

CÂMARAS FLUTUANTES PARA MEDIÇÃO DE FLUXO DE GASES NA INTERFACE ÁGUA-AR III : ANÁLISE DE ERROS

Michael Mannich^{1} & Tobias Bernward Bleninger² & Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes³*

Resumo – Câmaras flutuantes, ou câmaras de difusão, são extensamente utilizadas para medição de fluxo de gases em interfaces ar-água, principalmente para avaliar o fluxo de gases em lagos e reservatórios. Foi desenvolvida uma análise de erros das medições, considerando um processo em regime permanente. Os parâmetros que afetam o erro do fluxo são: (i) tempo de medição, (ii) relação área/volume, (iii) velocidade de transferência de gases e (iv) solubilidade do gás. A combinação destas variáveis pode conduzir a sub ou superestimativas do fluxo.

Palavras-Chave – Câmara de difusão, análise de erros, interface água-ar.

FLOATING CHAMBER TO MEASURE GAS FLUXES AT AIR-WATER INTERFACE III : ERROR ANALYSIS

Abstract – Floating chambers, or diffusing chambers, are widely used to measure gas fluxes, especially carbon dioxide, at the air-water interface,. A uncertainty error analysis was performed considering a steady state process. The parameters that affect the error of the fluxes are: (i) the measurement time, (ii) the area to volume ratio, (iii) the gas transfer velocity and (iv) the gas solubility. The combination of these variables can produce under or overestimation of the fluxes.

Keywords – Floating chamber, air-water interface.

1. INTRODUÇÃO

Este artigo faz parte de uma seqüência de três relacionados às câmaras flutuantes para medição de fluxo de gases em interfaces ar-água. Este terceiro artigo apresenta uma análise analítica para estimava de erros e os aspectos relevantes que causadores de erros.

2. ANÁLISE TEÓRICA DE ERROS NA MEDIÇÃO COM CÂMARAS

Considerando um regime de fluxo permanente na interface ar-água, ou seja, gradientes de concentração e velocidade de transferência constantes em um ambiente sem perturbações, o fluxo teórico $q_{TEORICO}$ pode ser descrito como:

$$q_{TEORICO} = K_L (C_W - HC_0) \quad (1)$$

na qual q é o fluxo ($ML^{-2}T^{-1}$), K_L é o coeficiente de transferência (LT^{-1}), H é o coeficiente de Henry adimensional, C_W (ML^{-3}) é a concentração do gás na água e C_0 (ML^{-3}) é a concentração do gás no ar.

¹ Afiliação: Doutorando, Universidade Federal do Paraná (UFPR), e-mail: mannich@upfr.br

² Afiliação: Professor do Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná (UFPR), e-mail: bleninger@upfr.br

³ Afiliação: Professor do Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná (UFPR), e-mail: cris.dhs@ufpr.br

* Autor Correspondente

O fluxo por unidade de área medido na câmara q_{MEDIDO} é expresso por uma diferença de concentração no interior da câmara, ΔC , durante um intervalo de tempo, t . Desta forma tem-se:

$$q_{MEDIDO} = \frac{\Delta C}{t} \frac{V}{A} \quad (2)$$

O fluxo médio medido pode ser descrito pela variação da concentração em um instante t qualquer (dado pela equação 11 de Mannich et al., 2013) e a concentração no instante inicial, C_0 , permitem reescrever a equação 2 como:

$$q_{MEDIDO} = C_0 \left[\left(\alpha + (1 - \alpha) \exp(-\beta t^*) \right) - 1 \right] \frac{V}{tA} \quad (3)$$

A razão entre o fluxo medido (dado pela equação 3) e o fluxo teórico (fluxo no ambiente em regime permanente, equação 1) é definido como “razão de estimativa” η :

$$\eta = \frac{q_{MEDIDO}}{q_{TEÓRICO}} = \frac{1 - \exp(-\beta t^*)}{t^*} \quad (4)$$

A equação 3 representa uma forma de estimar o erro do fluxo em termos relativos. Se $\eta > 1$ o fluxo real é superestimado pela câmara e se $\eta < 1$ o fluxo real é subestimado, definindo assim a razão de estimativa. Adicionalmente, a equação 3 representa a razão de estimativa em função do tempo adimensional (t^*), o qual contempla uma relação de aspecto geométrico dimensional da câmara (A/V), nomeado aqui de razão de aspecto, um termo cinético que representa a velocidade do processo (K_L), β que representa a razão entre o coeficiente de transferência dentro da câmara e no ambiente, e um termo relativo ao gás avaliado que quantifica sua solubilidade em água (H) a uma determinada temperatura. Um aspecto interessante é que o erro do fluxo independe da concentração na água e no ar. O erro absoluto ou relativo podem ser calculados a partir de $\eta - 1$.

3. ANÁLISE DE ERROS

A Figura 1 ilustra a razão de estimativa do fluxo em função de β e do tempo adimensional t^* . Observa-se que a razão decresce com t^* e tende assintoticamente a zero quando t^* tende a infinito. Para as condições ideais, i. e., a câmara reproduz a turbulência no exterior ($\beta=1$) o valor de η é sempre inferior à unidade, isto é, o valor medido é sempre menor do que o valor teórico, o fluxo é sempre subestimado e o erro aumenta quanto mais η for distante de 1.

Para $\beta < 1$ (a câmara reduz turbulência) o fluxo é subestimado para qualquer valor de t^* e para $\beta > 1$ (a câmara induz turbulência) a razão de estimativa pode ser maior que 1 para baixos valores de t^* o fluxo pode ser subestimado para valores maiores de t^* . Observa-se, portanto, que a alteração do regime de turbulência provocado pela câmara pode gerar erros ainda maiores do que considerando apenas o efeito provocado pela redução (ou aumento) do gradiente de concentração ($\beta=1$).

Adicionalmente, quando t^* tende a zero o valor de η tende ao valor de β . Esse resultado pode ser interpretado como se o tempo de monitoramento for muito baixo (próximo a zero) a razão de estimativa tende ao valor de β , que representa a relação entre as velocidades de transferência. Ou seja, sob as condições ideais de menor alteração do sistema a ser medido ($t^* \rightarrow 0$), o erro é

proporcional ao grau de alteração da turbulência provocado pela câmara. Quando t^* tende a infinito as curvas se colapsam e η tende a zero. Isso pode ser interpretado com um tempo de monitoramento suficientemente grande. Neste caso o fluxo real medido tende a zero, uma vez que a diferença de concentração é um número finito e t no denominador da equação 2 é muito grande.

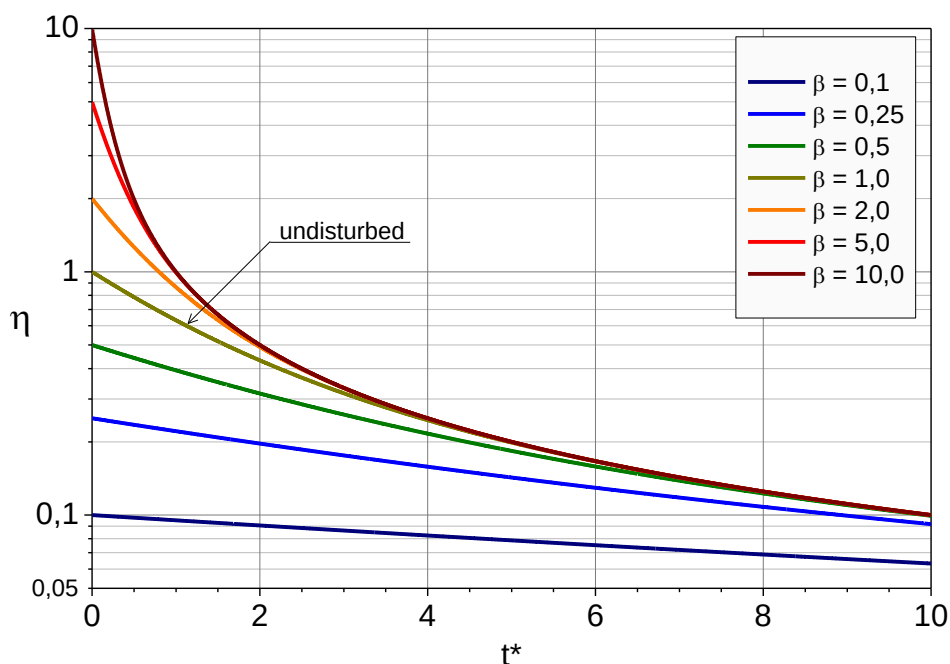


Figura 1 – Razão de estimativa em função de β e t^* .

Portanto, conforme a dependência de t^* (equação 4), o erro cresce quando: (i) aumento o tempo de medição, (ii) aumenta a velocidade de transferência, (iii) aumenta a razão de aspecto (A/V), e (iv) aumenta a solubilidade do gás (aumenta H).

Além das soluções adimensionais e figuras, os resultados apresentados foram baseados em uma câmara e propriedades de um gás específico para permitir visualização simples, uma vez que há muitas variáveis. A análise é realizada para a câmara apresentada por Mannich et al. (2012), cuja razão de aspecto é igual a $7,5 \text{ m}^{-1}$ ($A/V \approx 0,20/0,026$), considerando o gás CO_2 a 20°C em água doce ($H=0,832$ e $Sc=600$).

As Figuras 2 e 3 apresentam a razão de estimativa para a câmara proposta em função de β e da velocidade de transferência, para vários tempos de monitoramento e razões de aspecto. As conclusões são as mesmas obtidas mediante interpretação da Figura 1.

A razão de estimativa decresce com aumento do tempo de monitoramento, uma vez que a concentração na câmara aumenta ou diminui e o gradiente de concentração diminui. E também, quanto maior a velocidade de transferência, ou seja, um fenômeno mais rápido e turbulento, maior é o erro (menor é η) para um dado tempo de monitoramento. Tal resultado implica no mesmo raciocínio anterior, um processo mais veloz acarreta em um aumento (ou diminuição) mais rápido da concentração na câmara e redução do gradiente e por consequência do fluxo.

Em suma, os erros no fluxo se originam devido à mudança de concentração no interior da câmara como reflexo da acumulação de gases em caso de fluxo saindo da interface água-ar ou redução da concentração quando o fluxo tem o sentido oposto. Em ambos os casos o gradiente de

concentração entre água e ar não é permanente e é reduzido com o tempo. Com a redução do gradiente ao longo do tempo o fluxo segue o mesmo comportamento e, portanto, não é constante. A mudança da concentração no interior da câmara é dependente da solubilidade do gás, do coeficiente de transferência que reflete o grau de turbulência na água, da razão de aspecto (área/volume) e do tempo de monitoramento.

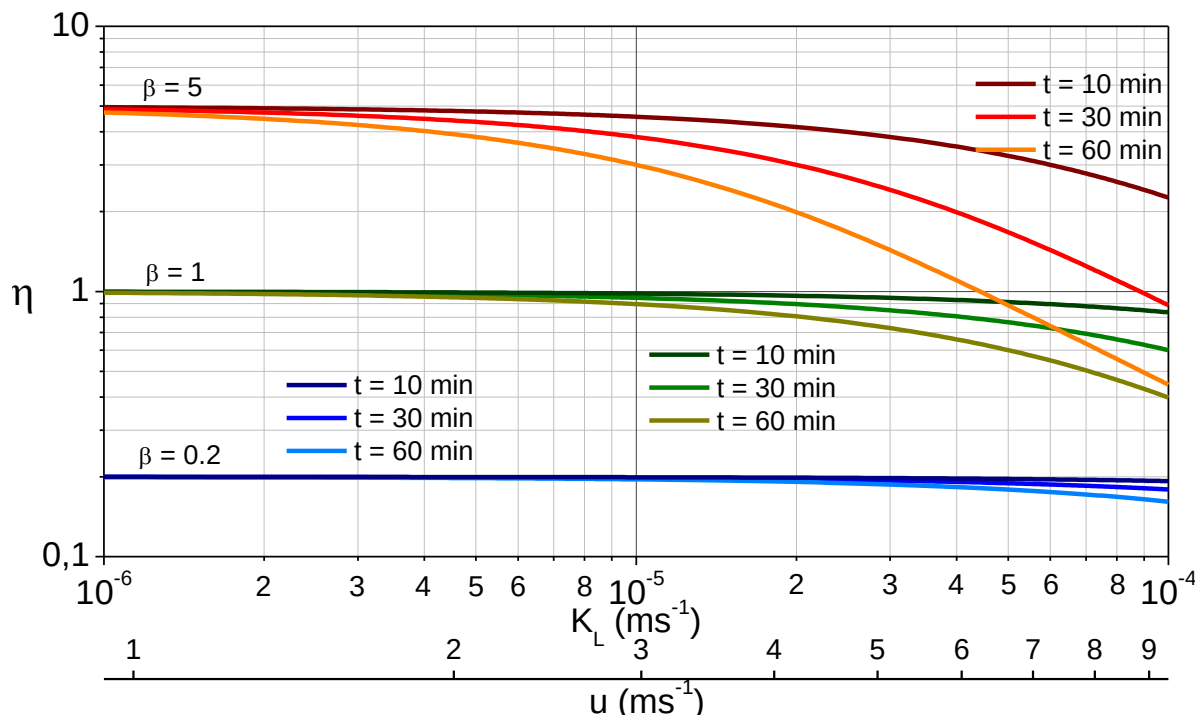


Figura 2 – Razão de estimativa para $A/V=7,5\text{m}^{-1}$ em função do tempo de medição e da influência da câmara na turbulência para CO_2 a 20°C em água doce.

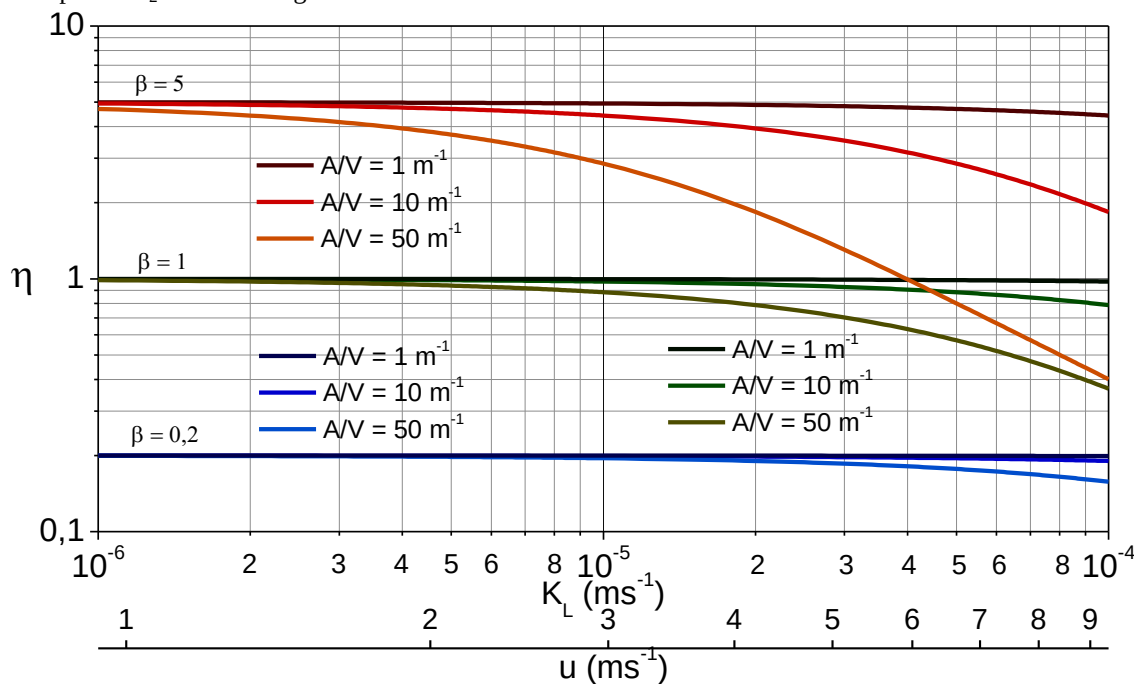


Figura 3 – Razão de estimativa para $t = 10 \text{ min}$ em função de A/V e da influência da câmara na turbulência para CO_2 a 20°C em água doce.

Uma alternativa para reduzir os erros na quantificação dos fluxos é reduzir o tempo de amostragem, no entanto isso implica em um aumento menor de concentração na câmara. Consequentemente, requer um sensor muito sensível para detectar pequenas mudanças de concentração. Geralmente medições de pequenas diferenças de concentração estão associadas a elevados erros relativos. Nestas condições outras considerações podem apresentar efeitos importantes, como por exemplo, homogeneidade. Outra alternativa para reduzir os erros é adotar uma câmara com baixa razão de aspecto (A/V), ou seja, um volume elevado em relação a área. Como consequência, na condição de supersaturação da água o maior volume da câmara proporciona grande diluição do gás transferido para a câmara e em condição de subsaturação confere baixa redução da concentração do gás. Adicionalmente a área menor implica em um fluxo menor e, por consequência, em uma menor alteração da concentração do gás na câmara. Novamente, esta condição entra em conflito com a necessidade de aumento mínimo da concentração na câmara para que seja possível detectá-lo com precisão. Entra também em conflito com a recomendação de Kremer et al. (2003) de que a câmara ótima deve possuir alta relação área/volume. Provavelmente a recomendação foi baseada na ótica dos sensores e análises de gás pela necessidade de aumento da concentração no interior da câmara, mas na considera os erros causados pela mudança da concentração. A solubilidade do gás e a turbulência também são importantes, mas são parâmetros que não podem ser controlados.

Quanto ao parâmetro β , a situação ideal é $\beta=1$. Em outras palavras, a não há alteração das condições de turbulência na camada limite aquática dentro da câmara. Na realidade, alguns fatores podem alterar a turbulência na camada limite aquática. As paredes da câmara exercem bloqueio da ação do vento e ondas. As mesmas paredes, estendidas abaixo da linha d'água podem causar redução da turbulência na camada limite aquática no interior limitado pelas paredes como também pode atuar como um elemento de rugosidade e acrescentar turbulência se há movimento relativo entre a água e a câmara. Tudo depende da profundidade desta extensão, sua forma e distância entre as paredes, o tamanho dos vórtices e a velocidade da água relativa.

Esta questão levanta um questionamento quanto ao método de medição. Tradicionalmente as câmaras são mantidas fixas em uma posição no reservatório. Neste caso os movimentos superficiais da água podem formar grandes vórtices junto à parede da câmara, estendida abaixo da linha d'água, e diminuir a camada limite aquática no interior da câmara. Uma alternativa a fim de reduzir este efeito é deixar a câmara à deriva no reservatório. Todavia, o efeito pode não ser totalmente evitado e perde-se a referência da medição pontual. Em contrapartida, caso o movimento da câmara não seja significativo é uma possibilidade a se estudar, uma vez que em muitos reservatórios e lagos as heterogeneidades superficiais são pequenas. Uma questão a ser respondida é quanto a alteração na velocidade de transferência interfere no fluxo.

Vachon et al. (2010) demonstrou, para a câmara do estudo deles, que a câmara superestima o fluxo mais de 50%. Em um ambiente sob regime de baixa turbulência a superestimação pode alcançar valores até 10 vezes maiores do que o fluxo real e sob baixos níveis de turbulência a superestimação é aproximadamente 50%. Esta informação permite que se analise os gráficos anteriores para valores de β maior do que 1.

Conforme apresentado nas Figuras 2 e 3 sob altos níveis de turbulência a superestimação é atenuada em relação aos regimes de baixa turbulência, de forma similar a apresentada pelos experimentos de Vachon et al. (2010). Isto é justificado pelo fato de que, se a turbulência dentro da câmara é superior à exterior, a câmara acumula o gás mais rapidamente e desta forma reduz o gradiente e desta forma a transferência de massa é reduzida. O parâmetro $\beta>1$ é o único que

explica as conclusões de alguns pesquisadores (Duchemin et al., 1999; Matthews et al., 2003) citar) de que as câmaras superestimam o fluxo.

4. CONCLUSÕES

Em contraste com a maioria das publicações anteriores, muitos parâmetros adicionais como a geometria da câmara, condições ambientais (especialmente na água) dentro e fora da câmara interferem no fluxo medido significativamente. Estas imprecisões não foram consideradas em campanhas de medições reportadas na literatura. E a análise desenvolvida permite corrigir estas imprecisões.

A área da seção transversal da câmara na linha d'água e o volume da câmara acima do nível d'água, denominado neste texto razão de aspecto, é um importante fator de escala característico. Quanto maior a área, maior é o fluxo de massa na interface e quanto maior o volume menor é o aumento ou diminuição da concentração de gás no volume interno da câmara. A razão de aspecto controla a taxa de mudança da concentração. Quanto maior a razão área/volume, maior será o aumento ou diminuição da concentração de gás. Com respeito ao tempo de amostragem, quanto maior, maior será a mudança de concentração na câmara, e conseqüentemente maior a interferência da câmara em contraste com um sistema não perturbado. Em terceiro lugar a velocidade do processo é regida pela velocidade de transferência na interface água-ar, a qual reflete a intensidade da turbulência na camada limite aquática. Quanto maior a velocidade de transferência, maior a taxa de aumento (ou redução) da concentração na câmara.

Estes parâmetros interagem provocando uma maior ou menor, mais rápida ou mais lenta mudança da concentração no interior da câmara. Sob o aspecto teórico do processo físico é mais interessante que a mudança da concentração não seja muito elevada pelo fato de que a alteração da concentração na câmara diminui o fluxo uma vez que o gradiente entre a água e o ar interno se reduz com o tempo. Desta forma, a maior reprodutibilidade do processo real ocorre sob pequenas da concentração do gás na câmara. No entanto, esta situação entra em contradição com a necessidade de alteração mínima da concentração para que seja possível detectar com melhor precisão a mudança de concentração, seja qual for a técnica. Quanto maior o aumento (ou diminuição) da concentração, menor será o erro no cálculo do fluxo, observando isoladamente a questão de medição. Estas duas necessidades que exigem condições opostas naturalmente apontam para um ponto ótimo, ou seja, uma condição na qual o erro geral é minimizado. Isto é, o erro devido à interferência no processo físico devido à mudança de concentração na câmara e o erro devido ao processo de medição.

Considerando a velocidade de transferência igual no interior da câmara e no ambiente externo a câmara sempre subestima o fluxo real. Todavia, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho, verificação experimental ou análise teórica que corrobore tal resultado. Pelo contrário, a literatura reporta que as câmaras superestimam o fluxo. A análise considerando diferenças entre a turbulência dentro da câmara e no ambiente demonstrou a significativa influência dos diferentes regimes de turbulência. Para baixas condições de turbulência no ambiente a indução de turbulência adicional pela câmara controla significativamente os fluxos, os quais são superestimados. Para elevados níveis de turbulência as perturbações adicionais provocados pela câmara são de menor importância, e, adicionalmente, compensadas pela rápida mudança de concentração de gás na câmara.

Em uma análise geral os fluxos são subestimados ($\eta < 1$) para $\beta < 1$ e superestimados ($\eta > 1$) para $\beta > 1$, enquanto o tempo altera o erro também. Em outras palavras, para níveis maiores de turbulência dentro da câmara do que fora (ambiente) o valor medido é maior do que o teórico, e para turbulência menor o fluxo é subestimado. De acordo com a Figura 2 a razão de estimativa é próxima do fator β para valores baixos da velocidade de transferência e menor do que β para valores elevados de K_L . Este efeito se intensifica para maiores valores do tempo de monitoramento. Um comportamento similar é observado analisando a influência da razão de aspecto.

Os resultados indicaram que as medições com câmaras flutuantes podem sub ou superestimar os fluxos. O método para prever e corrigir estes erros requer medições de turbulência na água, próximo à superfície, dentro e fora da câmara, o que é usualmente difícil e oneroso. Simples estimativas destas condições, baseados na velocidade do vento, podem auxiliar as correções. Estas questões, de certa forma, limitam as vantagens das câmaras como uma tecnologia barata e que garante grande mobilidade, o que é essencial para uma alta cobertura espacial. As aplicações futuras das câmaras flutuantes devem: (i) possuir calibração e preferivelmente um projeto padronizado, (ii) requer experimentos para relacionar a turbulência induzida pela câmara para corrigir as medições para diferentes condições ambientais, (iii) considerar medições de condições ambientais e tempo de medição, assim como as características da câmara.

A princípio não se pode afirmar se β é maior ou menor do que a unidade, isto é, se o coeficiente na câmara é maior ou menor do que no ambiente. Tal fato é uma incerteza em virtude das várias interações físicas que ocorrem. Um fator indutor de aumento de turbulência e do coeficiente é o vento, o qual é impossibilitado de atuar na interface água-ar diretamente sobre a câmara, portanto, sob esta ótica o coeficiente no interior é menor. Em contrapartida, a movimentação da massa líquida, por menor que seja, através das paredes da câmara submersas podem induzir a formação de vórtices e reduzir a camada limite aquática e provocar aumento do coeficiente. Ou ainda, as paredes podem estar bastante submersas sendo suficientes para inibir qualquer movimentação da água capaz de interferir na camada limite próxima à superfície. Tais hipóteses devem ser verificadas experimentalmente e teoricamente. Outro fato importante constatado em campo é que com a presença de vento a câmara oscila devido às ondas formadas e devido ao próprio vento atuando diretamente na câmara. Esta movimentação pode induzir turbulência no interior da câmara. Em adição a isso, algumas câmaras como a desenvolvida neste trabalho apresentam um ventilador de pequena potência no seu interior a fim de promover a circulação da massa de ar no seu interior e garantir homogeneidade indispensável para as medições e considerações teóricas. A circulação de ar no interior da câmara apesar de pequeno pode induzir o aumento do coeficiente, todavia não se sabe com que grau de magnitude.

Pode-se concluir desta análise teórica que uma boa estratégia de monitoramento (η próximo de 1) requer: (i) baixos tempos de amostragem; (ii) reconhecimento de que os erros são menores nas condições de menor turbulência; (iii) câmaras com baixa razão de aspecto, isto é, um volume elevado relativamente à área e (iv) a técnica é mais precisa quanto menor for a solubilidade do gás. É interessante destacar que o terceiro item é contrário à recomendação de Kremer et al. (2003).

Todavia, as boas estratégias de monitoramento apresentam alguns contrapontos: (i) a razão de aspecto é fixa (a câmara possui dimensões fixas e espera-se até que padronizadas), (ii) as propriedades do gás e a velocidade de transferência não podem ser controlados. O único parâmetro com liberdade é o tempo de monitoramento que pode ser ajustado conforme o grau de turbulência.

No entanto, costuma-se adotar um tempo de monitoramento padrão, de forma que se torna importante avaliar o nível de erro que se comete nas medições em função das condições de turbulência.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao “Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL” e às empresas de energia elétrica que deram suporte financeiro ao Projeto de P&D ANEEL PE-0064-0002/2009, denominado “Proposta de Metodologia para Monitoramento e Avaliação das Emissões de Gases de Efeito Estufa em Reservatórios de Usinas Hidrelétricas Brasileiras”.

REFERÊNCIAS

- KREMER, J. N., NIXON, S. W., BUCKLEY, B., ROQUES, P. (2003) Technical note: Conditions for using the floating chamber method to estimate air-water gas exchange. *Estuaries*, v.26, pp.985–990.
- KUTZBACH, L.; SCHNEIDER, J.; SACHS, T.; GIEBELS, M.; NYKÄNEN, H.; SHURPALI, N. J.; MARTIKAINEN, P. J.; ALM, J.; WILMKING, M. (2007) CO₂ flux determination by closed-chamber methods can be seriously biased by inappropriate application of linear regression. *Biogeosciences*, v.4, p.1005-1025.
- LAMBERT, M., FRÉCHETTE, J. –L. (2005) Analytical techniques for measuring fluxes of CO₂ and CH₄ from hydroelectric reservoirs and natural water bodies. In *Greenhouse gas emissions – fluxes and processes: Hydroelectric reservoirs and natural environments*. A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm, M. Garneaus [eds]. Springer. New York. pp. 37-60.
- MANNICH, M.; BLENINGER, T. B.; FERNANDES, C. F. S. (2013) Câmaras flutuantes para medição de fluxo de gases na interface água-ar II : Análise teórica. In: *Anais do XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*. Bento Gonçalves-RS.
- MANNICH, M.; FERNANDES, C. V. S.; BLENINGER, T.; MARQUES, M.; FERNANDES, R. L.; MINE, M. R. M. (2012) Desenvolvimento de câmara de difusão para medição de fluxo de dióxido de carbono em lagos e reservatórios. In: *Anais do XXV Congresso Latinoamericano de Hidráulica*, 2012, San José. XXV Congresso Latinoamericano de Hidráulica.
- VACHON, D., PRAIRIE, Y. T., COLE, J. J. (2010) The relationship between near-surface turbulence and gas transfer velocity in freshwater systems and its implications for floating chamber measurements of gas exchange. *Limnology and Oceanography*, v.55, pp.1723–1732.