qual o CO₂ se concentrava na interface, a frente violeta deslocava-se em direção ao fundo da cuba, quando

inesperadamente uma faixa verde, característica da região isenta de CO₂, se formava entre a frente violeta e a interface. Uma nova frente violeta se desprendia da interface, e se encontrava com a frente violeta anterior.

A primeira tentativa de se explicar tal fenômeno, partiu da suposição de que talvez o calor liberado na reação de hidratação do CO₂ fosse grande e diferente para cada experimento o suficiente para alterar significativamente o padrão de difusão.



Para testar essa hipótese o calor liberado na dissolução do CO₂ em água, formando CO_{2(aq)} e H₂CO_{3(aq)} foi estimado a partir do ΔH para esse processo, da seguinte maneira:

-a concentração de CO_{2(aq)} pode ser calculada pela lei de Henry, para um sistema em equilíbrio:

$$K_H = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}^*]}{P_{\text{CO}_{2(\text{g})}}}$$

onde CO_{2(aq)}* é a soma das concentrações de CO_{2(aq)} e H₂CO_{3(aq)}.

O valor de K_H depende da temperatura e da salinidade. Uma relação empírica entre essas variáveis, desenvolvida por Weiss ⁽⁷⁰⁾, é apresentada a seguir:

$$\ln[K_H(T,S)] = \ln[K_H(T)] + f(T).S$$

onde T é a temperatura, S a salinidade, K_H(T) é o valor a salinidade 0 e f(T) uma função de T e podem ser calculados da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \ln[K_H(T)] &= a_0 + a_1/T + a_2T^2 + a_3 \ln T \\ f(T) &= b_0 + b_1T + b_2T^2 \end{aligned}$$

sendo para o CO₂:

$$a_0 = -5,747 \times 10^{-2}$$

$$a_1 = 2,154 \times 10^4$$

$$a_2 = -1,477 \times 10^{-4}$$

$$a_3 = 8,989 \times 10$$

$$b_0 = 2,994 \times 10^{-2}$$

$$b_1 = -2,745 \times 10^{-4}$$

$$b_2 = 5,341 \times 10^{-7}$$

Considerando-se a pressão atmosférica, que nesse trabalho é igual à P_{CO_2} , igual a 1 bar, $[CO_2 (aq)^*]$ é numericamente igual a K_H . O volume da interface foi calculado considerando-se a altura da mesma igual a 0,05 cm. Como a largura é de 25 cm e a profundidade de 2,5 cm, o volume resultante foi de 3,1 cm³.

O ΔH da reação de hidratação do CO_2 é 64,3 kJ. ⁽⁶²⁾ Com base nesses valores foi possível calcular a variação de temperatura para a reação, em equilíbrio termodinâmico, conforme apresentado na tabela 4.

Tabela 4: Valor da constante de Henry, calculada pelo método de Weiss e da variação de temperatura pela reação do CO_2 com água na interface água-ar

Temperatura /(°C)	Salinidade /(g/kg)	K_H /(mol L ⁻¹ bar ⁻¹)	ΔT /(°C)
25	0	$3,29 \times 10^{-2}$	$5,06 \times 10^{-5}$
25	10	$3,15 \times 10^{-2}$	$4,84 \times 10^{-5}$
25	35	$2,82 \times 10^{-2}$	$4,33 \times 10^{-5}$
25	65	$2,47 \times 10^{-2}$	$3,79 \times 10^{-5}$
40	0	$2,20 \times 10^{-2}$	$3,37 \times 10^{-5}$
40	35	$1,93 \times 10^{-2}$	$2,97 \times 10^{-5}$
40	65	$1,73 \times 10^{-2}$	$2,66 \times 10^{-5}$

A variação de temperatura é muito pequena e não deve afetar significativamente os padrões de difusão.

A característica comum entre os sistemas que apresentam esse padrão inesperado de difusão é a menor solubilidade do CO_2 . A constante de Henry

diminui continuamente do sistema com salinidade 65 g/kg e temperatura 25°C até o sistema com salinidade 65 g/kg e temperatura 40°C. Observa-se que em todos os ensaios a parte fronteira (inferior) da frente apresenta-se mais violeta, *i.e.* mais rica em CO₂ do que o restante. Nesses casos onde a quantidade dissolvida de CO₂ é menor, a quantidade de ácido formada na parte posterior da frente não é suficiente para mudar a cor do indicador, que permanece verde. Ou seja, a diferença principal entre os dois padrões diferentes não é tanto a faixa intermediária de coloração verde, mas sim a forma com a qual a frente se desloca, plumas isoladas nos sistemas onde a quantidade CO₂ que interage com a água é maior e um conjunto de pequenas plumas semelhantes a cortina nos demais casos.

5.2.2 Calibração cor x pH

A atribuição de um valor de pH para cada pixel das imagens obtidas dos experimentos foi alcançada por meio de um modelo regressão multivariada capaz de estimar os valores de pH dos pixels a partir da decomposição das cores dos mesmos nos respectivos valores de RGB. Para este fim foram testados o desempenho de três diferentes modelos de calibração, sendo que cada um destes modelos foram construídos utilizando diferentes técnicas regressão multivariada. As técnicas testadas foram:

- Regressão linear múltipla (RLM)
- Regressão por componentes principais (PCR)
- Regressão por quadrados mínimos parciais (PLS)

As três técnicas apresentaram valores de erros muito pequenos e próximos entre si, mostrando como os dados são “bem comportados”. A técnica de PLS apresentou resultados ligeiramente superiores às demais.

5.3 Fluxo de gases causadores de efeito estufa em *wetlands*

Apesar do enorme desvio padrão dos resultados do cálculo do fluxo médio do metano (-2 ± 7 até $1900 \pm 1460 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), essa faixa de valores é coerente com valores da literatura para o fluxo em diferentes *wetlands*⁽⁷¹⁾. Macdonald et al.⁽⁷²⁾ obtiveram valores de fluxo de CH_4 de $1,8 \pm 3,2$ a $185,4 \pm 17,4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), enquanto Freeman et al.⁽⁶⁵⁾ encontraram um valor de $10368 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ utilizando um aparato similar, para a mesma *wetland*. Os resultados de Priemé et al.⁽⁷³⁾ para a medida do fluxo de CH_4 e N_2O em sítios ecologicamente similares aos aqui estudados, forneceram valores que variavam em três ordens de grandeza. Essas medidas foram realizadas tanto em câmaras de 1 até 69 m^2 .

Esse desvio pode ser atribuído a diferentes concentrações de microrganismos metanogênicos. Wachinger et al.⁽⁷⁴⁾ demonstraram que a distribuição de matéria orgânica fresca, que atrai e ativa esses microrganismos metanogênicos, é o fator predominante na variação espacial da produção de metano, em uma microescala. Não foi encontrada nenhuma relação entre a produção de gases e a temperatura, porém Macdonald et al.⁽⁷²⁾ encontraram uma relação positiva entre o fluxo de CH_4 e temperatura.

Os valores da literatura para o fluxo de N_2O em *wetlands* ($0,3$ ⁽⁷⁵⁾ e $9,23 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ⁽⁶⁵⁾) são também coerentes com os resultados obtidos ($0,09 \pm 0,09$ a $3 \pm 1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), assim como os resultados observados para o fluxo de CO_2 ($1,1 \times 10^3 \pm 0,9 \times 10^3$ a $1,4 \times 10^4 \pm 0,7 \times 10^4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) são da mesma ordem de magnitude que resultados da literatura ($14404,8 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

Dacey et al.⁽⁷⁶⁾ observaram que um aumento da concentração atmosférica do CO_2 em mangues leva a um aumento da emissão de CH_4 , enquanto que Ball e Drake⁽⁷⁷⁾ observaram o mesmo comportamento para a produção de CO_2 . Chapman e Thurlow⁽⁷⁸⁾ realizando experimentos no campo, concluíram que um aumento de $4,5^\circ\text{C}$ duplica a emissão de CO_2 e aumenta a de CH_4 em 60%. Só se observou relação entre a quantidade de plantas em cada aparato e o fluxo de gases para os experimentos realizados em presença de luz. Nessa situação, com a temperatura e a concentração atmosférica de CO_2 elevadas, o fluxo de CO_2 e N_2O são menores do que no escuro. Um trabalho apresentado por Stephen et al.⁽⁷⁹⁾ indica que, quando plantas vasculares não estão presentes, como nos solos

dominados por *Sphagnum cuspidatum*, o que ocorre nesse estudo, a difusão gasosa ocorre preferencialmente pelo solo, não existindo interferência das plantas.

6 Conclusões

- O fator preponderante para a determinação dos padrões de difusão do CO₂ em água é a turbulência.
- Os ensaios de transporte de CO₂, em sistemas aquosos, a partir da interface água-ar, realizados em presença de turbulência, apresentaram difusão homogênea e taxas de difusão coerentes com valores da literatura, além de grande reprodutibilidade.
- No estudo do transporte de CO₂ em soluções preparadas com água destilada, em ausência de turbulência, foram observados dois padrões diferentes de difusão, um semelhante a *viscous finger* para sistemas com salinidade 0, 10, e 35 g/kg e a 25°C e difusão na forma de cortina se descerrando para soluções com salinidade 10, 35 e 60 g/kg a 40° C e 60 g/kg a 25°C;
- Nos ensaios que apresentaram esse segundo padrão, observou-se a aparecimento de uma região mais pobre em CO₂ entre a frente de difusão e a interface. A presença dessa faixa está relacionada com a menor solubilidade do CO₂ nesse segundo grupo de ensaios, que apresenta maior temperatura e/ou salinidade. A quantidade de CO₂ que está na parte superior da frente de transporte não é suficiente para abaixar o pH até o ponto em que ocorresse a alteração de cor.
- O tempo gasto para a homogeneização total da concentração de CO₂ nas soluções foi proporcional a salinidade, que está relacionada à viscosidade do meio.
- Em todos os ensaios, antes de se iniciar a difusão de CO₂ na fase líquida, observou-se um acúmulo do gás na interface, caracterizado pela formação

de uma fina camada violeta na interface água-ar, por cerca de 30 segundos. A existência desse tempo de indução contradiz a literatura;

- O sistema desenvolvido nesse trabalho para o monitoramento do transporte de CO₂, a partir da interface água-ar, utilizando-se tratamento de imagens é inédito na literatura e mostrou-se eficaz para se estudar o transporte de gases com características ácidas ou básicas em água.
- Tal sistema possibilita o acompanhamento simultâneo da difusão de CO₂ em toda a área da solução aquosa onde ocorre o fenômeno, além disso, as dimensões da cuba de difusão facilitam a sua construção e utilização em escala de bancada
- A utilização de uma cuba praticamente bidimensional possibilitou o estudo do fenômeno com mais facilidade, sem alteração significativa dos padrões de difusão.
- A mistura de vermelho de metila (indicador ácido-base) e azul de metileno (reforçador de cor), foi plenamente satisfatório para se acompanhar visualmente a difusão do CO₂ em água;
- Um dos fatores fundamentais para a reprodutibilidade dos ensaios foi o desenvolvimento de um artefato que fizesse com que o CO₂ entrasse em contato com a superfície da água de maneira homogênea e sem provocar turbulência e que foi denominado difusor de labirinto.
- A digitalização dos filmes em VHS dos ensaios de difusão na forma de *frames* selecionados a cada 30 segundos de filme foi suficiente para se acompanhar a difusão
- O software *MatLab*, utilizado para o tratamento computacional das imagens,

mostrou-se capaz de realizar todas as operações desejadas de uma maneira eficiente e mais simples que os demais *softwares* testados.

- Desenvolveu-se uma técnica de calibração cor x pH, utilizando-se métodos quimiométricos de calibração multivariada, que possibilitou o cálculo do pH para cada pixel da imagem, com resolução igual à de um pHmetro. O método de Regressão por Componentes Principais apresentou melhores resultados para a calibração do que a PLS e RLM. Para cada condição experimental diferente foi construída uma curva de calibração específica.
- Os cálculos de variograma e da dimensão fractal a partir do variograma realizados nesse trabalho são pioneiros em química, ao melhor do nosso conhecimento.
- Os experimentos relativos ao fluxo de gases estufa em pântanos apresentaram valores elevados de desvio padrão para o fluxo de CH₄ em todas as situações e para o fluxo de N₂O a temperatura e concentração de CO₂ elevadas. As únicas relações encontradas entre as variáveis foram: - fluxo de CO₂ é proporcional à concentração atmosférica de CO₂; - a presença de plantas diminuía produção de CO₂; e a produção de CO₂ e de N₂O na presença de luz é maior em temperatura e concentração de CO₂ mais elevadas.

7 Referencias bibliográficas

1. Phillips, L.F. Steady-state heat and matter exchange at a phase interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2187 (1991)
2. Phillips, L.F. The theory of air-sea gas-exchange. *Acc.Chem. Res.*, **27**, 216 (1994);
3. Jähne, B.; Münich, K.O.; Börsinger, R.; Dutzi, A.; Huber, W.; Libner, P. On the parameters influencing air-water gas-exchange. *J. Geophys. Res.*, **92**, 1937 (1987);
4. Coantic, M. A model of gas transfer across air-water interfaces with capillary waves. *J. Geophys. Res.*, **91**, 3925 (1986);
5. Doney, S.C. Irreversible thermodynamic coupling between heat and matter fluxes across a gas-liquid interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 1865 (1994);
6. Sarmiento, J.L.; Murnane, R.; Lé Quéré, C. Air-sea CO₂ transfer and the carbon budget of the north-atlantic. *Phyl. Trans. R.. Soc. Lond. B*, **348**, 211 (1995);
7. Sarmiento, J.L.; Orr, J.C.; Siengenthaler, U. A perturbation simulation of CO₂ uptake in an ocean general-circulation model. *J. Geophys. Res.*, **97**, 3621 (1992);
8. Watson, A.J.; Nightingale, P.D.; Cooper, D.J. Modeling atmosphere ocean CO₂ transfer. *Phyl. Trans. R.. Soc. Lond. B*, **348**, 125 (1995);
9. Nathanson, G.M.; Davidovits, P.; Worsnop, D.R.; Kolb, C.E. Dynamics and kinetics at the gas-liquid interface. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13007 (1996);
10. Watson, A.J.; Upstill-Goddard, R.C.; Liss, P. S. Air sea gas-exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature*, **349**, 145 (1991);
11. Goldman, J. C.; Dennet, M. R.; Frew, N. M., Surfactant effects on air-sea gas exchange under turbulent conditions, *Deep-Sea Res.*,35,1953,(1998)
12. Goldman J. C.; Dennet, M. R., Carbon Dioxide exchange between air and sea water: no evidence for rate catalysis , *Science*, **220**, 199 (1983)

13. Davidovits, P.; Hu, J. H.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S.; Kolb, C. E., Entry of gas molecules in liquids, *Faraday Discuss.*, **100**, 65 (1995)
14. Johnston, N. A. C.; Blake, D. R.; Rowland F. S.; Elliot, S.; Lackner, K. S.; Ziock, H. J.; Dubey, M. K.; Hanson, H. P.; Barr, S., Chemical transport modeling of potential atmospheric CO₂ sinks, *Energy Convers. Mgmt*, **no prelo** (2002)
15. Takahashi, T.; Feely R. A.; Weiss, R. F.; Wanninkhof, R. H.; Chipman, D. W.; Sutherland, S. C.; Takahashi, T., T., Global air sea flux of CO₂: An estimate based on measurements of sea- air difference, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**, 8292 (1997)
16. Floarea, O.; Dobre, T.; Dinu, S. V., Mass transfer kinetics for interfacially perturbed vertical liquid films, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4061 (1999)
17. Jones, P. D.; Wigley, T. M. L.; Global Warming Trends, *Global Warming Trends, Sci Amer.*, **agosto**, 66 (1990)
18. Schneider, S. H., The canhging climate, *Sci. Amer.*, **setembro**, 38 (1989)
19. Jähne, B.; Heinz, G.; Dietrich, W., Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water, *J. Geophys. Res.*, **92**, 10767 (1987)
20. Jähne, B.; HausBecker, H.; Air water gas exchange, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **30**,443 (1998)
21. Millero, F. J., Effect of changes in the composition of seawater on the density-salinity relationship, *Deep-sea Res.*, **47**,1583,(2000)
22. Crane, A. J., The use of tracers in modeling the oceanic uptake of carbon dioxide, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 325,23 (1988)
23. Thomas, F.; Perigaud, C.; Merlivat, L.; Minster, J. F., World-Scale monthly of the CO₂ ocean-atmosphere gas-transfer coefficient, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **325**,71 (1988)
24. Schultz, P. A.; Kasting, J. F., Optimal reductions in CO₂ emissions, *Energy Policy*, **25**, 491 (1997)
25. Taylor, J., Fossil fuel emissions required to achieve atmospheric CO₂ stabilization using ANU-BACE: A box diffusion carbon cycle model, *Ecol. Model.* **86**, 195 (1996)

26. Keeling, C. D., Climate change and carbon dioxide: An introduction,, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**, 8273 (1997)
27. Berner, R.A.; Lasaga, A.C. Modeling the geochemical carbon-cycle. *Sci. Amer.*, **260**, 74 (1989);
28. Wanninkhof, R. Relationship between wind-speed and gas-exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.*, **97**, 7373, (1992);
29. Tans, P.P.; Fung, T.Y.; Takahashi, I. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, **247**, 1431 (1990);
30. Thomas, F.; Perigaud, C.; Merlivat, L.; Minster, J.F. World-scale monthly mapping of the CO₂ ocean atmosphere gas-transfer coefficient. *Phyl. Trans. R. Soc. Lond. A*, **325**, 71 (1988);
31. Weiss, R. F.; Price, B. A. Nitrous solubility in water and sea water. *Mar. Chem.*, **8**,347,(1980)
32. Broecker, W. S.; Peng, T., Interhemispheric transport of carbon dioxide by ocean circulation, *Nature*, **356**,587,(1992)
33. Broecker, W. S.; Peng, T.; Ostlund, G.; Stuiver, M., The distribution of bomb radiocarbon in the ocean, *J. Geophys. Res.*,**90**, 6953,(1985)
34. Erickson III, D. J., A stability dependent theory for air sea gas exchange, *J. Geophys. Res.*,**98**, 8471,(1993)
35. Skirrow, G; Riley S. P. Chemical Oceanography, Academic Press, 2^a ed. New York (1975)
36. Rylei, J. P.; Chester, R.; Introduction to Marine Chemistry, Academic Press, 1^a ed. (1971)
37. Langmuir, D., Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice Hall, New Jersey,(1997)
38. Pankow, James F. Aquatic chemistry concepts, Ed. Chelsea: Lewis, 1^a ed., New York (1991)
39. Almeida, F. V.; Guimarães, J. R.; Jardim, W. F., Measuring the CO₂ flux at the air/water interface in lakes using flow injection analysis, *J. Envir. Monit.*, **3**, 317 (2001)

40. Etcheto, J.; Merlivat, L. Satellite determination of the carbon-dioxide exchange coefficient at the ocean-atmosphere interface - a 1st step. *J. Geophys. Res.*, **93**, 15669 (1988);
41. Goyet, C.; Poisson, A.; New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity, *Deep-Sea Res.*,**36**,1635,(1989)
42. Teng, H.; Yamasaki, A.; Mass transfer of CO₂ through liquid CO₂ –water interface, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **41**,4315,(1998)
43. Tan, K.; Thorpe, R. B. The onset of convection induced by buoyancy during gas diffusion in deep fluids, *Chem. Eng. Sc.*, **54**, 4179(1999)
44. Pruess, K.; Xu, T., J; Apps, J.; Garcia, J., Numerical modeling of aquifer disposal of CO₂, SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference – San Antonio Texas, USA, 2001
45. Currie, K. I.; Hunter, K. A., Surface water carbon dioxide in the waters associated with the subtropical convergence, east of New Zealand, *Deep-Sea Res.*, **45**, 1765 (1998)
46. Boutin, J.; Etcheto, J.; Rafizadeh, M.; Bakker, D. C. E., Comparison of NSCAT, ERS 2 active microwave instrument, special sensor microwave image, and Carbon Interface Ocean Atmosphere buoy wind speed: Consequences for the air-sea CO₂ exchange coefficient, *J. Geophys. Res. C: Oc.*,**104**, 1137 (1999)
47. Rau, G. H.; Kaldeira, K., Enhanced carbonate dissolution: a means of sequestering waste CO₂ as ocean bicarbonate, *Energy Convers. Mgmt*, 40, 1803 (1999)
48. Debaar, H. J. W .,Options for enhancing the storage of carbon-dioxide in the oceans - a review, *Ener. Conv Mngt*, **33**, 635, (1992)
49. Law, C. S.; Ling R. D., Nitrous oxide flux and response to increased iron availability in the Antarctic Circumpolar Current ,*Deep-Sea Res.*,**48**, 2509 (2001)
50. Sandalow, D. B.; Bowles, I. A.; Fundamentals of Treaty-Making on Climate Change. *Science*, **292**,1839(2001)
- 51.

52. Teng, H.; Yamasaki, A., Shindo, Y.; The fate of CO₂ hydrate released in the ocean. *Int. J. Ener. Res.*, **23**,295(1999)
53. Pruess, K.; Xu, T., J; Apps, J.; Garcia, J., Numerical modeling of aquifer disposal of CO₂, SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference – San Antonio Texas, USA, 2001
54. Mitsch, W.J.; Gosselink, J.G. Wetlands. Van Nostrand Reinhold, New York (1993);
55. Freeman, C.; Reynolds, B.; Lock, M.A.; Hudson, J. Impacts of climate change on wetland biogeochemistry. *ITE Annual Report*, **1993/94**, 50 (1994);
56. Freeman, C.; Emmett, B.A.; Reynolds, B. Wetland biogeochemistry & the consequences of global warming. *ITE Annual Report*, **1990/91**, 28 (1991);
57. Cao, M.; Gregson, K.; Marshall, S. Global methane emission from wetlands and its sensitivity to climate change. *Atmospheric Environment*, **19**, 3293 (1998);
58. Mooney, H.A.; Vitousek, P.M.; Matson, P.A. Exchange of materials between ecoterrrestrial systems and the atmosphere. *Science*, **238**, 926 (1987);
59. Kent, D.M. Applied wetlands science and technology. Lewis Publishers, Boca Raton; (1994);
60. Wagner, D.; Pfeiffer, E.M.; Bock, E. Methane production in aerated marshland and model soils: effects of microflora and soil texture. *Soil Biol. Biochem.*, **31**, 999 (1999);
61. Chiles, J., Geostatistics : modeling spatial uncertainty , ed. J. Wiley, 1999
62. Loehle, C.; Li, B., Statistical properties of ecological and geologic fractals, *Ecol. Model.*, **85**, 284 (1996)
63. Kostylev V.; Erlandsson J., A fractal approach for detecting spatial hierarchy and structure on mussel beds, *Marine Biol.*, **139**, 497 (2001)
64. Stumm, W; Morgan, J.J. Aquatic Chemistry, Ed. Jonh Wiley & Sons, Inc, New York, 1a ed. (1996);
65. Geladi, P.; Kowalski, B. R., Partial least-squares regression: a tutorial, *Anal. Chem acta.*, **185**, 1(1986)
66. Beebe, K. R.; Kowalski, B. R., An introduction to multivariate calibration and analysis, *Anal. Chem*, 59, 1007A (1987)

67. Freeman, C., Hawkins, J., Lock, M.A., Reynolds, B., A laboratory perfusion system for the study of biogeochemical responses of wetlands to climatic change. In: Gopal, B., Hillbricht-Ilkowska, A., Wetzel, R.G. (Eds.), *Wetlands and Ecotones: Studies on Land-Water Interactions*. National Institute of Ecology, New Delhi, 75 (1993);
68. Walsh, S. J.; Butler, D. R.; Malanson, G. P., An overview of scale, pattern, process relationships in geomorphology: a remote sensing and GIS perspective, **21**, 183 (1998)
69. Aref, H., The development of chaotic advection, *Phys. of Fluids*,**14**,1315,(2002)
70. Tél, T.; Károlyi, G.; Péntek, Á.; Scheuring, I.; Toroczkai, Z.; Grebogi, C.; Kadtko, J, Chaotic advection, diffusion, and reactions in open flows, *Chaos*,**10**,89,(2000)
71. Rothstein, D.; Henry, E.; Gollub, J.P., Persistent patterns in transient chaotic fluid mixing, *Nature*, **401**, 770 (1999)
72. Weiss, R. F. Carbon dioxide in water and sea water: the solubility of a non ideal gas, *Mar Chem.*, **2**,203,(1974)
73. Trumbore, S. E.; Potencial responses of soil organic carbon to global environmental change, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**, 8284 (1997)
74. Macdonald, J.A., Fowler, D. Hargreaves, K.J., Skiba, U., Leith, I.D., Murray, M.B., Methane emission rates from a northern wetland; response to temperature, water table and transport. *Atmospheric Environ.*, **32**, 3219 (1998);
75. Priemé, A.; Christensen, S.; Galle, B.; Klemetsson, L.; Griffith, D. W. T., Spatial variability of CH₄ uptake in a danish forest soil and its relation to different measurement techniques, *Atmospheric Envir.*, **30**, 1375 (1996)
76. Wachinger, G., Fiedler, S., Zepp, K., Gattinger, A., Sommer, M., Roth, K. Variability of soil methane production on the micro-scale: spatial association with hot spots of organic material and Archeal populations. *Soil Biol. Biochem.*, **32**, 1121 (2000)
77. Hemond, H.F. ,The nitrogen budget of Thoreau bog. *Ecology*, **64**, 99 (1983)
78. Dacey, J.W.H.; Drake, B. G.; Klug, M. J., Stimulation of methane emission by carbon-dioxide enrichment of marsh vegetation , *Nature*, **370**, 47(1994)

79. Ball, A.S.; Drake, B. G.; Stimulation of soil respiration by carbon dioxide enrichment of marsh vegetation, *Soil Biol. Biochem.*,**30**, 1203 (1998)
80. Chapman, S. J.; Thrulow, M., The influence of climate on CO₂ and CH₄ emissions from organic soils, *Agric. For. Meteor.*,**79**, 205 (1996)
81. Stephen, K. D.; Arah, J. R. M.; Daulat, W.; Clymo, R. S., Root mediated gas transport in peat determined by argon diffusion, *Soil Biol. Biochem.*,**30**, 501 (1998)