



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Coordenação de Matéria Condensada, Física
Aplicada e Nanociência

Alan Júlio de Almeida

**Contribuição para o desenvolvimento de um microCTD para monitoramento
oceanográfico em águas rasas**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RIO DE JANEIRO, RJ

2024

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Coordenação de Matéria Condensada, Física Aplicada e Nanociência

Alan Júlio de Almeida

**Contribuição para o desenvolvimento de um microCTD para monitoramento
oceanográfico em águas rasas**

Dissertação de Mestrado Profissional em Física com ênfase em Instrumentação Científica, apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Dr. Geraldo Cernicchiaro

RIO DE JANEIRO, RJ

2024



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO



"CONTRIBUIÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM microCTD PARA
MONITORAMENTO OCEANOGRÁFICO EM ÁGUAS RASAS"

ALAN JÚLIO DE ALMEIDA

Dissertação de Mestrado Profissional em Física
com ênfase em Instrumentação Científica,
apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas
Físicas do Ministério da Ciência Tecnologia e
Inovação. Fazendo parte da banca examinadora
os seguintes professores:

Geraldo Roberto Carvalho Cernicchiaro – Orientador/CBPF

Marcos Henrique Maruch Tonelli – IEAPM

Ana Lucia Ferreira de Barros
Assinado de forma digital por Ana Lucia Ferreira de Barros
Dados: 2024.12.17 18:49:37 -03'00'
Ana Lucia Ferreira de Barros – CEFET-RJ

Rio de Janeiro, 17 de dezembro de 2024.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

A meus pais por tudo.

À minha esposa Carol pelo apoio incondicional.

Aos meus filhos Théo e Júlia pelo amor e felicidade.

A Marinha do Brasil e ao CBPF pela oportunidade.

Ao Prof. Geraldo pela paciência e orientação.

Aos amigos Marco, Siqueira, Ribeiro e Lincoln pela ajuda em momentos cruciais.

RESUMO

A obtenção de perfis de temperatura e condutividade da água do mar em regiões costeiras permite o emprego de instrumentos com características mais flexíveis em relação aos CTD (*conductivity, temperature and depth*) destinados à obtenção de tais medidas em alto mar e grandes profundidades. A popularização da eletrônica analógica e digital na última década estimulou iniciativas de desenvolvimento de "projetos livres" de sondas alternativas construídas com materiais acessíveis e capazes de adquirir dados com qualidade suficiente para estudos nessas localidades. Das três variáveis medidas, temperatura e profundidade contam com relevante oferta sensores de prateleira, sendo a segunda, na verdade, estimada com a medição da pressão da coluna d'água. Por outro lado, a condutividade, que por sua vez é utilizada para estimar a salinidade da água do mar, apresenta poucos dispositivos comerciais de medição adequados para instalação nesse tipo de equipamento, dado que estão mais presentes em instrumentos de bancada. Outro aspecto importante é o invólucro que mantém os sensores em contato com a água ao mesmo tempo que protege as placas eletrônicas que os controlam. Neste trabalho é apresentado um dispositivo denominado sonda μ CTD, dotado de sensores de temperatura e pressão digitais disponíveis comercialmente, e um sensor de condutividade desenvolvido durante este projeto especialmente para integrar à sonda, cujo invólucro é formado por um conjunto de peças e tubos de PVC regularmente empregados para instalações hidráulicas residenciais. O primeiro sensor é um termômetro digital cujo transdutor é uma variação do sensor de temperatura a diodo, e o segundo, um sensor de pressão absoluta piezoresistivo com transdutor construído com tecnologia MEMS (*micro-electromechanical system*). O sensor de condutividade apresenta como transdutor uma célula de condutância de quatro eletrodos operada em corrente contínua e regida por uma interface eletrônica microcontrolada dotada de um circuito de condicionamento de sinais analógicos. Nas medições em bancada o sensor de condutividade demonstrou incerteza dominada pelas incertezas originadas no processo de conversão AD relativo às variáveis de corrente e diferença de potencial. O sensor apresentou também erro relativo entre 3,5% e 6,6% e absoluto máximo de 4,2%. As medições em campo foram comprometidas pelo vazamento de água para dentro do instrumento, mas serviram para validar a sonda μ CTD como alternativa a um marégrafo pela medição da coluna d'água com seu sensor de pressão.

Palavras-chave: salinidade, condutividade, temperatura, perfil, CTD.

ABSTRACT

Obtaining temperature and conductivity profiles of seawater in coastal regions allows the use of instruments with more flexible characteristics in relation to CTD (*conductivity, temperature and depth*) intended to obtain such measurements on the high seas and at great depths. The popularization of analog and digital electronics in the last decade has stimulated initiatives to develop "free projects" of alternative probes built with accessible materials and capable of acquiring data of sufficient quality for studies in these locations. Of the three variables measured, temperature and depth have a relevant supply of shelf sensors, the second being actually estimated by measuring the pressure of the water column. On the other hand, conductivity, which in turn is used to estimate the salinity of seawater, has few commercial measuring devices suitable for installation in this type of equipment, since they are more present in laboratory instruments. Another important aspect is the enclosure that keeps the sensors in contact with water while protecting the electronic boards that control them. In this work, is presented a device named μ CTD probe, which is made with commercially available temperature and pressure sensors, and a conductivity sensor developed from scratch specially to be integrated to the probe, whose enclosure is formed by a set of PVC parts and pipes regularly used for residential hydraulic installations. The first sensor is a digital thermometer whose transducer is a variation of the diode temperature sensor, and the second one, a piezoresistive absolute pressure sensor with transducer built with MEMS (*micro-electromechanical system*) technology. The conductivity sensor has as transducer a four-electrode conductance cell operated in direct current and governed by a microcontrolled electronic interface equipped with an analog signal conditioning circuit. In bench measurements, the conductivity sensor demonstrated uncertainty dominated by the uncertainties arising from the AD conversion process related to the current and voltage variables. The sensor also presented a relative error between 3.5% and 6.6% and a maximum absolute error of 4.2%. Field measurements were compromised by water leakage into the instrument, but served to validate the μ CTD probe as an alternative to a tide gauge by measuring the water column with its pressure sensor.

Keywords: salinity, conductivity, temperature, profile, CTD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: CTD FSI 3.0” MCTD (a) instrumento instalado em gaiola para descida e (b) detalhe dos sensores com célula indutiva (CI), termistor (T) e sensor de pressão (P) (Foto do autor).	33
Figura 1-2: Placa Arduino UNO R3.	34
Figura 1-3: Mapa de localização do cais do anel e do IEAPM, na Enseada dos Anjos em Arraial do Cabo, RJ (retirado de Silva (2019)).	36
Figura 2-1: Sonda XBT.	38
Figura 2-2: Esquema do Sistema de Monitoramento Costeiro elaborado por Silva (2019). Os termômetros digitais estão numerados de 1 a 11.	39
Figura 2-3: Série temporal de perfis de temperatura adquiridos pelo IARA [adaptado de Silva (2019)].	39
Figura 2-4: Circuito do transdutor de temperatura de junção p-n [adaptado de Analog Devices Inc. (2018)].	40
Figura 2-5: Transdutor de pressão piezoresistivo de tecnologia MEMS: (a) ilustração tridimensional; e (b) esquema elétrico [adaptado de TE Connectivity Ltd. (2020)].	42
Figura 2-6: Diagrama T-S de [cortesia do Dr. Nathanaél Dossa].	43
Figura 2-7: Célula de condutividade com dois eletrodos E1 e E2	49
Figura 2-8: Circuito equivalente de Randles para eletrodo conduzindo corrente elétrica em uma solução eletrolítica contemplando a resistência da solução, a capacitância de dupla camada e a resistência de Faraday [adaptado de (SNOOK, MCGREGOR, et al., 2009)].	52
Figura 2-9: Pulso de corrente e resposta de tensão nos terminais de uma célula de dois eletrodos [adaptado de Thirstrup, Snedden e Deleebeeck (2017)].	54
Figura 2-10: Célula de quatro eletrodos imersa em solução eletrolítica.	55
Figura 2-11: Modelo elétrico da célula de quatro eletrodos.	56
Figura 2-12: Ramo shunt-célula.	57

Figura 2-13: Funções de distribuição de probabilidade (a) normal e (b) uniforme [adaptado de Silva (2019)].	60
Figura 3-1: Arranjo esquemático do protótipo A (sem escala).	64
Figura 3-2: Foto do conjunto formado pelas seções central e inferior da sonda μ CTD.	65
Figura 3-3: Célula de condutividade e sensores de temperatura e pressão conectados às placas eletrônicas.	66
Figura 3-4: Foto da entrada do cabo de alimentação e comunicação: (a) exterior e (b) interior.	66
Figura 3-5: Foto do conjunto completo do invólucro da sonda μ CTD.	67
Figura 3-6: Diagrama de blocos do hardware do sistema eletrônico da sonda μ CTD.	68
Figura 3-7: Fotografia da placa B0. A numeração identifica os componentes comentados no texto.	69
Figura 3-8: Placas B0 e B1 empilhadas. A numeração identifica os componentes comentados no texto.	70
Figura 3-9: Fluxograma da rotina principal da placa B0.	71
Figura 3-10: Diagrama de blocos do sensor DS18B20 [adaptado de Analog Devices Inc. (2019)].	74
Figura 3-11: Cápsula de aço inox com sensor de temperatura DS18B20 inserido.	75
Figura 3-12: Esquema do encapsulamento do sensor de temperatura.	75
Figura 3-13: Diagrama de blocos do sensor MS5803-14BA [adaptado de TE Connectivity (2017)].	76
Figura 3-14: Foto do sensor MS5803.	76
Figura 3-15: Sensor de pressão MS5803-01BA encapsulado com resina epóxi.	77

Figura 3-16: (a) célula condutância nº 26 de quatro eletrodos e (b) barra de pinos banhados a ouro.....	79
Figura 3-17: Fotografia da placa B1. A numeração identifica os componentes comentados no texto.	81
Figura 3-18: Diagrama de blocos do esquema de medida.....	83
Figura 3-19: Sinal de acionamento com excitação direta, D, e reversa, R, e respectivos níveis de tensão.	84
Figura 3-20: Forma de onda e instantes de medição de V3.....	85
Figura 3-21: Dinâmica do sinal V0.....	87
Figura 3-22: Fluxograma da rotina principal do protocolo de medida de condutividade.	90
Figura 3-23: Fluxograma da sub-rotina 1 para centralização do V2 na janela do ADC7.....	93
Figura 3-24: Fluxograma da sub-rotina 2 para aquisição de conjunto de dez amostras parciais.	94
Figura 3-25: Fluxograma da sub-rotina 3 para validação e registro de dados da medição.	95
Figura 3-26: Relação entre o número de amostras em um conjunto de dados, n, e o valor crítico, z.	98
Figura 3-27: Variação da condutividade da água do mar em relação às variáveis de temperatura, profundidade e salinidade na região de Cabo Frio, conforme Escala de Salinidade Prática de 1978 (UNESCO, 1978).	102
Figura 3-28: (a) Medidor multiparâmetro portátil AKSO COMBO BASIC; (b) o instrumento mostrando a condutividade de uma solução produzida com NaCl.....	104
Figura 4-1: Células (a) 9, elaborada com conectores de pinos, e (b) 11 elaborada com fragmento de conectores de borda de placa PCI.	106
Figura 4-2: Séries de 25 amostras dos sinais das células 9 e 11 para solução c30.....	107

Figura 4-3: Ajustes manuais da referência de offset do amplificador dos sinais das células 9 e 11 realizados antes da aquisição de uma série de dados.	108
Figura 4-4: Série de dados brutos de diferença de potencial na célula 19.	109
Figura 4-5: Mapa com a distribuição das medidas de condutância e incerteza propagada da conversão AD.	110
Figura 4-6: Constante de célula calculados nos quatro diferentes métodos.	114
Figura 4-7: Condutividade das soluções de referência versus condutância medida pela sonda μ CTD.	115
Figura 4-8: Valores de constantes de célula referente a cada método de determinação.	116
Figura 4-9: Concentração das soluções de NaCl versus condutividade elétrica para as séries de dados de referência, e obtidos com medidor comercial e a sonda μ CTD.	117
Figura 4-10: Comparação entre os dados de condutividade elétrica de referência e medida com a sonda μ CTD.	118
Figura 4-11: Histograma com a distribuição dos erros de condutividade elétrica estimada pelo dispositivo em relação à referência em bins de 0,25 mS/cm.	119
Figura 4-12: Sonda μ CTD presa em campo para teste em capô na estação marégrafo do Cais do Anel.	120
Figura 4-13: Gráfico temporal da pressão medida pela sonda μ CTD e altura relativa da maré dada pelo marégrafo do Cais do Anel.	121
Figura 4-14: Esquema de referenciação de um marégrafo de princípio sonoro [adaptado de (IBGE, 2022)].	122
Figura 4-15: Característica da saída do marégrafo versus pressão medida pela sonda μ CTD.	122
Figura D-1: Diagrama do sistema de alimentação da placa B0.	141
Figura D-2: Conexões da MCU da placa B0.	141

Figura D-3: Diagrama de conexões do circuito integrado de relógio de tempo real DS1302 da placa B0.	142
Figura D-4: Diagrama de conexões do modulo de cartão micro SD da placa B0.	142
Figura D-5: Diagrama de conexões do circuito integrado de comunicação serial RS-485 MAX485 da placa B0.	143
Figura D-6: Diagrama dos conectores dos sensores de pressão e temperatura da placa B0. .	144
Figura D-7: Diagrama dos conectores verticais e externos da placa B0.	144
Figura D-8: Layouts das camadas de cobre inferiores e superiores da placa B0.	145
Figura D-9: Diagrama do sistema de alimentação da placa B0.	146
Figura D-10: Conexões da MCU da placa B0.	147
Figura D-11: Diagrama dos conectores verticais e externos da placa B1.	147
Figura D-12: Diagrama de conexões do circuito de acionamento (driver) do sensor de condutividade.	148
Figura D-13: Diagrama de conexões do circuito de condicionamento de sinais de tensão do ramo shunt-célula.	149
Figura D-14: Layouts das camadas de cobre inferiores e superiores da placa B1.	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Composição de um quilograma de água do mar com clorinidade $Cl = 19,374 \%$ [adaptado de (MILLERO, 2002)].	45
Tabela 3-1: Campos da string de saída da sonda μ CTD.	72
Tabela 3-2: Valores de variáveis físicas ambientais adotados para determinação de condutividade das soluções salinas.	101
Tabela 3-3: Valores ideais de concentração das soluções salinas de NaCl e de condutividade elétrica.	102
Tabela 3-4: Dados de referência das soluções de NaCl utilizadas para caracterização da célula de condutância.	103
Tabela 4-1: Resumo dos dados de incertezas das medições de condutância.	112
Tabela 4-2: Parâmetros geométricos da célula de condutância.	113

ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

AC	<i>Alternate Current – Corrente alternada</i>
ADC	<i>Analog-to-Digital Converter</i> - Conversor analógico-digital
Argo	Rede global de flutuadores autônomos que adquirem perfis verticais de temperatura e salinidade da água dos oceanos até uma profundidade de 2000 metros
<i>Cave Pearl</i>	Projeto de desenvolvimento de sistemas de registro de dados em código aberto para educação científica e pesquisa ambiental
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
C_{DC}	Capacitância de dupla camada
CRM	<i>Certified Reference Material – Solução Padrão de Condutividade</i>
CT	<i>Conductivity and Temperature</i> – Instrumento de medição de Condutividade e Temperatura
CTD	<i>Conductivity, Temperature and Depth</i> – Instrumento de medição de Condutividade, Temperatura e Profundidade
CTDizzle	Modelo de CTD de código aberto
DC	<i>Direct Current – Corrente contínua</i>
DS18B20	Termômetro digital de resolução programável
EEPROM	<i>Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory</i> – Memória de somente leitura eletricamente apagável.
FRE	<i>Fall Rate Equation – Equação de queda livre de uma sonda XBT</i>
Garrafa de Nansen	Recipiente utilizado para coleta de amostras de água da água do mar para posterior análise em laboratório
Garrafa de Niskin	<i>Idem</i>
FSI 3.0” MCTD	Modelo de CTD produzido pela fabricante norte-americana Falmouth Scientific, Inc.

GPS	<i>Global Positioning System</i> - Sistema de Posicionamento Global
I ² C	<i>Inter-Integrated Circuit</i> – Protocolo de comunicação serial entre circuitos integrados digitais
IARA	Interface de Acompanhamento Remoto do Ambiente Marinho
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEAPM	Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira
MCP4725	Conversor Digital-Analógico de 12 bits com memória EEPROM
MEMS	<i>Micro electro-mechanical system</i> – Sistema micro eletromecânico
μCTD	Sonda “micro” CTD elaborada nesse projeto
MS5803	Sensor digital de pressão miniaturizado
NTC	<i>Negative Temperature Coefficient (thermistor)</i> – (<i>Termistor de</i>) <i>coeficiente de temperatura negativo</i>
OpenCTD	Modelo de CTD de código aberto
PSS-78	<i>Practical Salinity Scale 1978</i> – Escala de Salinidade Prática de 1978
PSU	<i>Practical Salinity Unit</i> – Unidade de medida de Salinidade obtida pelo método de condutividade
PCI	<i>Peripheral Component Interconnect</i> – <i>Padrão de conectores de bordas de placas de circuito impresso.</i>
ROM	<i>Read Only Memory</i> – Memória de somente leitura
RS485	<i>Recommended Standard 485</i>
RTD	<i>Resistive temperature detector</i> – Detector de temperatura resistivo
SBE 911 plus	Modelo de CTD produzido pela fabricante norte-americana Sea-Bird Electronics, Inc.
SiMCosta	Sistema de monitoramento da costa brasileira.
SIODOc	Sistema Integrado de Obtenção de Dados Oceanográficos
SPI	<i>Serial Parallel Interface</i> – Interface Serial Paralela

<i>Strain Gauge</i>	Extensômetro. Transdutor utilizado para converter tensões mecânicas em variação de resistência elétrica frequentemente utilizado em sensores de pressão.
SRCF	Sistema de Ressurgência de Cabo Frio
TBJ	Transistor Bipolar de Junção
XBT	<i>eXpendable Bathy Thermograph</i> – Batitermógrafo descartável

SUMÁRIO

1	Introdução	27
1.1	Histórico e importância para a oceanografia	28
1.2	Estado da arte.....	31
1.3	Projetos abertos.....	33
1.4	Características da região	35
2	Fundamentos teóricos.....	37
2.1	Perfil térmico	37
2.2	Determinação da profundidade.....	41
2.3	Salinidade	43
2.3.1	Salinidade e constituição do sal marinho	44
2.3.2	Salinidade prática	46
2.3.3	Aspectos da medição de condutividade em líquidos.....	48
2.3.4	Princípio da medida.....	53
2.4	Sensores analógicos e digitais	58
2.5	Incertezas	59
3	Materiais e métodos	63
3.1	Constituição física do instrumento	63
3.2	Sistema eletrônico embarcado	67
3.3	Sensores de temperatura e pressão	73
3.4	Sensor de condutividade	77

3.4.1	Célula de condutância.....	78
3.4.2	Placa eletrônica.....	80
3.4.3	Diagrama de blocos e esquema de medida.....	82
3.4.4	Protocolo de medida.....	89
3.4.5	Tratamento dos dados.....	96
3.4.6	Procedimento de calibração.....	99
4	Resultados e discussão.....	105
4.1	Medidas em bancada com o sensor de condutividade.....	105
4.1.1	Ajuste automático de <i>offset</i>	105
4.1.2	Condutância.....	109
4.1.3	Constante de célula.....	112
4.1.4	Condutividade.....	116
4.2	Medições em campo.....	119
5	Conclusão.....	125
	Bibliografia.....	127
Apêndice A	Cálculo da Salinidade Prática PSS78.....	135
Apêndice B	Código Python para cálculo da Salinidade Prática PSS78.....	137
Apêndice C	Código Python para cálculo iterativo da condutividade.....	139
Apêndice D	Diagramas e <i>layouts</i> das Placas B0 e B1.....	141
Apêndice E	Produção Científica.....	151

1 Introdução

Um instrumento CTD (da sigla em inglês, *conductivity, temperature, and depth*) é uma sonda submersível empregada para medir condutividade elétrica e temperatura da água do mar em função da profundidade. A medição da pressão da coluna d'água é utilizada para estimar a profundidade a partir da relação entre ambas. A condutividade elétrica por sua vez é utilizada para determinação indireta da salinidade da água do mar, a qual é uma medida da quantidade de sais presentes em uma porção de água do mar, tendo como unidade de medida a sigla PSU, acrônimo de *Practical Salinity Unit*¹.

O instrumento é formado por um conjunto de sensores organizados dentro de um invólucro, normalmente constituído de metal ou resina, materiais esses que determinam a profundidade que o CTD pode alcançar. Outros sensores podem ser adicionados ao conjunto, incluindo medição de parâmetros químicos ou biológicos, como oxigênio dissolvido e fluorescência de clorofila, esta última uma indicação da concentração de organismos fotossintéticos microscópicos (fitoplâncton) presentes na água.

É comumente instalado em estruturas metálicas cilíndricas içadas por cabo denominadas *Rosettes*, historicamente empregadas para descida de vários instrumentos de uma só vez a partir de navios oceanográficos, viabilizando a obtenção de medições em uma coluna d'água, ou perfis. Outra forma de instalação é em linhas de fundeio de boias oceanográficas, onde os instrumentos possuem uma profundidade fixa e proporcionam séries temporais de dados. A comunicação com computadores centrais é feita por cabos de dados de conexão convencional ou que operam por indução eletromagnética.

O propósito desse projeto é desenvolver um dispositivo capaz de realizar medições de condutividade, temperatura e pressão em águas costeiras e com custo reduzido em relação aos CTD comerciais. O protótipo obtido é denominado sonda μ CTD.

As medições de pressão e temperatura terão como base sensores comerciais. Por outro lado, para a medição de condutividade é desenvolvida uma célula de condutância de quatro eletrodos. A mesma é acionada e monitorada por um sistema eletrônico menos complexo que o

¹ Discutida na Seção 2.3.2.

normalmente utilizado nesse tipo de aplicação, graças à programação em microcontrolador de um protocolo de medição em corrente contínua inteligente para realização de medições *in situ* com baixa taxa de amostragem.

Tal objetivo pode ser desdobrado nas seguintes etapas:

1. Elaborar uma célula de condutividade com materiais acessíveis;
2. Desenvolver o sistema eletrônico e o método de medição do sensor de condutividade;
3. Selecionar sensores de temperatura e pressão comerciais;
4. Desenvolver um sistema eletrônico embarcado microcontrolado capaz de realizar a interface para os três sensores, controlar os tempos de aquisição de dados, processá-los, armazená-los localmente e transmiti-los a um sistema remoto;
5. Programar o monitoramento de parâmetros físicos de interesse, nomeadamente pressão, temperatura e condutividade da água do mar;
6. Elaborar um invólucro com materiais acessíveis capaz de proteger o sistema embarcado e os sensores em uma coluna d'água de dez metros;
7. Montar o dispositivo e conectá-lo a um sistema integrador de instrumentados; e
8. Realizar medições e comparar com dados de referência.

1.1 Histórico e importância para a oceanografia

De acordo com Stewart (2008), até a década de 1960, as medições de salinidade e temperatura da água do mar em função da profundidade eram majoritariamente realizadas com garrafas de Nansen, desde o estabelecimento dessa técnica em 1890. Tratava-se de um dispositivo composto por um tubo com válvulas em cada extremidade para coletar em imersão amostras de água do mar para posterior determinação da salinidade por análise em laboratório. Também possuía dois termômetros de reversão, sendo um protegido da pressão hidrostática por um invólucro rígido e o outro sem essa proteção, de forma que o primeiro era usado para registrar a temperatura e o segundo, a pressão, com o uso de correções apropriadas.

Cerca de 20 garrafas eram presas a um cabo por dois grampos em suas extremidades cada uma em intervalos de dezenas a centenas de metros com o qual eram descidas pelo bordo de um navio. A distribuição das garrafas no cabo era determinada de forma que a maioria delas estivesse nas camadas superiores da coluna d'água, onde há maior variação vertical de temperatura.

A queda de um mensageiro liberado do navio através do cabo acionava a primeira garrafa abrindo um mecanismo no grampo superior que a prendia, fazendo com que a mesma girasse sobre o grampo inferior. Esse movimento causava o fechamento das válvulas e o consequente encerramento da amostra d'água no tubo. Os termômetros de reversão tinham sua temperatura registrada pela geometria de “rabo de porco”, que segregava o volume de mercúrio dilatado referente à variação de temperatura.

A abertura do grampo superior também permitia que o mensageiro seguisse seu caminho para baixo e liberasse um segundo mensageiro posicionado abaixo do grampo inferior da garrafa acionada. Este por sua vez seguia até a segunda garrafa de Nansen para acioná-la, onde o processo se repetia. Após todas as garrafas terem sido invertidas, o cabo era recolhido para retirada das amostras de água do mar e leitura dos termômetros a bordo do navio.

Em 1955 os oceanógrafos Neil Brown e Bruce Hamon desenvolveram o primeiro CTD, instrumento eletrônico capaz de conduzir as medições ora realizadas com as garrafas de Nansen, mas com a vantagem de que, em vez de apenas duas dezenas de pontos, um perfil vertical contínuo de temperatura e salinidade era adquirido com somente um equipamento contendo os três sensores integrados. Os sinais da medição eram transmitidos através de um cabo de comunicação até um receptor a bordo do navio durante a descida.

Nos anos seguintes, com a gradual adoção do CTD em detrimento das garrafas de Nansen por cientistas, a estrutura oceânica pode ser mais bem conhecida, se mostrando mais complexa do que os dados obtidos com as garrafas pudessem sugerir. Os oceanógrafos teóricos foram forçados a investigar processos em uma escala mais fina, coerente com a resolução vertical de dados muito maior em relação ao método anterior, resultando em novas descobertas e teorias (BROWN, 1974).

O dispositivo original funcionava de forma totalmente analógica e apresentava medições com acurácia inferior ao método clássico, porém eram consideradas suficientes para muitos propósitos como por exemplo a identificação de massas d'água (HAMON e BROWN, 1958). Posterior evolução seguiu as tendências da eletrônica nas décadas seguintes, como o emprego de circuitos integrados analógicos e digitais, resultando em medições tão ou mais precisas que as garrafas de Nansen proporcionavam (BROWN, 1974).

Aprimoramentos nos sensores e a adoção de um microcontrolador resultaram na década de 1980 em uma nova versão com maior acurácia e menor dispersão nas medições, além de um instrumento mais flexível, com possibilidade de troca de sensores sem abertura do instrumento, bem como instalação de sensores adicionais com reconhecimento automático por parte do sistema microprocessado (BROWN, 1988), alcançando assim as principais características que moldam os diversos modelos de CTD produzidos atualmente por diferentes fabricantes (XIAO, ZHANG, *et al.*, 2023).

A produção de séries temporais em pontos e profundidades fixas também é um método de medição de difícil execução com garrafas de Nansen, sendo comum para obtenção desse tipo de medida o emprego de CT, uma variação do CTD sem o sensor de profundidade. Um dos modelos de boias do projeto SiMCosta (Sistema de Monitoramento da Costa Brasileira), por exemplo, posicionadas em diversos pontos ao longo da costa brasileira, é equipado com um CT medindo condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido na superfície (SIMCOSTA, 2024). Já o projeto SIODOC (Sistema Integrado de Obtenção de Dados Oceanográficos) adquiriu, na costa de Arraial do Cabo, RJ, medições de seis variáveis atmosféricas e sete oceânicas, incluindo condutividade e temperatura com oito CT fixos em sua linha de fundeio em diferentes níveis de profundidade (CANDELLA, PEREIRA e OLIVEIRA, 2015).

O programa Argo gerencia uma rede global de flutuadores autônomos que fazem uso do CTD de forma totalmente inovadora ao empregá-lo para coletar informações da coluna d'água até 2.000 metros em diversos pontos, aproveitando-se das correntes oceânicas para se deslocarem.

Dotado de uma bolsa inflável a óleo, um flutuador Argo imerge por aumento de sua densidade até a profundidade de mil metros, se deslocando à deriva das correntes marinhas por nove dias. No décimo dia, sua densidade é elevada ainda mais para alcançar a profundidade de dois mil metros para então iniciar uma subida lenta até a superfície. Durante esse trajeto, o CTD adquire os perfis de condutividade e temperatura daquele ponto. Após a emersão, os dados adquiridos e a localização dada pelo Sistema de Posicionamento Global, GPS², são transmitidos pela antena do flutuador via satélite para os computadores do programa. Com os dados

³ *Negative Temperature Coefficient.*

transmitidos e sua missão eventualmente atualizada, o flutuador reinicia seu ciclo operacional de dez dias (ARGO PROGRAM OFFICE, 2024).

Por fim, as garrafas de Nansen também foram superadas na funcionalidade de coletar amostras, o que é realizado atualmente com as garrafas Niskin, cujo mecanismo de fechamento é composto por um sistema simples de cabos sem a necessidade inversão (HARARI, 2021).

1.2 Estado da arte

Após sua consolidação durante a década de 1990 os instrumentos CTD foram cada vez mais aprimorados, principalmente em relação aos seus sensores originais. Os avanços da microeletrônica possibilitaram o acréscimo de funcionalidades e capacidade de processamento e armazenamento de dados e a integração de protocolos de transmissão digital modernos, além da diversificação dos sensores em diversos aspectos, tais como princípio físico, alimentação elétrica, frequência de amostragem e material de fabricação.

A medição de temperatura é usualmente realizada com sensores clássicos, bem disseminados em diversas áreas de aplicação, sendo predominantemente feita com termistores e detectores de temperatura resistivos, RTD, principalmente os modelos de Platina Pt-100. Os sensores de condutividade e pressão por sua vez são objetos de inovações recorrentes.

São majoritariamente encontrados sensores de pressão derivados de três princípios: resistência variável à deformação, piezoresistividade e ressonância. O primeiro é classicamente explorado com os *strain gauges*, ou extensômetros, os quais são formados por finas folhas metálicas que quando tensionadas apresentam variação de resistência elétrica proporcional. Já os dois últimos estão relacionados com a tecnologia de semicondutores, especialmente com a tecnologia MEMS, a qual é uma realidade consolidada para ambos os princípios, continuando a apresentar evoluções (HAN, HUANG, *et al.*, 2023). Eles também são mais empregados em instrumentos CTD do que os *strain gauges*.

Os sensores de cristal de quartzo ressonante atuam de forma sofisticada. Eles medem indiretamente a pressão através da medição das frequências de vibração de dois ressonadores, compostos cada um por um cristal de quartzo associado a um diafragma, o qual se deforma pela pressão externa. Os ressonadores são construídos de forma que apresentem frequências diferentes para a mesma pressão. Isso possibilita que a influência da temperatura seja anulada

pela medida diferencial. Apresentam alta precisão, mas são caros e complexos de fabricar (XIAO, ZHANG, *et al.*, 2023).

A piezoresistividade é a propriedade de um material que sofre variação de resistência mediante à aplicação de uma força externa, possibilitando a medição da pressão proporcional à mesma. Os sensores piezoresistivos são muito utilizados para medição de altas pressões e são também os mais frequentes em CTD destinados a operar em grandes profundidades. A fabricação miniaturizada, calibração e produção em lotes desses sensores contam com materiais e processos bem conhecidos e consolidados na indústria (XIAO, ZHANG, *et al.*, 2023).

Por outro lado, a medição de condutividade conta com uma diversidade apreciável de sensores disponíveis, o que é uma consequência de uma numerosa combinação de configurações para realização dessa medida. Os sensores de condutividade elétrica podem ter como princípio físico a medição da resistência (ou condutância) por passagem de corrente no líquido ou de forma indutiva. No primeiro caso, uma corrente elétrica que atravessa a água do mar é imposta por terminais elétricos em contato com a mesma, os quais também medem a respectiva diferença de potencial. No segundo caso, são utilizadas duas espiras acopladas magneticamente e isoladas do meio. A forma, disposição e a quantidade de terminais e de espiras também podem variar, assim como a frequência de excitação (THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021).

Um equipamento comercial de referência, como por exemplo o modelo Sea-bird SBE 911 plus utiliza como sensores para medição das três variáveis uma célula de condutividade de quatro eletrodos, um termistor de coeficiente de temperatura negativo, NTC³, e um sensor de pressão de cristal de quartzo ressonante (XIAO, ZHANG, *et al.*, 2023). Regularmente um instrumento desse tipo apresenta um custo financeiro elevado, consequência de sua precisão e robustez.

Um outro modelo, o FSI 3.0” MCTD fabricado pela Falmouth Scientific, Inc, mostrado na Figura 1-1 (a), é equipado com uma célula de condutividade indutiva, um termistor com aspecto de agulha e um *strain gauge* de material semiconductor protegido por membrada (FALMOUTH SCIENTIFIC, INC, 2000), conforme detalhe (b).

³ *Negative Temperature Coefficient.*

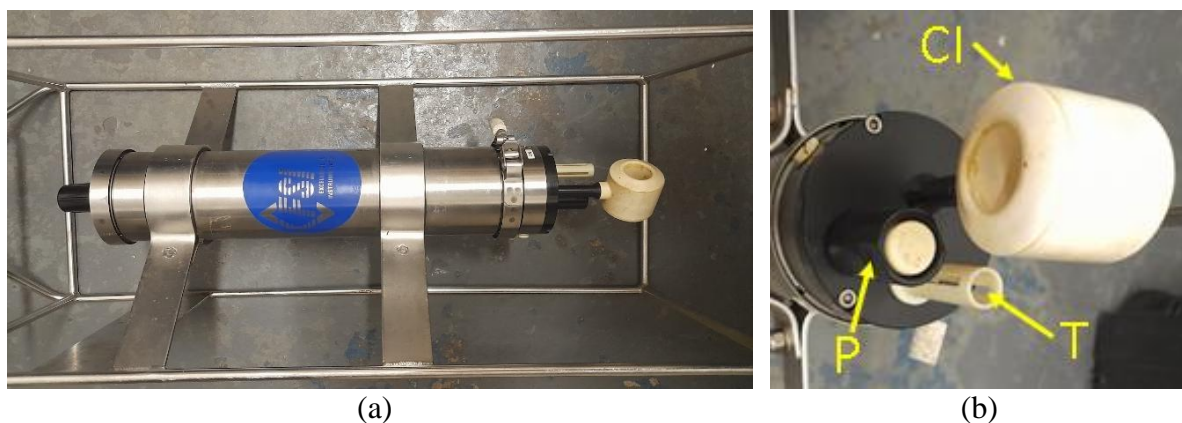


Figura 1-1: CTD FSI 3.0” MCTD (a) instrumento instalado em gaiola para descida e (b) detalhe dos sensores com célula indutiva (CI), termistor (T) e sensor de pressão (P) (Foto do autor).

Sensores elaborados a partir de fibra ótica e de tecnologia MEMS têm sido investigados visando contornar interferências eletromagnéticas a que os CTD são suscetíveis (THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021). Outra tecnologia incorporada em alguns modelos é a comunicação por indução magnética com cabos compatíveis, que ao permitir a transferência de dados sem conectores em baixo d’água trouxe mais robustez ao instrumento.

1.3 Projetos abertos

Apesar da numerosa disponibilidade e diversidade de modelos de instrumentos CTD, sua aplicação é restrita a contextos muito específicos, uma vez que são tipicamente grandes e caros. O desenvolvimento de instrumentação de baixo custo desempenha um papel fundamental nos estudos ambientais marinhos e representa um dos aspectos mais inovadores da pesquisa oceanográfica atual. Para estudos em regiões costeiras, onde a profundidade da água raramente excede 200 m, o custo da pesquisa com esse tipo de instrumento é uma barreira para pesquisadores formais e informais que trabalham com orçamentos limitados, incluindo cientistas de países em desenvolvimento, como o Brasil, oceanógrafos cidadãos, educadores ambientais e estudantes de todos os níveis interessados em entender e conduzir medições em suas localidades (MOŽEK, PEČAR e VRTAČNIK, 2024).

Diante desse cenário, iniciativas para elaboração de instrumentos oceanográficos a partir de materiais acessíveis surgiram nos últimos anos. Valendo-se do conceito de *open source*, projetos de instrumentos científicos têm sido elaborados e disponibilizados na *internet* sob uma licença “aberta” para que os mesmos possam ser utilizados, estudados, copiados, modificados

e redistribuídos por qualquer pessoa ou instituição sem qualquer restrição, ou com restrições que apenas garantam que outros usuários tenham os mesmos direitos sob os quais foram obtidos.

Inseridos nesse contexto, sistemas computacionais portáteis, também conhecidos como sistemas microcontrolados ou embarcados, aliados à diversidade de peças oferecidas por impressoras 3D permitem o desenvolvimento de instrumentos de pesquisa úteis e versáteis a um baixo custo sem precedentes (PEARCE, 2014).

Os projetos OpenCTD (THALER, NECHES, *et al.*, 2020) e CTDizzle (BLACK, 2020) apresentam dispositivos acessíveis e capazes de operar em regiões costeiras. São montados com componentes eletrônicos e mecânicos disponíveis no comércio ou em grandes varejistas *online*. Em ambos os casos, um microcontrolador baseado na plataforma Arduino, cuja versão UNO R3 é mostrada na foto da Figura 1-2, controla uma matriz de sensores cujos dados obtidos são armazenados em um arquivo de texto em cartão SD enquanto a energia é fornecida por uma bateria de lítio padrão de 3,7 V.



Figura 1-2: Placa Arduino UNO R3.

Os dois instrumentos diferenciam-se principalmente nos seus respectivos invólucros. O OpenCTD tem seus componentes instalados dentro de um tubo de PVC podendo ser descido até 100 m, enquanto que o CTDizzle apresenta duas versões, uma feita com tubo de acrílico e a outra, de alumínio, testadas até 80 m.

1.4 Características da região

A costa da região de Cabo Frio, RJ, apresenta condições ambientais ímpares devido ao sistema de ressurgência costeira, presente graças à combinação de fenômenos atmosféricos e marítimos que culminam no afloramento de volumes de águas profundas sobre águas superficiais da plataforma continental sudeste do Brasil. A ressurgência é um fenômeno caracterizado por variabilidades de temperatura e de salinidade, bem como pelo transporte de nutrientes e plânctons do fundo do mar para sua superfície, onde por sua vez esses micro-organismos encontram as condições ideais para realização de fotossíntese.

Nessa região, a temperatura e a salinidade variam no verão e no inverno entre 12 a 27 °C e 35 a 37 PSU, respectivamente (OLIVEIRA, 2014). Na costa brasileira, a temperatura média da superfície varia entre 21 e 28 °C. No tocante à salinidade, a maior parte da água dos oceanos apresenta valores entre 34,6 e 34,8 PSU (STEWART, 2008).

Além da relevância científica, o Sistema de Ressurgência de Cabo Frio, SRCF, se mostra como um conveniente campo experimental para o desenvolvimento de sensores para instrumentação oceanográfica. O Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira, IEAPM, localizado em Arraial do Cabo, RJ se aproveita científica e tecnologicamente da SRCF.

Dentre os recursos que o IEAPM emprega, está uma estação marégrafa localizada no Cais do Anel a 900 m do IEAPM, conforme ilustrado no mapa de localização da Figura 1-3. Na estação, estão instalados um marégrafo de princípio sonoro e uma cadeia vertical de dez termômetros digitais dispostos na coluna d'água de dez metros.

Ambos os instrumentos estão conectados a um integrador de instrumentos denominado Interface de Acompanhamento Remoto do Ambiente Marinho, IARA formando o sistema de monitoramento costeiro descrito por Silva (2019). Ao IARA, a sonda μ CTD também será conectada.

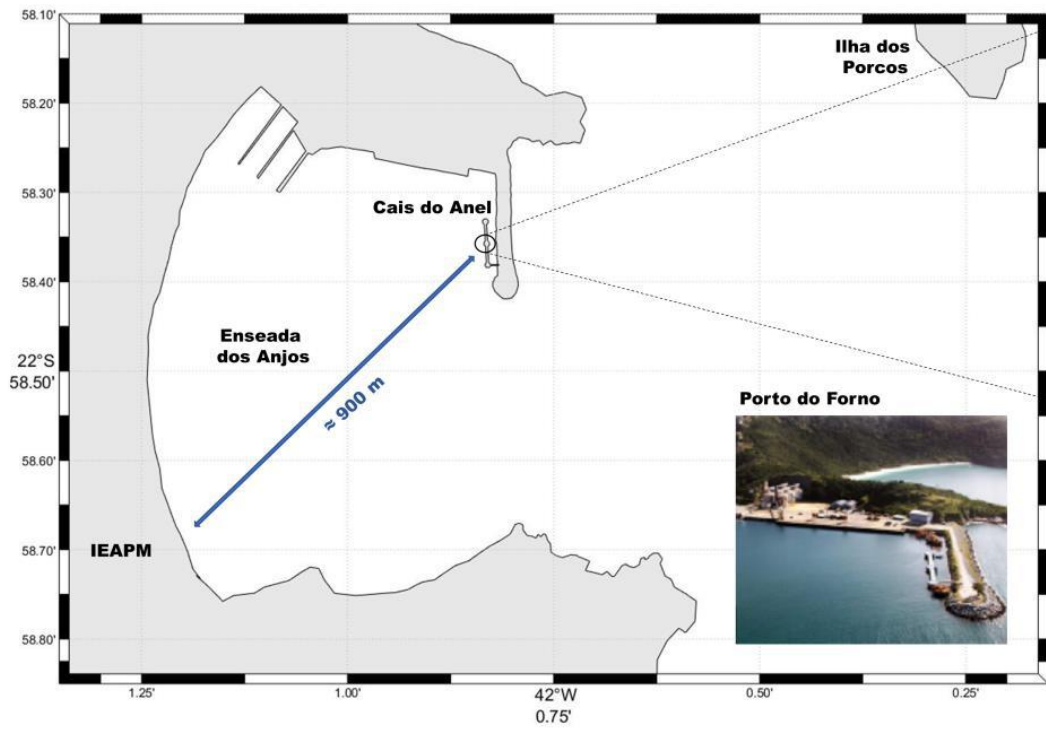


Figura 1-3: Mapa de localização do cais do anel e do IEAPM, na Enseada dos Anjos em Arraial do Cabo, RJ (retirado de Silva (2019)).

2 Fundamentos teóricos

Dentre todos os sensores que medem as propriedades da água do mar, o CTD é especialmente importante, pois condutividade, temperatura e profundidade são informações físicas críticas dos oceanos, suficientes para descrever matematicamente o estado da água do mar e identificar processos climáticos de superfície e massas d'água, além de alimentar modelos numéricos de dinâmica oceânica (HARARI, 2021). Essas três variáveis também fornecem parâmetros necessários para outras medidas ambientais, como por exemplo a estimativa de velocidade do som na água do mar (JONES, 1999).

Juntamente com a temperatura, a salinidade desempenha papel fundamental em análises e estudos de oceanografia, pois permite a compreensão do ciclo da água, circulação oceânica e mudanças climáticas. Fenômenos como trocas térmicas entre massas d'água, evaporação, precipitação, deságue de rios, bem como congelamento e derretimento do gelo marinho influenciam a distribuição de temperatura e salinidade na superfície do oceano e por essas variáveis podem ser analisados (STEWART, 2008).

2.1 Perfil térmico

A maior parte dos dados de temperatura nos oceanos obtidos nas últimas décadas foram adquiridos com sondas XBT⁴, ou batitermógrafo descartável, mostrado na Figura 2-1. Trata-se de um instrumento de queda livre em formato balístico, que em sua parte dianteira possui um termistor NTC em formato de agulha conectado diretamente ao console de aquisição do navio por dois fios de cobre enrolados em sentidos contrários em dois carretéis, um instalado na sonda na parte de trás e o outro, no tubo de lançamento. De fabricação simples, o XBT tem sua profundidade determinada pela contagem de tempo aplicada à sua equação de queda livre, FRE⁵.

⁴ *Expendable bathythermographs.*

⁵ *Fall Rate Equation.*



Figura 2-1: Sonda XBT.

Originalmente desenvolvidos para uso militar na década de 1960, esses instrumentos foram largamente empregados para obtenção de perfis de térmicos na camada superior do oceano para fins científicos, principalmente na década seguinte (GOURETSKI e RESEGHETTI, 2010). De fato, estudos indicam que 38% dos dados de temperatura encontrados no *World Ocean Database* 2013 (WOD13) foram adquiridos por sondas XBT, lançadas entre 1970 a 2001 (BOYER, ANTONOV, *et al.*, 2013). Ainda que apresentem relevantes incertezas relativas à sua estimativa de profundidade, os dados oriundos dos lançamentos de sondas XBT embasam estudos importantes, como a avaliação da tendência de aquecimento do oceano nos últimos anos (LYMAN, GOOD, *et al.*, 2010).

Em outra direção, Silva (2019) propõe a utilização de termômetros digitais modelo DS18B20 para monitoramento temporal de coluna d'água de dez metros em águas costeiras através de um arranjo em cadeia com onze desses sensores no sistema IARA, sendo um para medir a temperatura do ar e dez, da água, conforme ilustrado na Figura 2-2. O gráfico de uma série de perfis de temperatura adquiridas por esse sistema e expressa em escala de cores é mostrada na Figura 2-3.

Após calibrados em laboratório, os mesmos podem apresentar exatidão de $\pm 0,1$ °C, superior aos à faixa de $\pm 0,5$ °C de fábrica, tornando-o elegível como alternativa para medição de temperatura em água rasas (LOPES, CANDELLA e CERNICCHIARO, 2019).

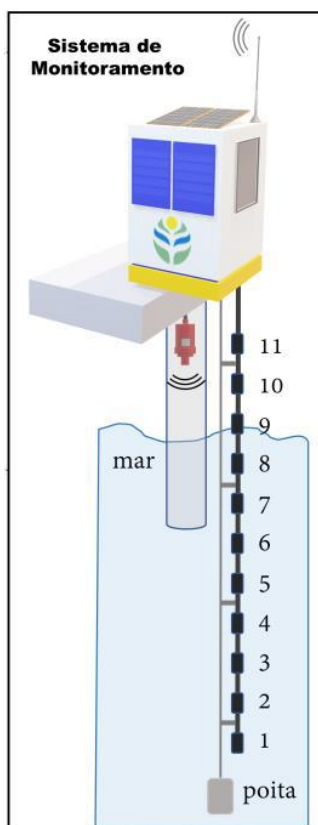


Figura 2-2: Esquema do Sistema de Monitoramento Costeiro elaborado por Silva (2019). Os termômetros digitais estão numerados de 1 a 11.

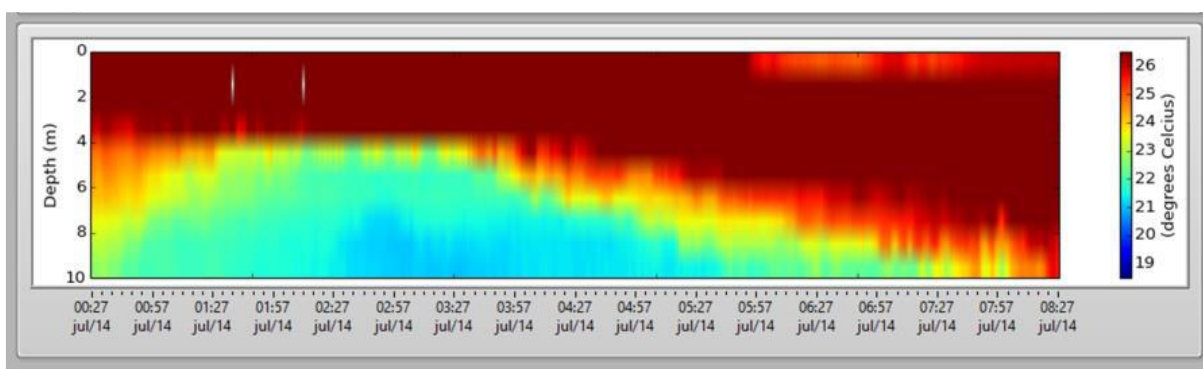


Figura 2-3: Série temporal de perfis de temperatura adquiridos pelo IARA [adaptado de Silva (2019)].

O princípio de medida desse sensor se baseia na migração de elétrons na banda de valência para a banda de condução numa junção p-n mediante o fornecimento de energia na forma de calor. Assim, a capacidade de condução de corrente da junção se eleva juntamente com a temperatura.

O transdutor do sensor é constituído de dois transistores bipolares de junção, ambos polarizados na região ativa e com respectivos coletor e base em curto-circuito, de forma que a junção base-emissor atue como um diodo⁶, como ilustrado na Figura 2-4 (ANALOG DEVICES INC., 2018). Então, similarmente ao diodo⁷, sua tensão na junção base-emissor é sensível à temperatura (HOROWITZ e HILL, 2017):

$$V_{BE} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_C}{I_{S(T)}} + 1 \right) \quad (2-1)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T , a temperatura em Kelvin, q , a carga do elétron, I_C , a corrente de coletor, e $I_{S(T)}$, a corrente de saturação, dependente da temperatura.

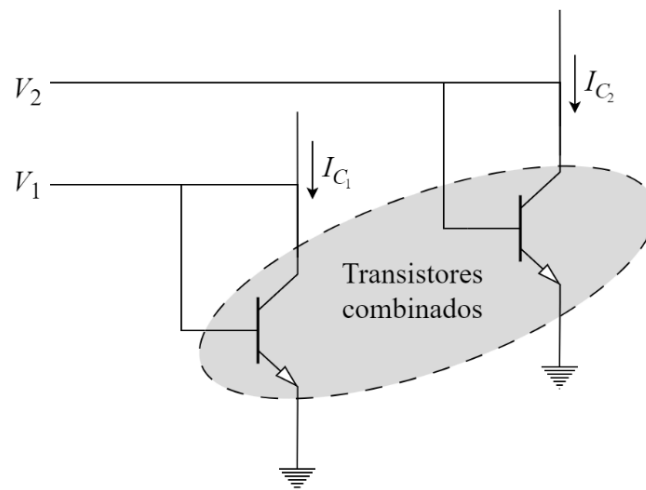


Figura 2-4: Circuito do transdutor de temperatura de junção p-n [adaptado de Analog Devices Inc. (2018)].

Na região ativa, $I_C \gg I_{S(T)}$, de forma que o termo $+1$ no argumento do logaritmo pode ser desprezado (HOROWITZ e HILL, 2017). Além disso, a corrente de saturação é uma propriedade dependente, em última instância, do processo de fabricação do componente (JHA e SANCHEZ, 2015). Assim, para um par de transistores fabricados em um *chip* sob essa condição, pode-se escrever:

⁶ Apropriadamente essa configuração é conhecida como “modo diodo”.

⁷ Isolando I_c na equação seguinte obtém-se a equação de Shockley do diodo.

$$V_2 - V_1 = N \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{C_2}}{I_{C_1}} \right) \quad (2-2)$$

Onde V_1 e V_2 são as tensões elétricas na junção base-emissor dos dois transistores, N é uma constante dependente do processo de fabricação, e I_{C_1}/I_{C_2} é a razão das correntes de coletor, um parâmetro constante derivado do casamento adequado dos transistores (ANALOG DEVICES INC., 2018).

2.2 Determinação da profundidade

Embora a parte mais profunda do oceano alcance 11.000 m, os instrumentos CTD são empregados majoritariamente na faixa dos 2.000 m superiores do oceano. Seus sensores de pressão têm como requisitos básicos serem capazes de operar em uma faixa grande de medição enquanto apresentam estabilidade e acurácia em alta pressão, características encontradas nos modelos piezoresistivos.

Nesse grupo podemos considerar os sensores da família MS5803, os quais gozam de reconhecida popularidade para medição de pressão hidrostática em projetos de *hardware* aberto, como por exemplo os instrumentos desenvolvidos para monitoramento ambiental em cavernas inundadas (BEDDOWS e MALLON, 2018), e robôs subaquáticos controlados remotamente (DOMINIK FRETZ, 2014).

Um material piezoelétrico é caracterizado pela sua capacidade de converter força aplicada em diferença de potencial elétrico e vice-versa. De maneira similar, um transdutor piezoresistivo converte a força externa que atua sobre sua superfície em variação de resistência elétrica (LIU, JIANG, *et al.*, 2023):

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{2} \pi (\sigma_l - \sigma_t) \quad (2-3)$$

onde R e ΔR são a resistência elétrica do piezoresistor e sua variação, π é denominado coeficiente piezoresistivo, inerente ao material e medido como o inverso de Pascal, Pa^{-1} , e σ_t e σ_l são as tensões mecânicas (*stress*) sofridas pelo piezoresistor nas direções transversal e longitudinal, respectivamente, medidas em Pascal, Pa, ambas em consequência da pressão externa.

O transdutor utilizado nos sensores da família MS5803 utiliza quatro piezoresistores em configuração de ponte de Wheatstone, como ilustrado na Figura 2-5. Os piezoresistores são feitos de forma que, quando expostos à pressão atmosférica, as resistências elétricas de todos sejam iguais e a ponte de Wheatstone esteja em equilíbrio, ou seja, apresente tensão nula na saída V_o (TE CONNECTIVITY LTD., 2020).

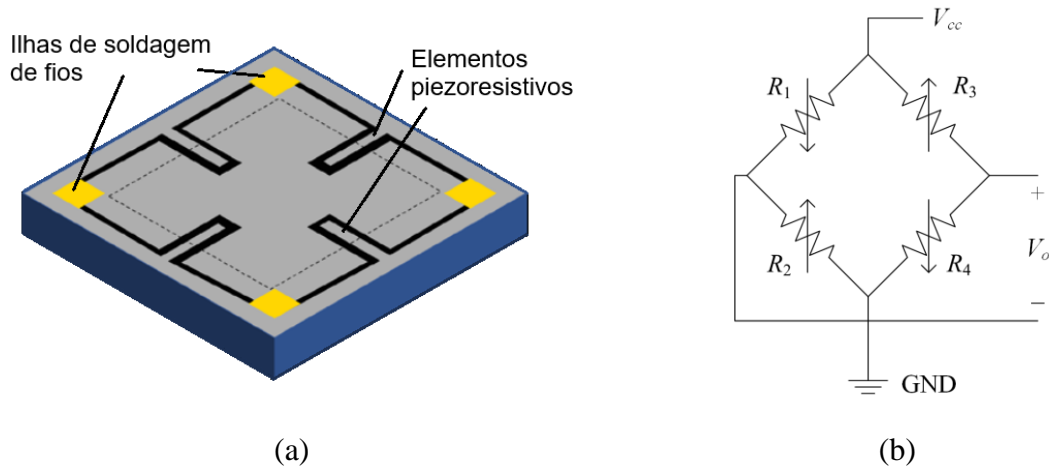


Figura 2-5: Transdutor de pressão piezoresistivo de tecnologia MEMS: (a) ilustração tridimensional; e (b) esquema elétrico [adaptado de TE Connectivity Ltd. (2020)].

Um material flexível, geralmente uma membrana ou diafragma, é utilizado para proteger o transdutor e transmitir mecanicamente a pressão do meio externo para o mesmo. À medida que a pressão aplicada sobre a membrana se altera, ela se deforma e tensões mecânicas são gradualmente induzidas nos piezoresistores causando variação de suas resistências, o que resulta na perda de equilíbrio da ponte de Wheatstone. A tensão de saída da ponte assume valores em função das variações das resistências, ΔR_i , de cada piezoresistor, permitindo a medição da pressão (LIU, JIANG, *et al.*, 2023):

$$V_o = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta R_1}{R_1} - \frac{\Delta R_2}{R_2} + \frac{\Delta R_3}{R_3} - \frac{\Delta R_4}{R_4} \right) V_{cc}$$

com

(2-4)

$$\frac{\Delta R_i}{R_i} = \frac{1}{2} \pi (\sigma_{il} - \sigma_{it})$$

onde V_{cc} e V_o são respectivamente a tensão elétrica de alimentação (polarização) e o sinal de saída da ponte de Wheatstone, $i = 1, 2, 3$ e 4 é o índice de cada piezoresistor, R_i e ΔR_i são a

resistência elétrica e sua variação referente ao i -ésimo piezoresistor, e σ_{it} e σ_{il} são as tensões mecânicas (*stress*) sofridas pelo i -ésimo piezoresistor nas direções transversal e longitudinal.

2.3 Salinidade

Uma variedade de fenômenos e processos que ocorrem no oceano são relacionados à distribuição e variação da salinidade. Por exemplo, as espécies marinhas são adaptadas a determinadas faixas de salinidade, sendo então considerada em estudo de faunas. O derretimento de geleiras reduz a salinidade onde esses eventos ocorrem, possibilitando o monitoramento desse processo através dessa variável. A estratificação da água é afetada pela salinidade diretamente, bem como pela sua influência na densidade. Atinente a isso, juntamente com a temperatura, pode ser utilizada para identificar massas d'água por meio dos diagramas T-S, como o da Figura 2-6 (HARARI, 2021).

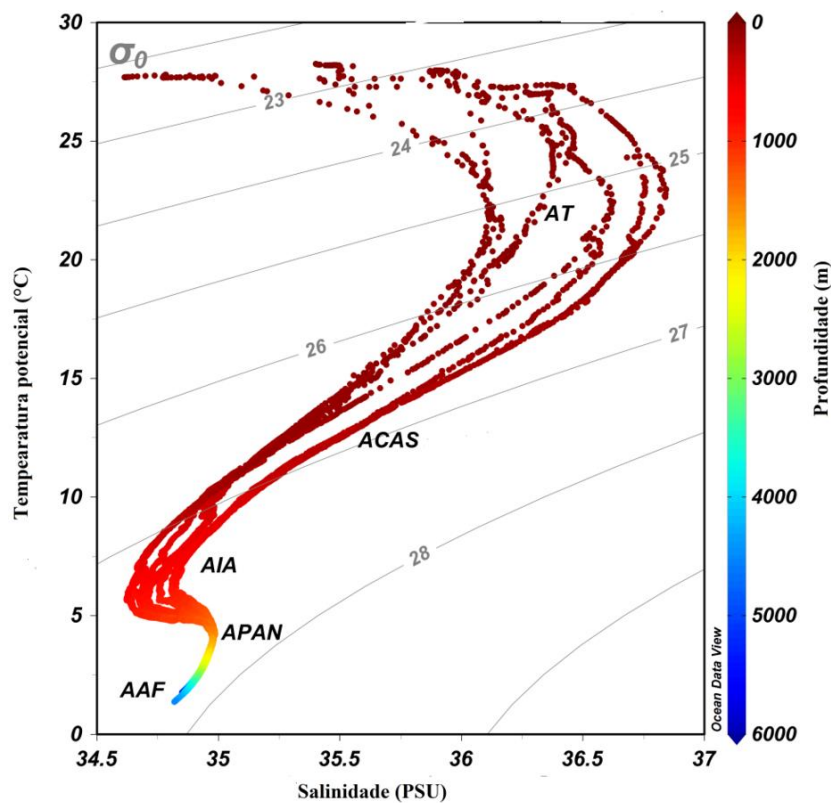


Figura 2-6: Diagrama T-S de [cortesia do Dr. Nathanaël Dossa].

Definida como a fração em massa da quantidade total de sais dissolvidos em uma porção de água do mar, a salinidade, S , é expressa em g/kg ou ‰ (STEWART, 2008). Embora tal

definição sugira procedimentos de medição de sua densidade, ou seja, de quantificação de seus constituintes, tais técnicas são restritas a laboratórios (MILLERO, 2002).

Por outro lado, a medição da salinidade da água do mar *in situ* com instrumentos CTD é realizada de forma indireta pela medição de sua **condutividade elétrica**, a qual é proporcional à quantidade de espécies químicas eletricamente carregadas presentes na amostra de água do mar, representando praticamente todas as partículas contidas na definição de salinidade acima. A salinidade medida por esse método é denominada **salinidade prática** e expressa pela sigla PSU, também sendo admitida a expressão de valores sem unidade (UNESCO, 1978).

2.3.1 Salinidade e constituição do sal marinho

A determinação da salinidade pelo método tradicional envolvendo a evaporação da água, seguida da secagem e pesagem dos sais interfere no resultado final, pois ao submeter a água do mar a temperaturas necessárias para completa eliminação das moléculas de H₂O, os bicarbonatos e carbonatos são decompostos em óxidos (KO₂ e NaO₂), e alguns halogênios são perdidos durante o aquecimento para secagem (HCl e HBr) alterando assim o peso final dos constituintes salinos (MILLERO, 2002).

Por outro lado, a composição química da água do mar é medida por diversos pesquisadores desde o início do século XIX, tendo sido observado que a relação entre seus principais componentes pode em boa aproximação ser considerada constante (PAWLOWICZ, FEISTEL, *et al.*, 2016), conforme proporções discriminadas na Tabela 2-1.

Tal regularidade é válida em todos os oceanos e profundidades, e ainda que a concentração total de sais na água do mar (salinidade) possa variar espacial e temporalmente, a proporção de cada espécie presente em uma amostra, como dito, persiste. Isso sugeriu que a salinidade pudesse ser estimada pela quantificação de apenas um dos elementos presentes no sal marinho (MILLERO, 2002).

A análise química completa da água do mar permitiu a obtenção da relação entre a salinidade e a concentração dos íons de Cloro, denominada clorinidade⁸:

⁸ Tradução livre de “*Chlorinity*”.

$$S_T = a Cl(\text{‰}) \quad (2-5)$$

Onde S_T é a “salinidade verdadeira”, Cl , a clorinidade, $a = 1,8056$ proposto por Dittmar em 1884 e $a = 1,8148$ proposto por Lyman e Fleming em 1940, ambos comparáveis ao valor de $\Sigma g_i / Cl = 1,8154$ da Tabela 2-1.

Tabela 2-1: Composição de um quilograma de água do mar com clorinidade $Cl = 19,374 \text{ ‰}$ [adaptado de (MILLERO, 2002)].

Espécie (i)	g_i / Cl	g_i	$g_i / \Sigma g_i$
Cl^-	0,998910	19,3529	55,03%
Na^+	0,556614	10,7838	30,66%
SO_4^{2-}	0,140000	2,7124	7,71%
Mg^{2+}	0,066260	1,2837	3,65%
Ca^{2+}	0,021270	0,4121	1,17%
K^+	0,020600	0,3991	1,13%
HCO_3^-	0,005524	0,1070	0,30%
Br^-	0,003470	0,0672	0,19%
$B(OH)_3$	0,000996	0,0193	0,05%
CO_3^{2-}	0,000830	0,0161	0,05%
Sr^{2+}	0,000410	0,0079	0,02%
$B(OH)_4^-$	0,000407	0,0079	0,02%
F^-	0,000067	0,0013	0,00%
OH^-	0,000007	0,0001	0,00%
$\Sigma =$	1,815402	35,171	100,00%

A salinidade medida por análise química completa da água do mar é a única forma confiável de sua determinação, porém demanda muito tempo e não é conveniente para trabalhos de rotina. Por sua vez, a titulação com nitrato de prata, AgNO_3 , permite a medição da concentração dos íons de Cloro na água do mar, denominada como clorinidade (PAWLOWICZ, FEISTEL, *et al.*, 2016). A comparação entre medições de clorinidade e de salinidade pelo método de evaporação, secagem e pesagem resultaram na relação (MILLERO, 2002):

$$S = 0,03 + 1,805 Cl(\text{‰}) \quad (2-6)$$

2.3.2 Salinidade prática

A condutividade elétrica da água do mar depende da temperatura, da salinidade e em grau muito menor da profundidade (pressão). Sais como Cloreto de Sódio, NaCl , se dissociam na água dando origem a cátions Na^+ e ânions Cl^- que migram na presença de campo elétrico estabelecendo assim uma corrente elétrica.

Uma vez que a água do mar constitui então uma solução eletrolítica, cujo eletrólito é o sal marinho, de composição bem conhecida conforme descrito acima, suas propriedades físico-químicas são regidas majoritariamente por seus componentes principais. Estudos para medição de sua condutividade remontam ao fim do século XIX. Ao longo do século XX e atualmente diversos aparatos e estratégias de medição dessa grandeza foram e são concebidos e testados (THOMAS, THOMPSON e UTTERBACK, 1934; JONES e CHRISTIAN, 1935; CHAMBERS, STOKES e STOKES, 1956; JOHNSON e ENKE, 1970; BRAUNSTEIN e ROBBINS, 1971; UNESCO, 1978; WU, KOCH, *et al.*, 1994; HUANG, PASCAL, *et al.*, 2011; BAPTISTA, MATOS, *et al.*, 2019; THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021; MOŽEK, PEČAR e VRTAČNIK, 2024).

A partir da década de 1950 a condutividade elétrica ganhou espaço para medições *in situ*, tendo sua adoção na oceanografia consolidada já nas duas décadas seguintes (PAWLOWICZ, FEISTEL, *et al.*, 2016), o que motivou a formulação por coordenação da UNESCO da Escala de Salinidade Prática de 1978, PSS-78⁹, associada esse método de medição.

⁹ *Practical Salinity Scale 1978*

A Escala de Salinidade Prática de 1978 foi elaborada com base em dados de condutividade medidos em soluções com salinidades variáveis preparadas por diluição de sais em água destilada ou por evaporação desta (PERKIN e LEWIS, 1980). Este procedimento garante a uniformidade da composição dessa água do mar sobre a faixa de salinidade de interesse (UNESCO, 1978).

Uma solução padrão de *KCl* de concentração precisamente especificada em 32,435.6 g/kg constitui o padrão de condutividade reprodutível equivalente à condutividade da água do mar padrão, cuja clorinidade certificada é de 19,3740 ‰, ou seja, de salinidade igual a 35 ‰ na escala associada à Equação (2-6) (UNESCO, 1978).

A **salinidade prática**, S_p , de uma amostra de água do mar é uma grandeza adimensional definida como (UNESCO, 1978):

$$S_p = 0,0080 - 0,1692R_{15}^{1/2} + 25,3851R_T + 14,0941R_T^{3/2} - 7,0261R_T^2 + 2,7081R_T^{5/2} \quad (2-7)$$

com

$$R_{15} = \frac{c(S_p; 15; 0)}{c(KCl; 15; 0)} \quad (2-8)$$

onde o numerador é o valor da condutividade da amostra e o denominador, o da solução padrão de *KCl*, ambas a 15 °C e pressão atmosférica. A escala é válida para $2 \leq S_p \leq 42$.

Os coeficientes da Equação (2-7) foram definidos por ajuste linear com $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$, $R_{15} = 1$, e $S_p = 35$, o mesmo valor numérico de salinidade S da água do mar padrão a 15 °C (PERKIN e LEWIS, 1980). Millero (2002) e Lewis (1980) apresentam equações complementares para o cálculo da salinidade prática para valores diferentes de temperatura e de pressão atmosférica, as quais estão contempladas nas etapas de cálculo constantes no Apêndice A, adaptado de Unesco (1978).

A Equação (2-7) estabelece uma escala de salinidade definida a partir da condutividade (ou R_T) manifestada pela água do mar (STEWART, 2008), enquanto que as Equações (2-5)**Erro! Fonte de referência não encontrada.** e (2-6) refletem uma faixa de valores de salinidade intrinsecamente atrelada à clorinidade referente à composição química da água do mar.

Essa nova escala rompe com a relação $S-Cl$ em favor de uma relação $S-R$, de forma que todas as águas com a mesma razão de condutividade possuem a mesma salinidade, independentemente de suas composições – e clorinidades - serem idênticas ou não (MILLERO, 2002).

Embora algumas aplicações necessitem de uma precisão de 0,001 PSU, a precisão típica para medições oceanográficas é de cerca de 0,1 PSU, o que pode demandar acurácia superior a 0,1 mS/cm do sensor de condutividade (HUANG, PASCAL, *et al.*, 2011).

2.3.3 Aspectos da medição de condutividade em líquidos

Célula de condutividade

A condutividade elétrica é uma propriedade intensiva da matéria, ou seja, não depende das dimensões do corpo, mas sim da substância da qual a mesma é formada. Por sua vez, a condutância é uma propriedade extensiva e está relacionada com o corpo em que é mensurada, ou seja, seu valor se altera conforme a massa ou volume em análise. A relação geométrica entre ambas pode ser utilizada para medição indireta da condutividade pela condutância.

No caso dos sólidos, o volume do corpo condutor é bem caracterizado geometricamente pelo seu comprimento longitudinal l e sua seção transversal A , de tal forma que a condutividade k é calculada em função da condutância G através da relação fornecida pela eletricidade clássica¹⁰ (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 1996):

$$k = G \frac{l}{A} \quad (2-9)$$

A unidade de medida da condutância é o Siemens¹¹, S , e o da condutividade elétrica, o $S m^{-1}$.

¹⁰ A condutância e a condutividade são respectivamente os inversos da resistência e da resistividade elétricas.

¹¹ O Siemens é o inverso do Ohm.

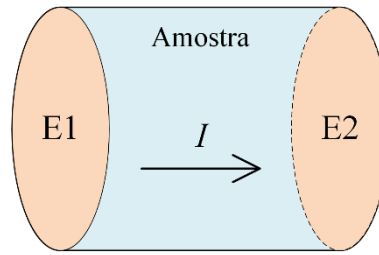


Figura 2-7: Célula de condutividade com dois eletrodos E1 e E2

A condutividade de um líquido pode ser calculada de forma similar, porém como os líquidos não têm forma definida, o volume da amostra precisa estar encerrado¹² por uma **célula de condutividade**, com geometria delimitada por dois eletrodos E1 e E2 condutores de área A posicionados nas extremidades do segmento l , conforme ilustrado na Figura 2-7.

Se a corrente I imposta a passar pela célula entrando por E1 e saindo por E2, com respectivos valores de tensão elétrica V_{E1} e V_{E2} , ambas conhecidas, a condutância da amostra nesse caso pode ser calculada por:

$$G = \frac{I}{V_{Célula}} \quad (2-10)$$

onde $V_{Célula} = V_{E1} - V_{E2}$.

O parâmetro que relaciona a condutância com a condutividade é denominado **constante de célula**, $K_{célula}$, definido como:

$$K_{célula} = \frac{k}{G} \quad (2-11)$$

A natureza geométrica da constante de célula pode ser verificada pela combinação das equações (2-9) e (2-11):

$$K_{célula} = \frac{l}{A} \quad (2-12)$$

A unidade de medida da constante de célula é m^{-1} .

¹² Exceto em casos de células de imersão.

A obtenção de $K_{célula}$ por meio da Equação (2-12) é restrita a alguns tipos de célula, como por exemplo as de fluxo contínuo, formada por um segmento tubular cujo volume com comprimento e seção transversal bem definidos encerra a amostra em estudo. Células com essas características podem ser empregadas como células primárias, as quais permitem a determinação direta da condutividade elétrica de amostras através da medida da condutância. São utilizadas em órgãos de metrologia para rastreabilidade de condutividade e também para calibração de células secundárias por transferência de fluido (BRINKMANN, DAM, *et al.*, 2003).

Há também células que são imersas no líquido sem abrigá-lo em um volume definido, de forma que a amostra assume aspecto geométrico de difícil caracterização. Via de regra, a constante de célula nesses casos precisa ser levantada através da Equação (2-11). Isso é feito a partir da medição da condutância de uma solução eletrolítica de condutividade elétrica de referência previamente determinada (METLER TOLEDO, 2019), conhecida como solução padrão de condutividade ou material de referência certificada, CRM¹³ (THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021). A constante de célula é então calculada pela divisão da condutividade de referência pelo valor de condutância medida.

Como dito acima, a condutividade elétrica da água do mar sofre influência da temperatura, com a condutância sendo afetada igualmente, pois a relação entre ambas é um fator geométrico, que em nosso contexto é a própria constante de célula a ser determinada. Isso significa que para a correta aplicação da Equação (2-11), essas grandezas devem ser tomadas na mesma temperatura, ou seja se o rótulo da solução padrão indica o valor de condutividade de referência em 25 °C, a condutância deve ser mensurada com a solução nessa temperatura. Caso a medida seja conduzida em temperatura diferente, o valor da condutância obtido deve ser corrigido para 25 °C (METLER TOLEDO, 2019). O procedimento de correção é descrito na Seção 3.4.5.

Efeitos deletérios

A condução de corrente elétrica em um eletrólito é frequentemente acompanhada por transferência de massa e carga através da interface eletrodo-solução, com adesão ou descarga de íons nos eletrodos. Por isso, a medição da resistência ôhmica (recíproca de condutância) de

¹³ *Certified Reference Material*

um eletrólito não é tão simples como em um sólido, de forma que processos químicos e físicos que ocorrem nos eletrodos devem ser considerados para correta medição da diferença de potencial associada à migração de cargas elétricas através do volume da solução (BRAUNSTEIN e ROBBINS, 1971; THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021).

A **polarização de eletrodo** é um efeito sempre presente que resulta do acúmulo de partículas eletricamente carregadas nas superfícies dos eletrodos durante a passagem de corrente elétrica. Esse acúmulo tem como consequência a formação de duas camadas de cargas elétricas, às quais podem ser associadas a uma capacitância, denominada **capacitância de dupla camada**, C_{DC} , ou de interface (BRAUNSTEIN e ROBBINS, 1971; THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021). A capacitância de dupla camada e a impedância complexa¹⁴ formada em associação com a resistência do eletrodo são relevantes a ponto de exigir cuidados especiais para reduzir sua influência (FELDMAN, POLYGALOV, *et al.*, 2001).

Como as interações das partículas elétricas no eletrodo e na dupla camada podem depender criticamente da composição química da amostra que está sendo investigada, bem como da natureza química e física dos eletrodos utilizados, a polarização de eletrodo é um efeito deletério difícil de evitar a partir de adequações na amostra ou nos eletrodos. No entanto, ela pode ser anulada com a adoção de excitação em corrente alternada, AC, e mitigada com a reversão no sentido da corrente quando adotada excitação em corrente contínua, DC (JOHNSON e ENKE, 1970).

Outro efeito relevante presente na excitação de uma célula é a **eletrólise**. Ela consiste na passagem de corrente elétrica em corrente contínua através da solução eletrolítica causando reações químicas nos eletrodos com respectiva decomposição de materiais. Esse processo acontece simultaneamente à formação da capacitância de dupla camada e fornece um caminho alternativo para a componente DC da corrente de excitação, sendo por isso representado por uma resistência em paralelo, conhecida como **resistência de Faraday**, R_F (MAYER, GEDDES, *et al.*, 1992).

A Figura 2-8 apresenta o modelo elétrico de um sistema eletrodo-solução através do qual percorre a corrente de excitação, conhecido como circuito equivalente de Randles (SNOOK,

¹⁴ Impedância de Warburg (LARIO-GARCÍA e PALLÀS-ARENÝ, 2006)

MCGREGOR, *et al.*, 2009). O arranjo contempla os dois elementos discutidos acima em paralelo, bem como a resistência da solução, R_S em série.

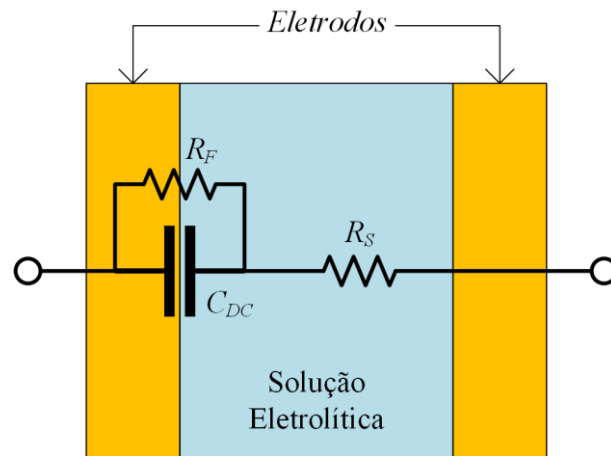


Figura 2-8: Circuito equivalente de Randles para eletrodo conduzindo corrente elétrica em uma solução eletrolítica contemplando a resistência da solução, a capacitância de dupla camada e a resistência de Faraday [adaptado de (SNOOK, MCGREGOR, *et al.*, 2009)].

A resistência de Faraday está relacionada com as propriedades da interface eletrodo-solução e sua magnitude é inversamente proporcional à densidade de corrente associada à eletrólise (MAYER, GEDDES, *et al.*, 1992). Isso significa que a eletrólise pode ser favorecida ou não dependendo da geometria superficial do eletrodo e da intensidade de corrente que circula pela célula.

Faixa de medição

Considerando a escala de salinidade prática, a condutividade elétrica admissível tem como extremos 2 e 75 mS/cm. Folha de dados de instrumentos comerciais apresentam faixa de medição entre 0 e 70 mS/cm. As células de condutividade de contato são projetadas comumente em configurações de dois e quatro eletrodos, sendo que a escolha depende majoritariamente da faixa de condutividade de interesse.

Embora a geometria de dois eletrodos planos paralelos, como mostrado na Figura 2-7, seja indicada para medições entre 1 μ S/cm até 100 mS/cm, é relevante considerar que a corrente I que pode fluir pela célula se eleva com a condutividade e juntamente com ela incidência dos efeitos de polarização de eletrodo e eletrólise.

Com esse nível de condutividade a excitação em corrente alternada em líquidos pode produzir efeitos reativos equivalentes aos dos circuitos AC devido à formação da capacitância de dupla camada. No caso da excitação em corrente contínua a ocorrência de eletrólise é favorecida.

Além disso, como a resistência da solução é muito baixa em comparação com a resistência do eletrodo, a relação entre ambas se acentua, a ponto de a diferença de potencial associada à passagem de corrente no eletrodo ganhar relevância em comparação com a que ocorre no líquido, o que tende a desviar a medição de $V_{célula}$.

Eletrodos reversíveis¹⁵ de Ag/AgCl permitem reduzir os efeitos da eletrólise e da polarização dos eletrodos, o que torna esse material adequado para excitação em corrente contínua (WU, KOCH, *et al.*, 1994). No entanto, isso ainda não é suficiente para viabilizar a configuração de dois eletrodos para medições na faixa alta de condutividade, pois a medição de tensão nos eletrodos ainda será afetada por íons que podem se difundir na solução durante os processos de redução-oxidação, bem como pela diferença de resistências mencionada acima (THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021).

2.3.4 Princípio da medida

A maioria dos sensores de condutividade comerciais analisam os dados das medições no domínio do tempo, pois os circuitos podem ser implementados de forma mais simples e compacta, evitando os complexos sistemas de análise de impedância. A desvantagem dessa abordagem é que o sistema em estudo deve estar em regime permanente (*steady state*) para a tomada das medidas, o que pode alcançar um tempo da ordem de minutos (THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021).

Ao medir a condutância de um líquido com excitação em corrente contínua, DC¹⁶, é necessário evitar impor níveis de corrente elétrica muito elevados e também aguardar cessar a resposta transiente referente ao comportamento reativo nos eletrodos para então registrar os

¹⁵ Eletrodos reversíveis apresentam reações químicas reversíveis durante a eletrólise, em que a reação reversa ocorre simultaneamente à reação direta.

¹⁶ *Direct current.*

dados da corrente I e da tensão $V_{célula}$. O mesmo pode ser feito com excitação em onda quadrada, que ao se respeitar a restrição temporal da resposta transiente apresentará os mesmos efeitos da excitação DC em cada semiciclo.

A Figura 2-9 ilustra na parte de cima uma sequência de pulsos de corrente de excitação com amplitude I_0 separados em intervalos de tempo T aplicados aos terminais de uma célula de condutividade e , na parte de baixo, a respectiva resposta da diferença de potencial, $V_{célula}(t) = V_{E1} - V_{E2}$, medida nos mesmos terminais.

A curva de resposta tende a ser uma exponencial com constante de tempo $\tau \ll T$ que pode ser compreendida em duas fases, marcadas na curva de tensão. A primeira é uma rápida elevação transiente, e a segunda, uma elevação mais lenta com $V_{célula} = R_S I$ quando $t \rightarrow \infty$.

A largura de pulso, $t_w = T/2$, deve ser suficientemente longa para que haja dissipação dos efeitos reativos causados pela capacitância de dupla camada, porém não tão demorada a ponto de causar contribuições significativas de efeitos não lineares durante a passagem de corrente, como a eletrólise. Isso permite assim a modelagem confiável da resposta para medição de $V_{célula}(t_w)$ e cálculo da condutância pela Equação (2-10) (THIRSTRUP, SNEDDEN e DELEEBEECK, 2017).

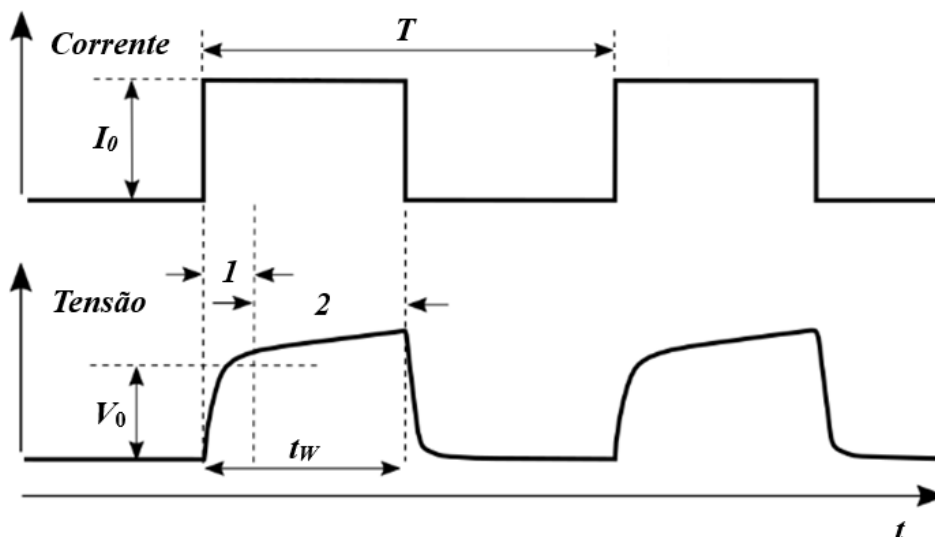


Figura 2-9: Pulso de corrente e resposta de tensão nos terminais de uma célula de dois eletrodos [adaptado de Thirstrup, Snedden e Deleebecck (2017)].

Uma forma de reduzir a influência dos efeitos descritos acima na medição de $V_{célula}(t_w)$ é separar os pontos de medição da tensão das regiões sujeitadas à polarização de eletrodo e

eletrólise, o que pode ser feito com células de quatro eletrodos. Nessa configuração, dois eletrodos, E_1 e E_4 , são utilizados para a passagem de corrente pela amostra, enquanto a medição da diferença de tensão é realizada utilizando os outros dois eletrodos, E_2 e E_3 , comumente alinhados entre E_1 e E_4 , conforme ilustrado na Figura 2-10.

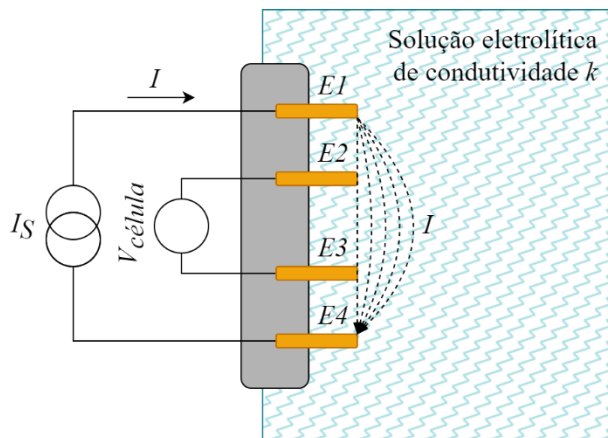


Figura 2-10: Célula de quatro eletrodos imersa em solução eletrolítica.

Assumindo alta impedância de entrada no voltímetro, a corrente fluindo nos eletrodos internos será mínima, o que evita a ocorrência de eletrólise e polarização nos mesmos e conseqüentemente interferências da medida de $V_{célula} = V_{E2} - V_{E3}$. Os eletrodos externos evidentemente continuam sujeitos à ocorrência dos citados efeitos, porém se estiverem suficientemente afastados dos eletrodos internos, a interferência dos mesmos na medição de $V_{célula}$ não será significativa (THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021).

A Figura 2-11 ilustra o modelo elétrico da célula de quatro eletrodos descrita acima. Nele estão representados a resistência de Faraday, R_F , a capacitância de dupla camada, C_{dc} , as resistências do eletrólito entre os eletrodos externos e internos, r , e a resistência da solução entre os eletrodos internos E_2 e E_3 , R , o inverso da condutância, G .

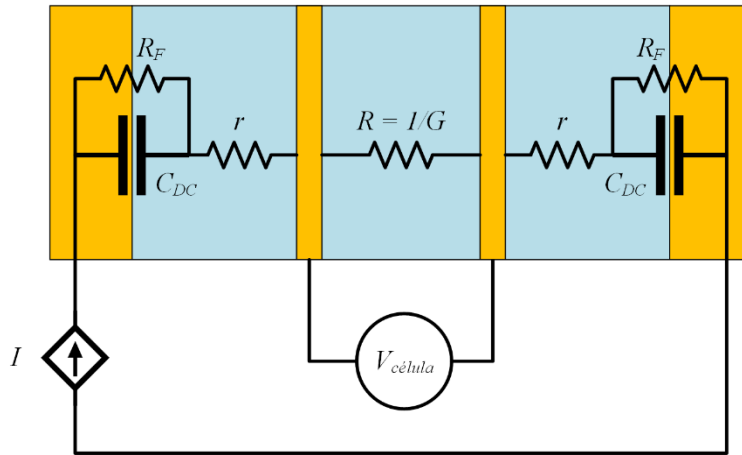


Figura 2-11: Modelo elétrico da célula de quatro eletrodos.

Recuperando a Equação (2-10):

$$G = \frac{I}{V_{célula}} \quad (2-10)$$

onde agora $V_{célula} = V_{E2} - V_{E3}$.

A incerteza de medição σ_G é a incerteza propagada das incertezas de $V_{célula}$ e de I , e pode ser obtida a partir da relação:

$$\left(\frac{\sigma_G}{G}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{V_{célula}}}{V_{célula}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_I}{I}\right)^2 \quad (2-13)$$

onde $\sigma_{V_{célula}}$ e σ_I são, respectivamente, as incertezas de medição da diferença de potencial na célula e da corrente que a atravessa.

Pela Lei de Ohm, um resistor apresenta diferença de potencial entre seus terminais proporcional à corrente que o atravessa. Sendo assim, um resistor de *shunt* de resistência conhecida R_{shunt} pode ser utilizado para medição da corrente que circula pela amostra. Tal corrente, por sua vez, é imposta por uma fonte de tensão que envolve o ramo formado pelo *shunt* e pela célula, conforme arranjo ilustrado na Figura 2-12.

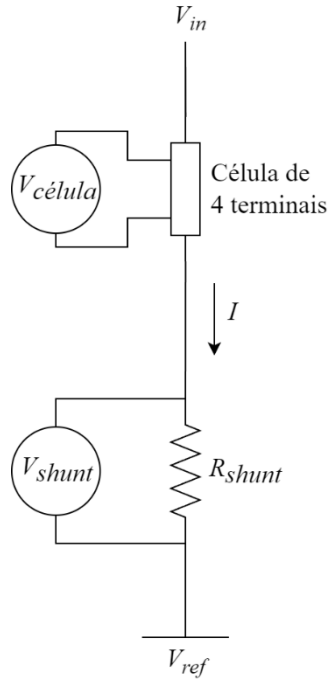


Figura 2-12: Ramo shunt-célula.

Ao monitorar a queda de tensão V_{shunt} nesse resistor, a corrente elétrica I pode ser determinada por:

$$I = \frac{V_{shunt} - V_{ref}}{R_{shunt}} \quad (2-14)$$

Considerando a tensão de referência, V_{ref} , como constante e com incerteza nula, a incerteza de medição da corrente, σ_I , é a incerteza propagada das incertezas de V_{shunt} e de R_{shunt} , e pode ser calculada a partir da relação:

$$\left(\frac{\sigma_I}{I}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{V_{shunt}}}{V_{shunt}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_{shunt}}}{R_{shunt}}\right)^2 \quad (2-15)$$

Onde $\sigma_{V_{shunt}}$ e $\sigma_{R_{shunt}}$ são, respectivamente, as incertezas da medição da diferença de potencial sobre o resistor de *shunt* e a tolerância de sua resistência.

As Equações (2-10) e (2-13) podem então serem respectivamente reescritas como:

$$G = \frac{1}{V_{célula}} \frac{V_{shunt} - V_{ref}}{R_{shunt}} \quad (2-16)$$

e

$$\left(\frac{\sigma_G}{G}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{V_{célula}}}{V_{célula}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_{shunt}}}{V_{shunt}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_{shunt}}}{R_{shunt}}\right)^2 \quad (2-17)$$

2.4 Sensores analógicos e digitais

Um sensor analógico tem como partes principais o seu transdutor e um sistema eletrônico associado. O primeiro é o elemento que converterá a energia referente à variável de interesse, como temperatura ou pressão, em energia associada a outra grandeza eletricamente mensurável, comumente a tensão elétrica.

O segundo é um circuito de condicionamento de sinais formado por componentes analógicos passivos e ativos que transformará o sinal manifestado pelo transdutor em um outro sinal com características mais adequadas para ser usado como entrada em outro circuito ou ser exibida em algum mostrador de instrumentos.

Esse sinal por sua vez pode ser usado por um conversor analógico-digital, ADC¹⁷, para produzir uma representação digital do mesmo, permitindo a interação entre a realidade física em contato com o transdutor e os sistemas de computação digital.

Sensores com esse último elemento embutido são denominados sensores digitais e apresentam como vantagens em relação aos primeiros uma saída mais confiável, consequência do risco praticamente nulo de perda de transmissão de dados de medição, e de um desenho otimizado da parte analógica, mitigando efeitos inerentes como distorção, ruído, interferência e deriva térmica (PALLAÁS-ARENY e WEBSTER, 2001).

Uma outra característica importante da conversão AD é que enquanto a entrada analógica pode assumir infinitos valores contínuos, a sua saída digital será sempre um número limitado de valores discretos. Isso é consequência do processo de quantização, em que o sinal contínuo é dividido em intervalos discretos, cada um deles mapeado para um valor digital específico.

¹⁷ Analog-digital converter.

A quantidade de intervalos do conversor AD é igual a $2^b - 1$, onde b é o número dos *bits* utilizados para representação dos valores digitais. Já o tamanho de cada intervalo é denominado resolução, m_{ADC} , cujo valor é dado pela expressão:

$$m_{ADC} = \frac{V_{Aref}}{2^b - 1} \quad (2-18)$$

onde V_{Aref} é a tensão analógica de referência para o maior valor digital, sendo o valor zero relacionado ao nível de terra do circuito a que o conversor está ligado.

Isso implica que sempre haverá erros referentes à diferença da quantidade real e o valor representado, pois os valores analógicos que incidem no mesmo intervalo de quantização são associados a um mesmo valor digital. Esses erros de quantização são, portanto, inevitáveis, mas podem ser minimizados aumentando a quantidade de *bits* do conversor AD, o que reduz a largura de cada intervalo e os erros associados (TOCCI e WIDMER, 2003).

2.5 Incertezas

Incerteza tipo A e dados experimentais

Incertezas que resultam de variações aleatórias nas medições de dados experimentais são avaliadas estatisticamente, o que envolve a repetição de n medidas nas mesmas condições e a análise dos dados obtidos, denotados por x .

Essas incertezas são denominadas do tipo A, ou estatística, e seguem geralmente uma distribuição normal, na qual os valores medidos se distribuem ao redor da média, μ , formando uma típica curva em forma de sino com aspecto definido pelo desvio padrão dos dados, σ , ilustrada na Figura 2-13.

A variância padrão estatística dos dados experimentais é dada então como variância padrão do valor médio:

$$\sigma_e^2 = \frac{\sigma^2}{n} \quad (2-19)$$

A variância padrão, σ^2 , e a média, μ , são por sua vez dadas por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 \quad (2-20)$$

e

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-21)$$

Processos de medição com distribuição normal apresentam, em relação à média μ , 68% dos dados no intervalo de $\pm\sigma$, 95% no intervalo de $\pm 2\sigma$, e 99,73% no intervalo $\pm 3\sigma$ (VUOLO, 1992).

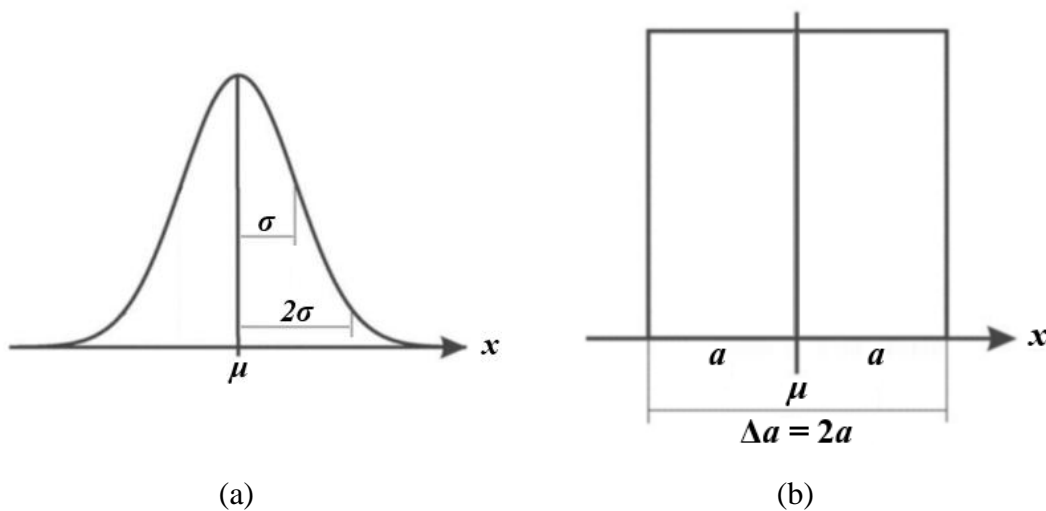


Figura 2-13: Funções de distribuição de probabilidade (a) normal e (b) uniforme [adaptado de Silva (2019)].

Incerteza tipo B e resolução analógico-digital

Há também incertezas não aleatórias, com características sistemáticas, oriundas por exemplo da calibração de um instrumento, especificações do fabricante ou características de materiais. São denominadas incertezas do tipo B e podem seguir diferentes tipos de distribuição de probabilidade, como a triangular e a uniforme, dependendo da natureza e da fonte da incerteza.

Essas incertezas não são avaliadas estatisticamente. Ao contrário, assume-se que um único valor central, μ , é conhecido para estimar a variável medida, que pode estar em qualquer ponto em torno desse valor e dentro de um intervalo com extremos a_+ e a_- também conhecidos. Na distribuição uniforme, ilustrada na Figura 2-13, os valores medidos se distribuem igualmente

nessa região, gerando uma curva uniforme que indica igual probabilidade para ocorrência dos valores dentro de seus limites.

A variância padrão sistemática, σ_s^2 , e o valor central, μ , nesse caso são dados por:

$$\sigma_s^2 = \frac{1}{12}(a_+ - a_-)^2 \quad (2-22)$$

e

$$\mu = \frac{1}{2}(a_+ + a_-) \quad (2-23)$$

Processos de medição com distribuição uniforme apresentam 58% dos dados entre $\pm\sigma$ em relação à média, μ (VUOLO, 1992).

O erro de quantização da conversão AD presente em sistemas digitais é uma incerteza tipo B muito importante. Sua origem se dá na aproximação dos valores analógicos de um intervalo para um único valor digital referente a esse mesmo intervalo, em seu centro, introduzindo assim pequenas diferenças entre o valor real e o valor representado. Como dito anteriormente, nos conversores AD o intervalo de quantização equivale à sua resolução, m_{ADC} .

Uma vez que o valor digital pode representar qualquer valor analógico do intervalo de quantização com igual probabilidade, tem-se que essa variável segue uma distribuição uniforme, sendo μ o valor discreto que representa os valores analógicos, a , do intervalo $\Delta a = a_+ - a_-$.

O erro de quantização, $e_q = a - \mu$, terá valor máximo igual à metade do intervalo de quantização, pois:

$$\begin{aligned} a_- - \mu &\leq e_q \leq a_+ - \mu \\ a_- - \frac{1}{2}(a_+ + a_-) &\leq e_q \leq a_+ - \frac{1}{2}(a_+ + a_-) \\ -\frac{1}{2}(a_+ - a_-) &\leq e_q \leq +\frac{1}{2}(a_+ - a_-) \\ -\frac{\Delta a}{2} &\leq e_q \leq +\frac{\Delta a}{2} \end{aligned} \quad (2-24)$$

3 Materiais e métodos

Juntamente com a condutividade, as medições de temperatura e profundidade são tarefas essenciais da sonda μ CTD, assim como para qualquer instrumento do tipo. A temperatura, além de sua própria importância, também interfere na condutividade, tornando-a imprescindível para correção das medidas de salinidade. O sensor de condutividade é concebido e elaborado especificamente para esse projeto, enquanto que a medição da temperatura e da profundidade são variáveis mensuradas por dispositivos comerciais já bem conhecidos.

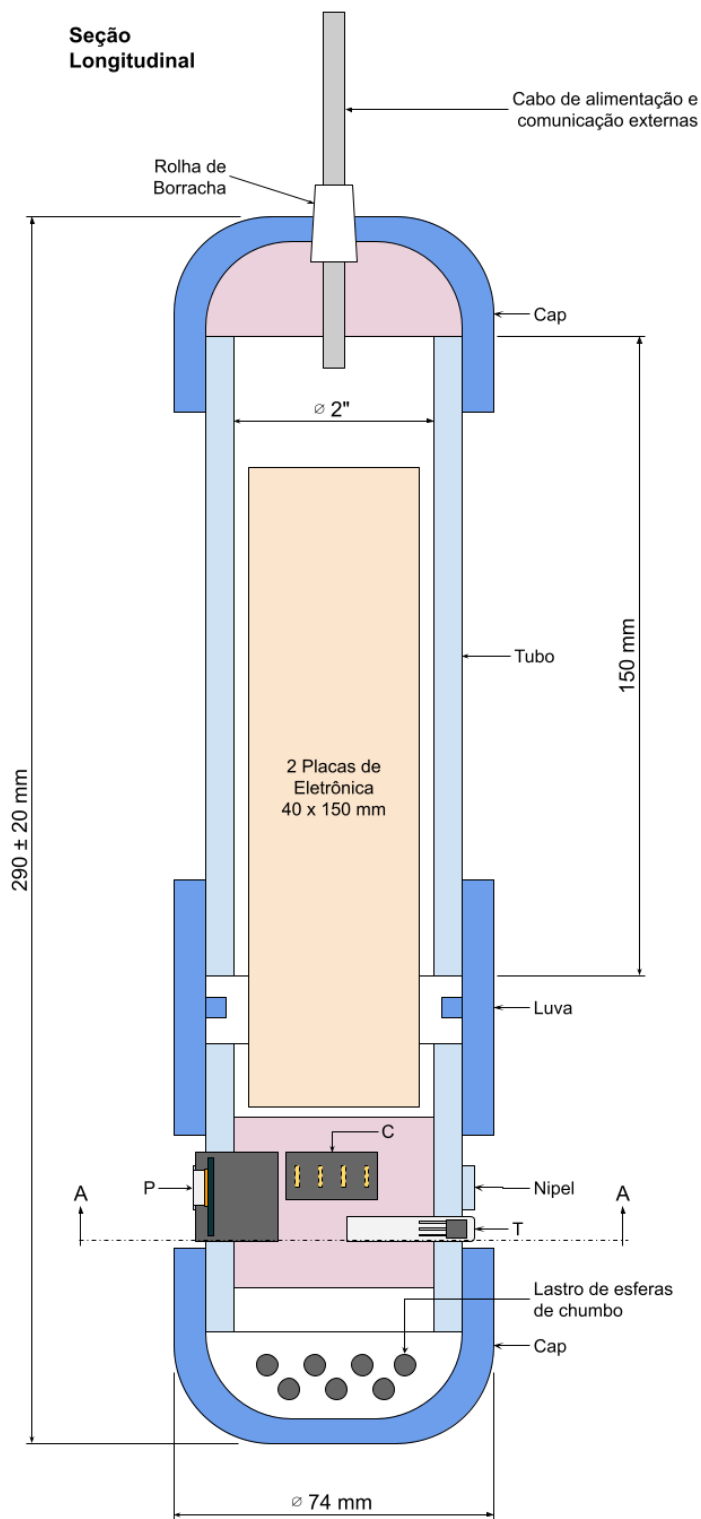
Evidentemente, os três sensores sozinhos não são capazes de realizar todas as funções necessárias para aproveitamento das informações por eles obtidas. Um sistema eletrônico embarcado é desenvolvido para reger as ações de medida de cada um deles e em seguida proceder com a marcação temporal dos dados, seu registro em armazenamento local e posterior transmissão para outro dispositivo remoto.

Além disso, todo o sistema eletrônico precisa estar acomodado em um invólucro que os proteja da água do mar, constituindo o meio pelo qual os sensores podem chegar até o local onde precisam desempenhar suas funções. Para isso, é elaborado um invólucro de PVC.

3.1 Constituição física do instrumento

O protótipo elaborado apresenta invólucro aspecto cilíndrico inerente aos elementos escolhidos para sua construção. O requisito mecânico principal demandado é a capacidade de suportar pressões da ordem de 1 bar (10 m de coluna d'água). No contexto de acesso restrito¹⁸ a recursos de manufatura, a montagem da sonda a partir de tubos e conexões PVC se mostrou uma alternativa financeira e tecnicamente viável para construção de protótipos, pois estes materiais são facilmente encontrados em lojas de materiais de construção e suportam pressões de 7,5 bar, ou 75 metros de coluna d'água (GRUPO TIGRE S.A., 2021), suficiente para fins de prototipagem inicial. A estanqueidade da montagem, no entanto, é comprometida por qualquer abertura, sendo diretamente afetada por fatores como material e geometria dos sensores, os materiais utilizados para vedação, além dos processos de instalação.

¹⁸ Devido à pandemia de COVID-19.



Legenda

P: Sensor de pressão MS5803-01BA encapsulado em resina epóxi (LAP: 16,0 x 21,2 x 20,4 mm).

T: Sensor de temperatura DS18B20 imerso em pasta térmica não condutora dentro de cápsula de aço inox (∅C: 6,0 x 30,0 mm).

C: Célula de condutividade de quatro eletrodo n° 25 construída com pinos (*pin header*) e resina epóxi (LAP: 21,5 x 10,2 x 42,8 mm).

■ Elemento PVC de rosca interna.

■ Elemento PVC de rosca externa.

■ Preenchimento com resina epóxi para vedação.

Seção AA

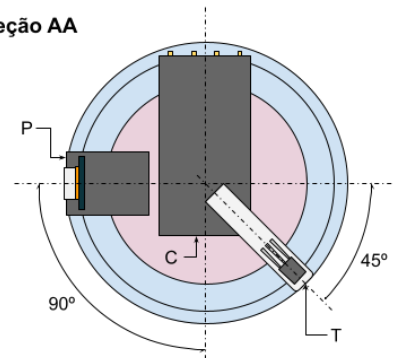


Figura 3-1: Arranjo esquemático do protótipo A (sem escala).

A Figura 3-1 mostra um arranjo físico da sonda, a qual é composta por três seções denominadas inferior, central e superior, cujo invólucro é construído com conexões e seções de tubos PVC de 2”, tendo como componentes empregados para vedação fitas veda-rosca, resina epóxi e borracha.

A seção central é montada a partir de uma conexão do tipo nípel. Nela são alojados os sensores de pressão e temperatura, bem como a célula de condutividade, os quais são dispostos conforme corte AA da Figura 3-1. O espaço entre as aberturas e os elementos citados é fechado com massa epóxi. O interior do nípel é preenchido com resina epóxi para componentes eletrônicos, formando um volume cilíndrico de 3 cm de altura. Um *cap* rosqueado embaixo do nípel constitui a seção inferior da sonda. O espaço interior abriga o lastro composto por 500 g de esferas de chumbo de 1 mm de diâmetro. A Figura 3-2 mostra o conjunto das seções central e inferior. Na Figura 3-3 é possível vê-lo com os sensores conectados às placas eletrônicas.



Figura 3-2: Foto do conjunto formado pelas seções central e inferior da sonda μ CTD.

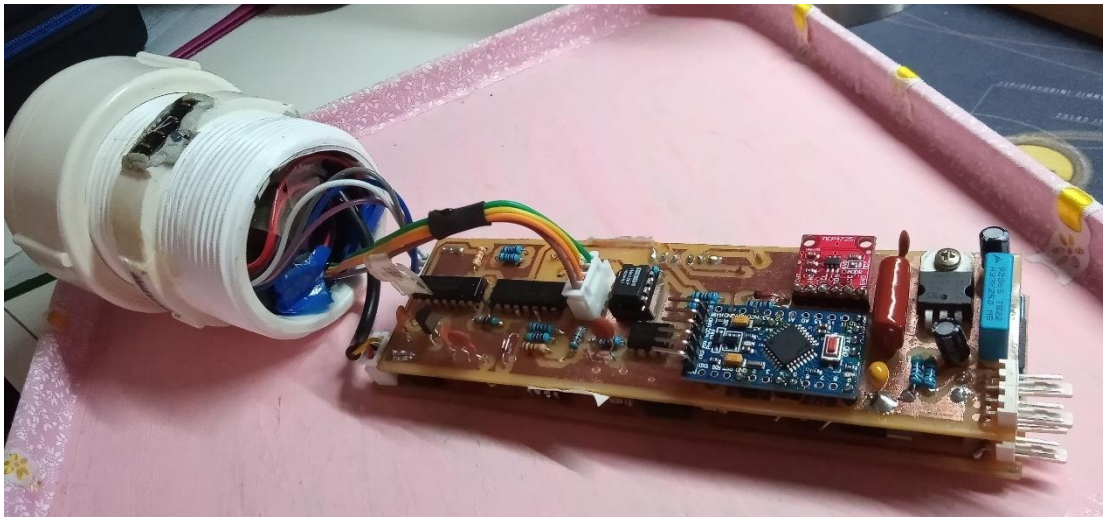


Figura 3-3: Célula de condutividade e sensores de temperatura e pressão conectados às placas eletrônicas.

A seção superior encerra as placas eletrônicas, às quais são conectados os sensores instalados na seção central. É formada por uma seção de tubo de PVC de 200 mm e um capelo pelo qual adentra o cabo de quatro vias de alimentação e comunicação exteriores através de um furo vedado por um arranjo de rolha de borracha e volume de resina epóxi, conforme mostrado na Figura 3-4. Uma conexão do tipo luva une o tubo ao nípel da seção central. O conjunto completo fechado, mostrado na Figura 3-5, mede 295 mm de comprimento.



(a)



(b)

Figura 3-4: Foto da entrada do cabo de alimentação e comunicação: (a) exterior e (b) interior.



Figura 3-5: Foto do conjunto completo do invólucro da sonda μ CTD.

3.2 Sistema eletrônico embarcado

Um sistema embarcado é um sistema eletrônico microprocessado, completamente encapsulado, dedicado ao dispositivo ou sistema por ele controlado (SILVA, 2019). Ao contrário dos computadores pessoais, que são flexíveis em termos lógicos, não podem ter sua funcionalidade alterada durante o uso, sendo necessário reprogramá-los caso algum aspecto de seu propósito mude. Isso porque um sistema embarcado realiza um conjunto de tarefas específicas e predefinidas. Por outro lado, eles podem ser otimizados para tamanho, recursos e custo do produto.

São amplamente utilizados em diversos equipamentos, como lavadoras, semáforos e telefones celulares e, claro, em equipamentos científicos, inclusive instrumentos oceanográficos. Naturalmente, a sonda μ CTD demanda a elaboração de um sistema dessa natureza devido às funções computacionais que o dispositivo desempenha.

Fisicamente, o sistema computacional da sonda μ CTD se divide em duas placas eletrônicas, denominadas B0 e B1, cujo diagrama de blocos é mostrado na Figura 3-6 contendo os elementos funcionais ¹⁹ do sistema embarcado desenvolvido. A placa B1 constitui o sensor de condutividade, conforme abordado na Seção 3.4.

¹⁹ Não estão representados os reguladores de tensão, componentes responsáveis pela alimentação elétrica.

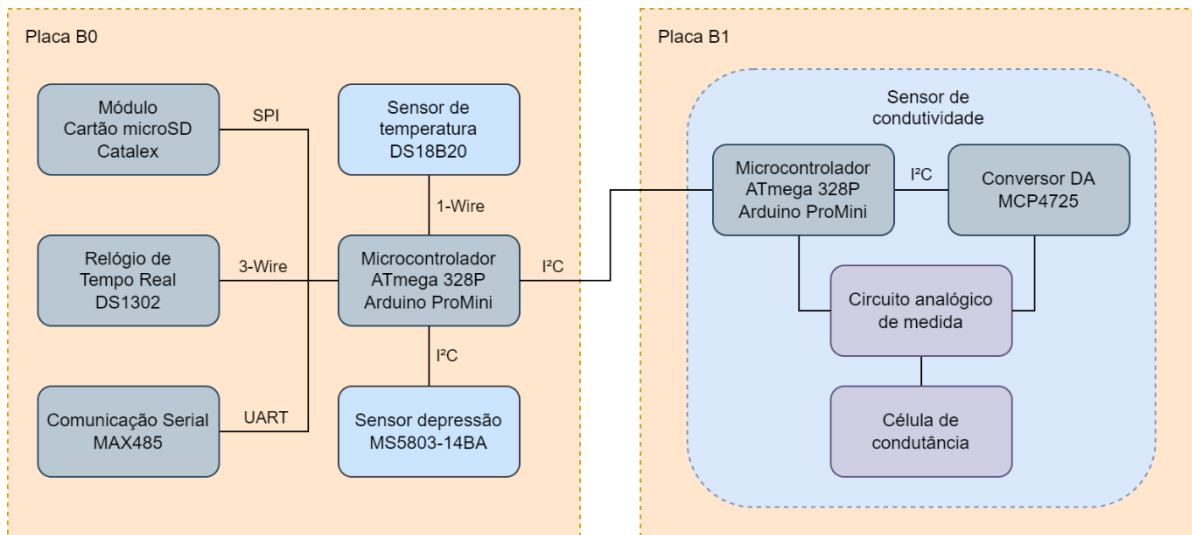


Figura 3-6: Diagrama de blocos do hardware do sistema eletrônico da sonda μ CTD.

A placa B0, mostrada na Figura 3-7, mede 150 x 40 mm e foi desenhada para abrigar os componentes necessários para interfaceamento com os três sensores e as funções de marcação temporal, processamento, armazenamento²⁰ e transmissão dos dados adquiridos.

O ponto central da placa é o microcontrolador, responsável por monitorar sensores de pressão, temperatura e condutividade, bem como processar, armazenar e transferir os dados coletados. O modelo adotado é o ATmega 328P 5V 16 MHz embarcado num módulo Arduino ProMini (1), muito popular entre desenvolvedores de sistemas embarcados, contando com uma vasta base de código aberto que facilitam a integração de diversos sensores (BEDDOWS e MALLON, 2018).

Após o processamento dessas informações, o sistema armazena os dados no cartão de memória microSD alojado no módulo Catalex (2), o qual contém o *hardware* de gravação de informações nesse tipo de memória. O circuito integrado MAX485 (3) foi selecionado para comunicação serial no padrão RS-485 com sistemas remotos via cabo. A marcação temporal é fornecida pelo relógio de tempo real DS1302 (4), dotado de bateria CR2032 (5). Completa o conjunto, um regulador de tensão LM7805 (6) que provê tensão elétrica constante em 5 V e dois conectores KK de dois pinos (7) para alimentação elétrica e comunicação externa.

²⁰ Um dispositivo que desempenha essas funções é conhecido como registrador de dados ou *datalogger*.

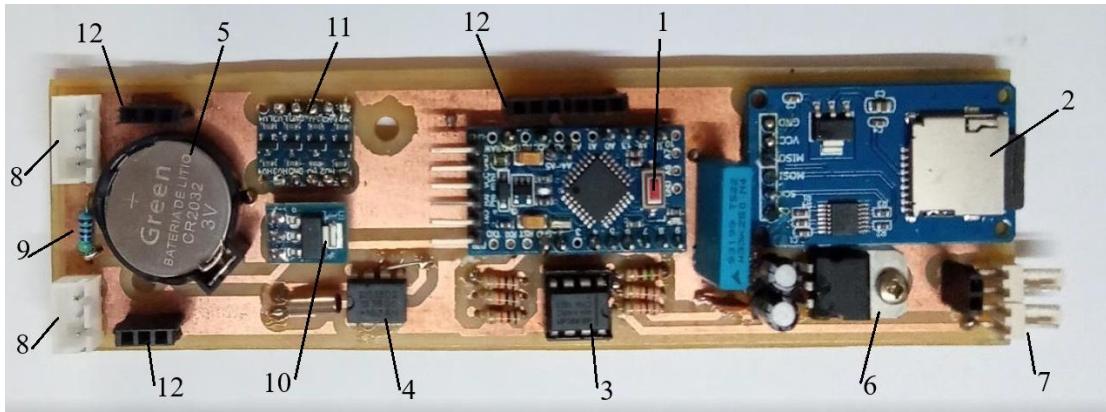


Figura 3-7: Fotografia da placa B0. A numeração identifica os componentes comentados no texto.

Os sensores de temperatura e pressão são ligados à placa através de conectores JST-XH (8) de dois e três pinos. O sensor de temperatura demandou um resistor de *pull-up*²¹ (9) na via de comunicação serial 1-Wire²² para garantir o nível de tensão de 5 V nesse terminal quando o microcontrolador não estiver se comunicando. Um regulador de tensão AMS-1117 (10) foi incluído para prover alimentação elétrica em 3,3 V constantes para o sensor de pressão, o qual necessitou também de um módulo de conversão de nível lógico (11) para garantir a compatibilidade entre os níveis lógicos do sensor, em 3,3 V, e do microcontrolador, em 5 V, sobre as duas vias de comunicação serial I²C, *Inter-Integrated Circuit*.

A comunicação com a placa B1 do sensor de condutividade também é realizada pelo protocolo I²C, e estão fisicamente ligadas por conectores *pin headers* (12), no esquema de empilhamento, de forma que a placa B1 se encaixa por cima na placa B0, conforme mostrado na Figura 3-8.

O protocolo I²C é ideal para comunicação entre circuitos integrados e dispositivos digitais, como os microcontroladores, o sensor de pressão e o conversor DA adotados nesse trabalho, pois reduz a complexidade do projeto eletrônico ao suportar múltiplos dispositivos no mesmo barramento, o qual por sua vez demanda apenas duas linhas de comunicação, além de ser eficaz

²¹ Um resistor de *pull-up* é utilizado para garantir que a entrada de um circuito tenha um valor de tensão definido quando nenhuma fonte externa estiver conectada à mesma.

²² Protocolo de propriedade da Maxim Integrated Products, Inc.

para transferências de dados em baixa velocidade e curtas distâncias (HOROWITZ e HILL, 2017).

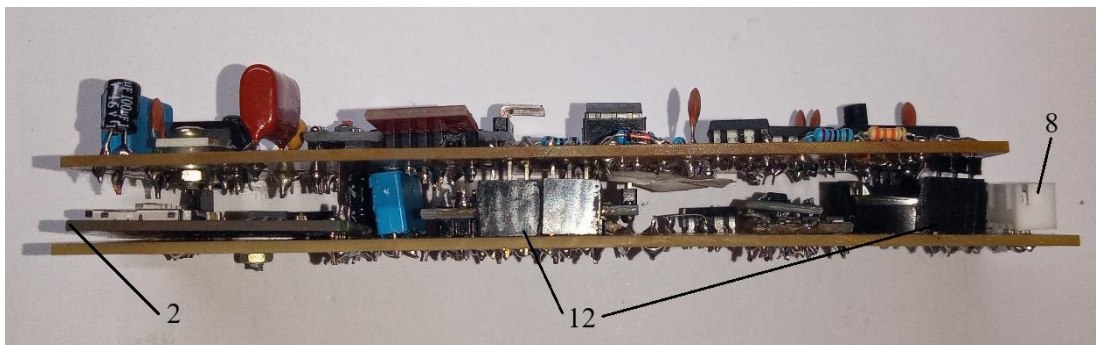


Figura 3-8: Placas B0 e B1 empilhadas. A numeração identifica os componentes comentados no texto.

Para correto funcionamento com o sistema IARA instalado na estação marégrafa do IEAPM, o *firmware* da sonda μ CTD foi escrito de forma que o dispositivo reagisse a um estímulo externo específico. Assim, a rotina principal monitora o *buffer* da porta serial e, assim que identifica o caractere ASCII ‘m’, a rotina de medição se inicia com a marcação temporal, prosseguindo para realização de cinquenta medições de condutividade, dez de temperatura e dez de pressão.

As medições de temperatura e pressão ocorrem em milissegundos, porém a medição de condutividade é mais demorada, pois necessita executar ciclos de centralização e de medidas parciais para formação de trinta amostras, conforme descrito na Seção 3.4.4. Por isso, a aquisição das medidas pelo sensor de condutividade ocorre em duas etapas, sendo necessário primeiro que a placa B0 envie um comando de execução de medida para a placa B1 e após a conclusão da medida solicite a transmissão dos dados adquiridos.

O passo seguinte consiste na montagem da *string* com a marcação temporal e os dados adquiridos, sucedendo-se a gravação da mesma no cartão microSD local e sua transmissão ao IARA através módulo RS485.

O fluxograma da rotina principal da placa B0²³ é mostrado na Figura 3-9 e os campos que compõem a *string* de saída da sonda μ CTD são elencados na Tabela 3-1.

²³ Os fluxogramas das rotinas referentes à placa B1 do sensor de condutividade constam na Seção 3.4.4 .

O desenvolvimento de cada processo mostrado foi facilitado pelo reuso intensivo de código, por meio do emprego de bibliotecas elaboradas por fabricantes de componentes e por outros programadores envolvidos na comunidade Arduino.

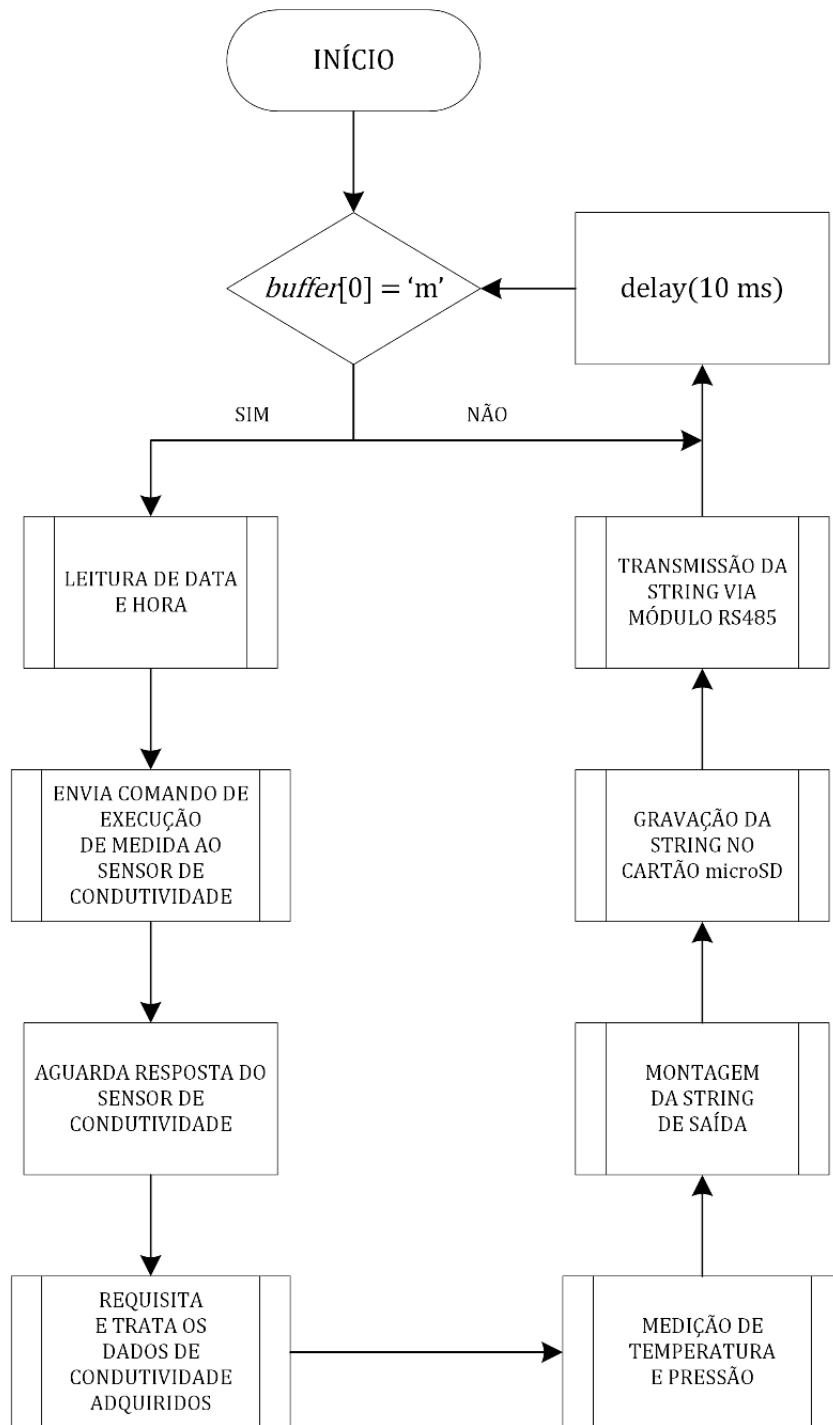


Figura 3-9: Fluxograma da rotina principal da placa B0.

Tabela 3-1: Campos da string de saída da sonda μ CTD.

Campo	Descrição
MD	Mês e dia do início da medida no formato MMDD.
Hm	Hora e minuto do início da medida no formato hhmm.
\bar{T}	Média do valor bruto de temperatura.
σ_T	Desvio padrão do valor bruto de temperatura.
$\bar{D1}$	Média do parâmetro D1 da medida de pressão.
σ_{D1}	Desvio padrão do parâmetro D1 da medida de pressão.
$\bar{D2}$	Média do parâmetro D2 de temperatura para correção de pressão.
σ_{D2}	Desvio padrão do parâmetro D2 de temperatura para correção de pressão.
Central	Contagem dos ciclos realizados para centralização do sinal V_2 , conforme Seção 3.4.4, dada pela variável “central” do fluxograma mostrado na Figura 3-23.
Parcial	Contagem dos ciclos realizados para aquisição de amostras parciais do sinal V_2 , conforme Seção 3.4.4 dada pela variável “central” do fluxograma mostrado na Figura 3-24.
\bar{V}_3	Média do valor bruto da diferença de potencial nos terminais do resistor de <i>shunt</i> .
σ_{V_3}	Desvio padrão do valor bruto da diferença de potencial nos terminais do resistor de <i>shunt</i> .
\bar{V}_2	Média do valor bruto da diferença de potencial nos terminais internos da célula de condutividade.
σ_{V_2}	Desvio padrão do valor bruto da diferença de potencial nos terminais internos da célula de condutividade.

3.3 Sensores de temperatura e pressão

Com a intenção de explorar vantagens mencionadas na Seção 2.4, os sensores de temperatura e pressão adotados na sonda μ CTD são dois modelos comerciais de sensores digitais, o DS18B20 e o MS5803, respectivamente, ambos abordados a seguir. Como consequência, no total apenas quatro componentes passivos são necessários para sua utilização, o que resulta numa ligação compacta com o sistema eletrônico embarcado em ambos os casos.

Os códigos de *firmware*²⁴ para controle dos dispositivos foram retirados do *site* de repositórios GitHub, onde são depositados em forma de bibliotecas pelos fabricantes e por usuários. Assim, foram utilizadas as bibliotecas “DallasTemperature.h” para controle do sensor de temperatura (BURTON, NEWSOME, *et al.*, 2015) e “MS5803_14.h” para o sensor de pressão (MILLER, 2019).

Temperatura

O circuito integrado DS18B20 adotado para medição de temperatura da sonda μ CTD é um dispositivo versátil e de integração física direta com microcontroladores, sem a necessidade de circuitos de condicionamento de sinais. Dispõe de modos de medida sob demanda ou via alarmes de alta e baixa temperatura. Através do protocolo de comunicação serial 1-Wire, o sensor pode ser configurado e acionado para coleta e transmissão de dados via comandos específicos.

Uma de suas características notáveis é que cada unidade vem com um código de 64 bits exclusivo utilizado como endereço lógico, o qual permite a conexão de vários sensores à mesma linha de comunicação digital, possibilitando também o acesso das informações de uma cadeia de dispositivos por um único microcontrolador, como explorado por Silva (2019).

No diagrama de blocos do sensor, mostrado na Figura 3-10, é possível observar seus elementos funcionais, como o circuito de alimentação parasita, que possibilita seu uso sem uma linha de alimentação no pino V_{DD} , funcionando apenas com a energia da carga acumulada em um capacitor interno, carregado através do pino de comunicação serial DQ. Além da memória

²⁴ *Firmware* é o *software* programado para o funcionamento de um ou mais componentes de *hardware* de um sistema eletrônico.

ROM de 64 bits com o endereço lógico único do sensor, o circuito de controle também interage com um *scratchpad* de oito *bytes*, onde são gravadas temporariamente as informações a serem lidas ou gravadas dependendo do comando enviado. A medida de temperatura pode variar -55 a +125 °C e é armazenada em dois registradores, possibilitando resolução de 9 a 12 bits para o valor digital convertido.

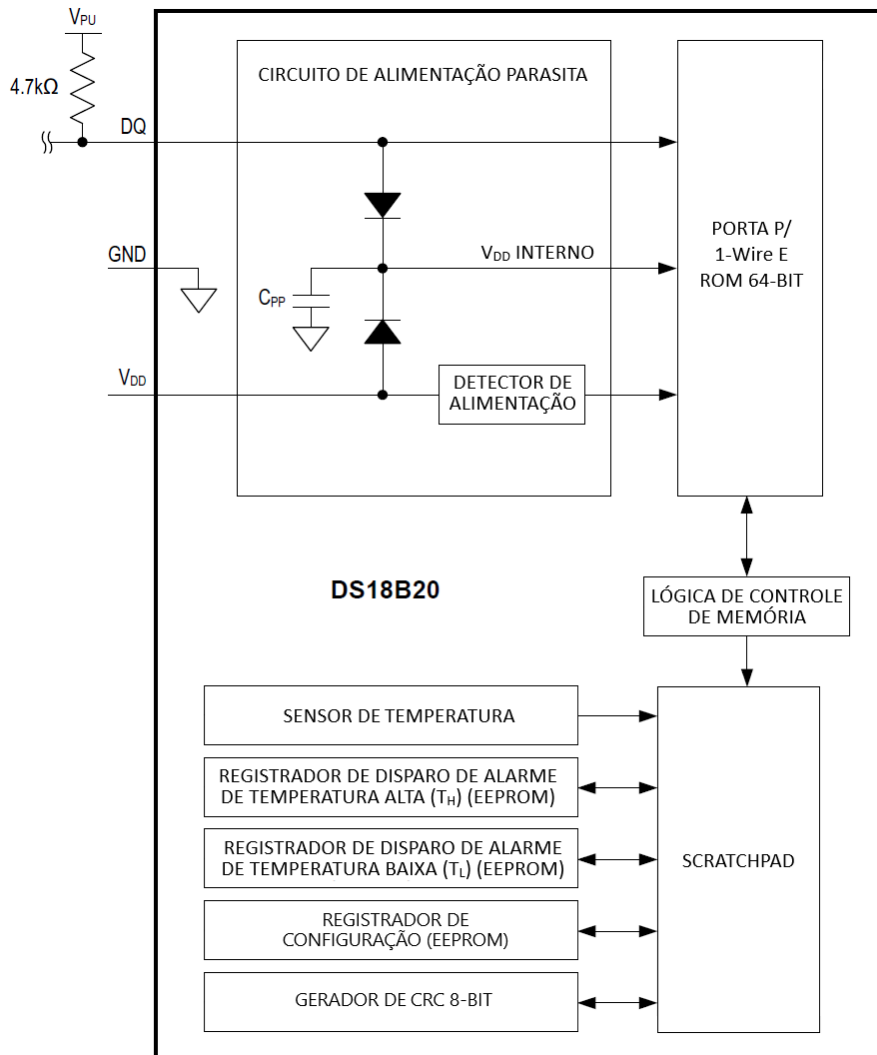


Figura 3-10: Diagrama de blocos do sensor DS18B20 [adaptado de Analog Devices Inc. (2019)].

Em sua versão de empacotamento TO-92, o sensor pode ser instalado dentro de uma cápsula cilíndrica de aço inox com 6 mm de diâmetro, como a mostrada na foto da Figura 3-11. O preenchimento da cápsula com pasta térmica de eletrônica garante a condução de calor entre o metal e as superfícies termicamente sensíveis do dispositivo, sendo a principal delas o pino de GND. A pasta também atua no isolamento elétrico dos três pinos do circuito integrado entre si e a cápsula. A

Figura 3-12 ilustra o encapsulamento descrito.



Figura 3-11: Cápsula de aço inox com sensor de temperatura DS18B20 inserido.

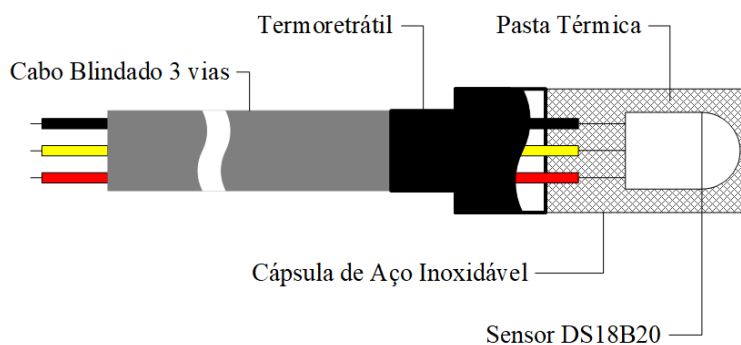


Figura 3-12: Esquema do encapsulamento do sensor de temperatura.

Pressão

O dispositivo de medição de pressão selecionado para equipar a sonda μ CTD é o sensor MS5803. Trata-se de um sensor de pressão absoluta que têm se destacado pelo seu aspecto miniaturizado e bom desempenho, o que se deve à tecnologia de construção de seu transdutor de pressão, conhecida como tecnologia MEMS, *Micro Electro-Mechanical Systems*.

Como mostrado no diagrama de blocos da Figura 3-13, além do transdutor discutido na Seção 2.2, o sensor possui um circuito integrado de interface analógico-digital, cuja função é converter a tensão de saída da ponte Wheatstone para um valor digital de 24 bits. O *chip* de interface também conta com sensor de temperatura integrado para correção de profundidade.

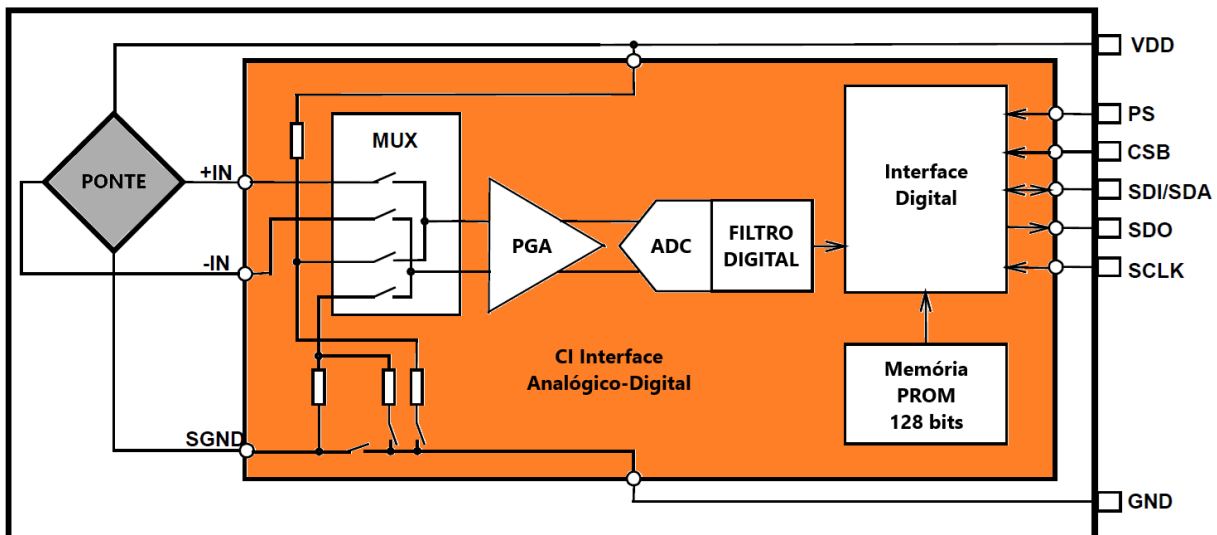


Figura 3-13: Diagrama de blocos do sensor MS5803-14BA [adaptado de TE Connectivity (2017)].

Fisicamente, o dispositivo é formado por um cilindro de aço inox de diâmetro de 5,8 mm e altura de 2,2 mm, dentro do qual duas camadas do gel flexível jazem sobre o transdutor piezoelétrico e a interface analógico-digital protegendo-os. O conjunto é montado em cima de uma placa quadrada de 6,4 mm de lado 3 mm de altura, a qual fornece os contatos para conexão externa.



Figura 3-14: Foto do sensor MS5803.

Para comunicação, estão disponíveis as interfaces seriais I²C e Interface Serial Paralela, SPI²⁵, selecionáveis através de ajuste de nível alto ou baixo no pino de seleção. Podem ser encontradas cinco variações diferentes do sensor, cada uma referente à uma faixa de medida de

²⁵ Serial Parallel Interface

pressão, sendo a versão MS5803-14BA adotada no presente projeto com faixa de 0 a 14 bar, capaz de medir até 140 m de profundidade (TE CONNECIVITY, 2017).

Para a nossa aplicação, o sensor recebeu um encapsulamento auxiliar, mais robusto, feito com resina epóxi, comumente utilizada no isolamento de placas eletrônicas, formando um *bulk* de proteção em formato de bloco, conforme Figura 3-15. Esse encapsulamento foi necessário para condução de testes iniciais e também para instalação na sonda μ CTD, uma vez que o sensor em sua forma geométrica original não podia ser adequadamente posicionado em uma parede cilíndrica de 5 mm com diâmetro de 2”.

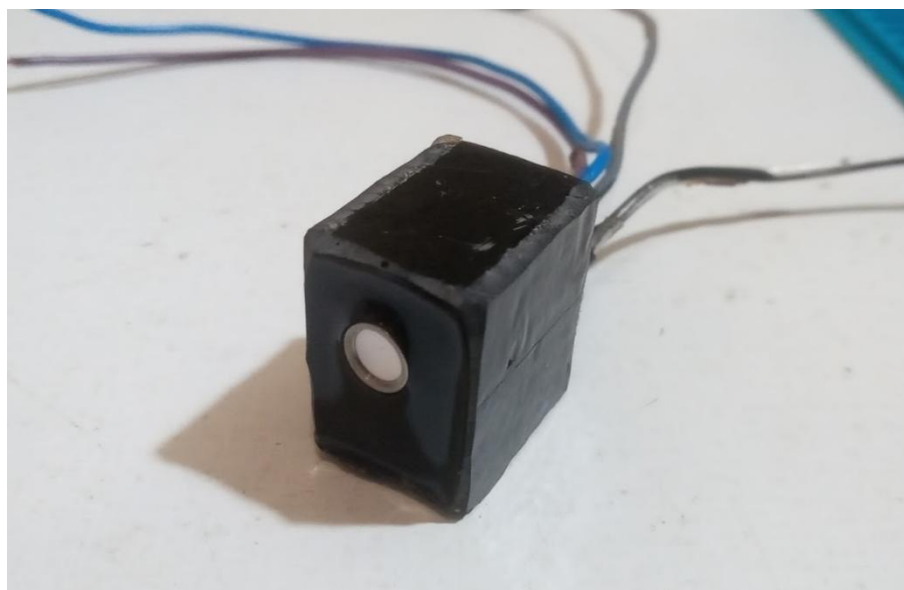


Figura 3-15: Sensor de pressão MS5803-01BA encapsulado com resina epóxi.

3.4 Sensor de condutividade

Ao contrário dos outros dois sensores da sonda μ CTD, o sensor de condutividade não é um item facilmente encontrado em prateleiras. Devido à sua demanda, eles são utilizados em campos relativamente restritos, como no controle de qualidade nas indústrias farmacêutica e alimentícia e, como dito anteriormente, na medição de salinidade da água do mar. Isso faz com que os mesmos sejam ofertados quase que exclusivamente embarcados em instrumentos laboratoriais de bancada, medidores portáteis multiparâmetro e nos CTD. A única exceção encontrada são os sensores fornecidos pela Atlas Scientific em faixas típicas de controle de qualidade de bebidas (ATLAS SCIENTIFIC, 2024).

Isso implica que para a concepção da sonda μ CTD, convém desenvolver o sensor de condutividade do início, pela necessidade tanto da medida quanto do aprendizado de uma técnica pouco difundida.

Um sensor de condutividade pode ser entendido como um sistema de duas partes intimamente relacionadas, como já elucidado anteriormente. A primeira, teoricamente discutida no capítulo anterior, é a célula de condutância de quatro eletrodos, que em nosso projeto será elaborada a partir de materiais relativamente comuns e disponíveis no mercado. Suas características regem as características da segunda parte, o circuito eletrônico capaz de excitá-la com uma corrente elétrica pelos terminais externos e medir a respectiva resposta de variação na diferença de potencial nos terminais internos.

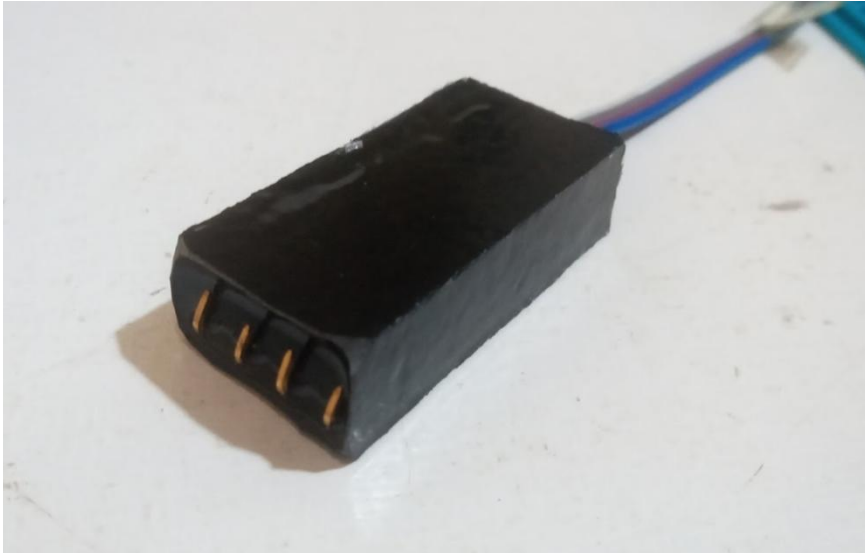
3.4.1 Célula de condutância

Durante o projeto foram elaboradas 37 células de condutância com formas e materiais variados, sendo que com 21 delas foi conduzida ao menos uma medição, duas não foram testadas, e as restantes foram danificadas antes ou durante a realização de testes ou medições.

A célula de condutância instalada na sonda μ CTD é a de número 26, a qual foi elaborada com materiais e métodos construtivos acessíveis e é mostrada na foto da Figura 3-16. Trata-se de uma célula composta por quatro eletrodos feita de pinos de conectores eletrônicos (*pin headers*), cobertos por uma camada de ouro, parcialmente imersos em um bloco de resina epóxi não condutiva. O bloco mede 20 x 10 x 50 mm e os pinos são dispostos linearmente e espaçados entre si em 0,2" (200 *mils*).

Como discutido anteriormente na Seção 2.3.3, o aspecto geométrico de uma célula de imersão como a apresentada é de difícil caracterização. No entanto, o fator de forma associado a um modelo de condução térmica pode ser uma alternativa para uma estimativa inicial da constante de célula (BAPTISTA, MATOS, *et al.*, 2019).

A passagem de corrente nas adjacências dos terminais internos da célula de condutância, como ilustrado na Figura 2-10, pode ser representada pelo modelo associado à transferência de calor entre um par de esferas de raio r imersas em um meio infinito e distantes entre si de uma distância d (ROLLE, 2015).



(a)



(b)

Figura 3-16: (a) célula condutância nº 26 de quatro eletrodos e (b) barra de pinos banhados a ouro.

A Equação (3-1) permite o cálculo da constante de célula com base no fator de forma, S , referente ao citado modelo. A relação inversa entre os dois parâmetros é uma consequência de suas definições e explicitada pela análise dimensional de ambos.

Além disso, a condução ocorre no espaço delimitado pelo plano referente ao bloco de resina epóxi, ou seja, a metade do espaço original. Isso equivale à condução entre as superfícies da metade das esferas (calotas). Por analogia à Equação (2-12), essa redução da área superficial das esferas resulta na duplicação da constante de célula.

$$K_{célula} = 2 \times \frac{1}{S} = 2 \times \frac{\left(1 - \frac{\left(\frac{r}{d}\right)^4}{1 - \left(\frac{r}{d}\right)^2} - \frac{2r}{d}\right)}{4\pi r} \quad (3-1)$$

O raio das esferas foi definido a partir da equivalência entre a área exposta ao líquido das mesmas, A_{esfera} e dos eletrodos feitos de pinos, A_{pino} . Os mesmos têm a forma de uma haste de comprimento h com seção reta quadrada de lado b . Uma de suas faces longitudinais é solidária ao bloco de resina epóxi, de forma que a área exposta ao líquido é formada pelas outras três juntamente com as duas faces quadradas da extremidade. Assim temos:

$$A_{esfera} = A_{pino}$$

$$\frac{4\pi r^2}{2} = 3bh + 2b^2 \quad (3-2)$$

o que resulta em

$$r = \sqrt{\frac{3bh + 2b^2}{2\pi}} \quad (3-3)$$

sendo σ_b , σ_h e σ_d as incertezas das medidas acima mencionadas e denotando $K_{célula}$ como K , sua incerteza é obtida pela relação:

$$\sigma_K^2 = \left(\frac{\partial K}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial b}\right)^2 \sigma_b^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial h}\right)^2 \sigma_h^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial d}\right)^2 \sigma_d^2 \quad (3-4)$$

com as derivadas parciais:

$$\frac{\partial K}{\partial d} = \frac{\frac{4r^4}{d^5} - \frac{2r}{d^2}}{4\pi r \left(1 - \left(\frac{r}{d}\right)^2\right)} \quad (3-5)$$

$$\frac{\partial K}{\partial r} = \frac{\frac{8r^3}{d^4} - \frac{4r}{d^2} - 2}{4\pi r^2 \left(1 - \left(\frac{r}{d}\right)^2\right)} \quad (3-6)$$

$$\frac{\partial r}{\partial b} = \frac{3h + 4b}{2\sqrt{2\pi(3bh + 2b^2)}} \quad (3-7)$$

e

$$\frac{\partial r}{\partial h} = \frac{3b}{2\sqrt{2\pi(3bh + 2b^2)}} \quad (3-8)$$

3.4.2 Placa eletrônica

O sensor de condutividade tem seu *hardware* implementado em uma placa dedicada de 140 x 40 mm, denominada placa B1, mostrada na Figura 3-17. Ela inclui todos os elementos referentes à medição de condutividade, conforme descrito na próxima seção, excetuando-se a

célula de condutância, a qual é ligada à placa por meio do respectivo conector JST-XH (13). Possui também elementos auxiliares, como regulador de tensão para alimentação dedicada dos amplificadores. Dois conectores KK (14) de dois pinos foram incluídos para monitoramento externo dos sinais V_2 e V_3 . Os diagramas dos circuitos da placa constam no Apêndice D.

A placa B1 possui pinos machos voltados para baixo, possibilitando a integração com uma placa base por empilhamento, com a qual recebe alimentação em 3,3 V e 5,1 V e pode se comunicar via protocolo I²C. Em nosso projeto, esse papel é desempenhado placa B0, discutida na Seção 3.2.

O microcontrolador adotado no sensor de condutividade é um *chip* ATmega 328P 5V 16 MHz embarcado num módulo Arduino ProMini (15). Trata-se do mesmo modelo utilizado na placa B0. Sua interação com o circuito se dá por duas portas digitais utilizadas para controle do sinal de excitação, duas portas analógicas para medição dos sinais do *shunt* e da célula e seu barramento I²C para controle do conversor digital analógico, DAC²⁶.

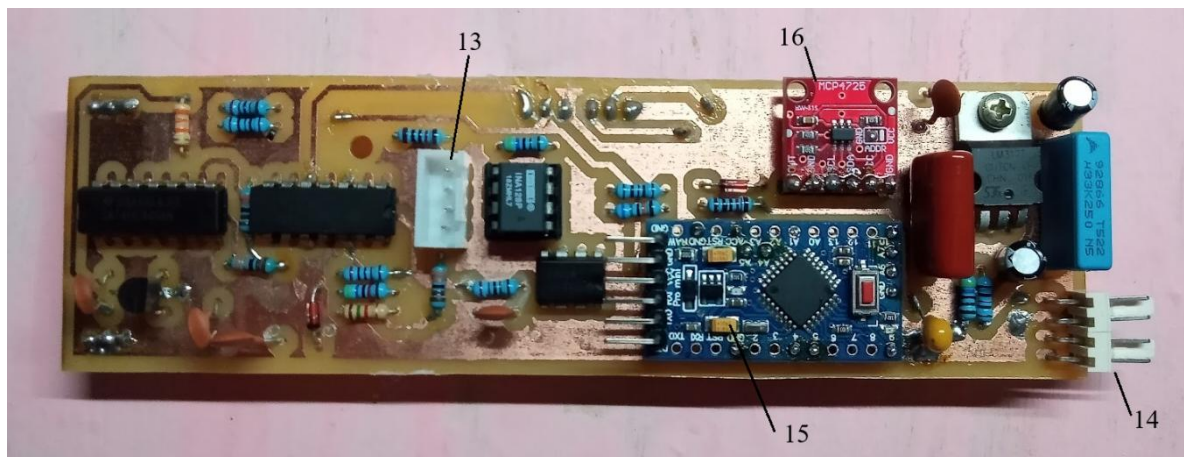


Figura 3-17: Fotografia da placa B1. A numeração identifica os componentes comentados no texto.

O conversor AD do *chip* é conectado a uma das portas de medição de cada vez. O mesmo é configurado para representação digital de 10 bits e tensão de referência analógica de 5 V, o que significa uma resolução de entrada analógica de 4,89 mV.

O conversor DA modelo MCP4725 (16) é do tipo R/2R e possui memória EEPROM utilizada para salvar e restaurar o último valor digital definido para saída. Conta também com

²⁶ Digital-Analog Converter.

interface de comunicação I²C. O *chip* foi utilizado embarcado em um módulo já conectado aos componentes discretos necessários ao seu funcionamento. O mesmo é configurado para representação digital de 12 bits e tensão de referência analógica de 5 V, o que significa uma resolução da saída analógica de 1,22 mV.

3.4.3 Diagrama de blocos e esquema de medida

A Figura 3-18 mostra o diagrama de blocos do esquema de medida empregado no sensor de condutividade. O circuito pode ser dividido em cinco partes:

- i) Divisor de trilha que estabelece a tensão de referência, V_{ref} ;
- ii) Ramo *shunt*-célula referenciado em V_{ref} ;
- iii) Fonte de sinal de tensão de módulo constante e reversível em torno de V_{ref} para acionamento do ramo *shunt*-célula;
- iv) Canal de amplificação e condicionamento do sinal referente à diferença de potencial entre os terminais internos da célula;
- v) Canal de amplificação e condicionamento do sinal referente à diferença de potencial entre os terminais do resistor de *shunt*; e
- vi) Microcontrolador para controle temporal do sinal de acionamento e aquisição dos sinais de saída dos canais de amplificação.

Os amplificadores inversor 4 e não inversores 2 e 3 mostrados no diagrama são referenciados em V_{ref} . O amplificador de instrumentação 1 tem sua referência ajustada dinamicamente pelo DAC, durante a rotina de medição, detalhada adiante.

No interior do bloco do microcontrolador, o *firmware* é representado com as variáveis digitais empregadas para interagir com o circuito eletrônico através dos pinos correspondentes, representados um ao lado do outro. Para distinguir os sinais analógicos de tensão de seus valores digitais correspondentes, o caractere ‘^’ será posto em cima do símbolo do sinal para denotar a variável digital. Assim, para o sinal analógico V_{DAC} , a variável discreta será escrita como \hat{V}_{DAC} .

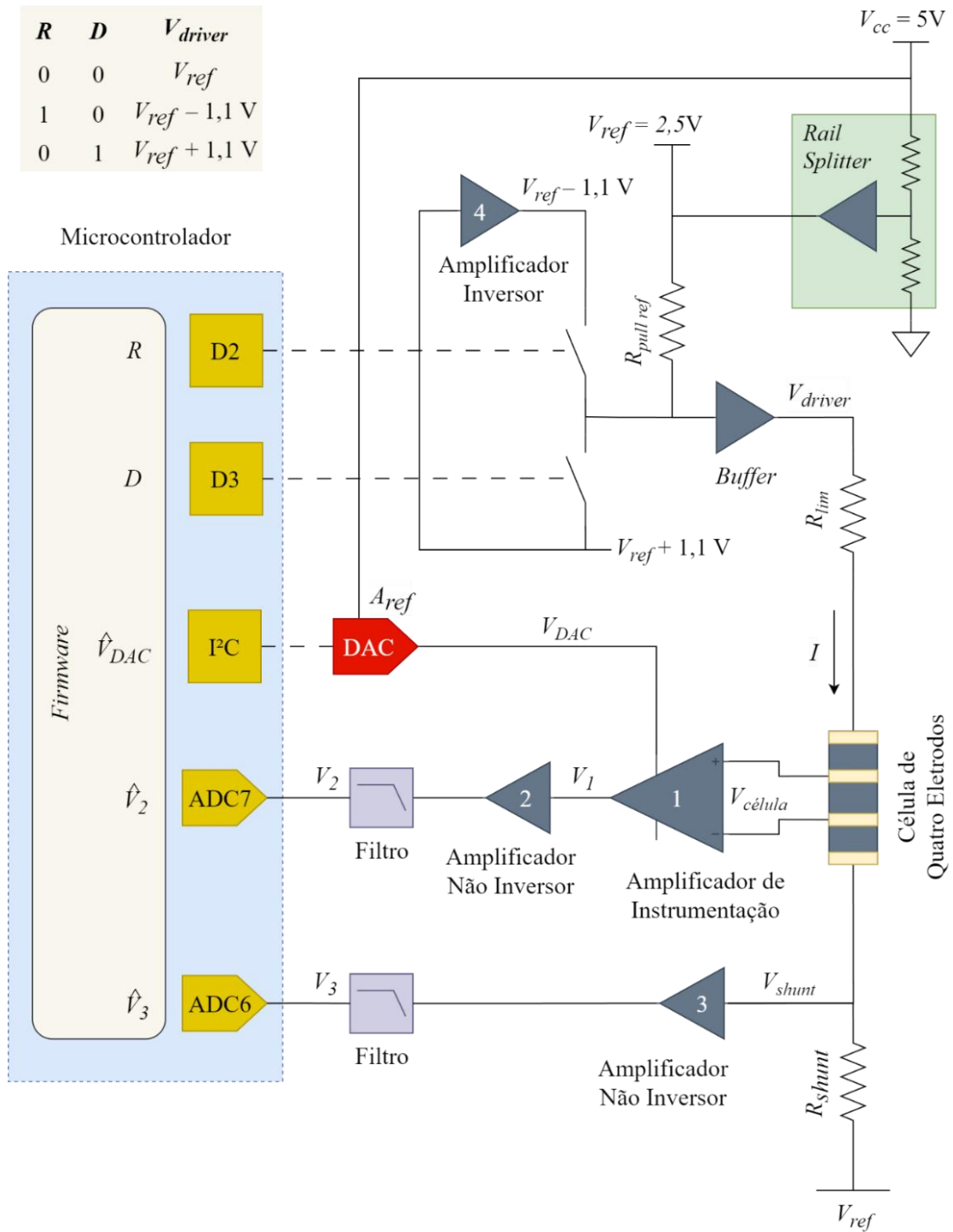


Figura 3-18: Diagrama²⁷ de blocos do esquema de medida.

²⁷ O microcontrolador adotado possui apenas um conversor AD que pode ser conectado a uma de oito portas disponíveis, referentes aos pinos A0 a A7. Por simplificação, os pinos A6 e A7 utilizados no projeto são mostrados como se fossem conversores AD independentes, ADC6 e ADC7.

Fonte de sinal

A inversão de polaridade (sentido) da corrente é uma forma de atenuar a ocorrência da eletrólise causada pela imposição de corrente contínua em uma célula de condutância. Por isso, a fonte de sinal (*driver*) foi concebida para fornecer sinal de tensão de módulo constante de $\pm 1,1$ V em relação a V_{ref} para acionamento direto e reverso do ramo *shunt*-célula. Os sentidos são invertidos a cada 100 ms, tempo definido empiricamente durante os ensaios. A Figura 3-19 ilustra a curva de saída da fonte de sinal.

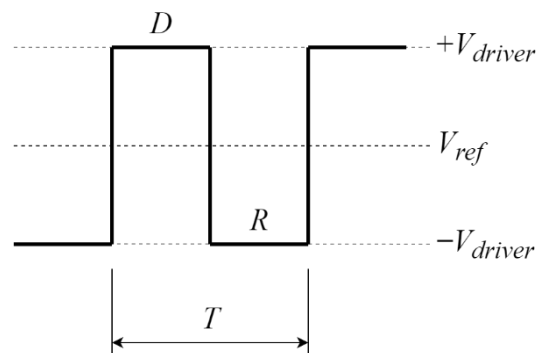


Figura 3-19: Sinal de acionamento com excitação direta, D , e reversa, R , e respectivos níveis de tensão.

Como mostrado na Figura 3-18, a fonte foi implementada com duas chaves analógicas²⁸, cada uma delas controlada por uma saída digital do microcontrolador. Na entrada da chave referente ao sentido de corrente direto foi aplicado o sinal de nível de tensão $V_{ref} + 1,1$ V constante. Um amplificador inversor com esse sinal conectado à sua entrada produz a saída $V_{ref} - 1,1$ V, à qual é ligada à entrada da outra chave, referente ao sentido reverso. As saídas de ambas foram conectadas a um *buffer* de tensão juntamente com o sinal da tensão de referência polarizado por um resistor. A saída do *buffer* é a saída da fonte, V_{driver} .

Assim, quando as chaves estão desligadas, $V_{driver} = V_{ref}$ e não há passagem de corrente pelo ramo *shunt*-célula, quando apenas a chave do sentido direto de corrente está ligada, $V_{driver} = V_{ref} + 1,1$ V, e quando apenas a chave do sentido reverso está ligada, $V_{driver} = V_{ref} - 1,1$ V. O microcontrolador foi programado de forma que as duas chaves nunca estejam ligadas ao mesmo tempo.

²⁸ Circuito integrado 74HC4066

Medição da corrente

O amplificador não inversor 3 gera o sinal temporal amplificado da diferença de potencial sobre o resistor de *shunt*, $V_3(t)$, somado à referência, ou seja:

$$V_3(t) = A_3(V_{shunt}(t) - V_{ref}) + V_{ref} \quad (3-9)$$

ou

$$V_3(t) = A_3 R_{shunt} I(t) + V_{ref} \quad (3-10)$$

A Figura 3-20 ilustra a forma de onda do sinal de tensão V_3 durante o ciclo de medição indicando os instantes t_1 e t_2 em que a amostragem por conversão AD é realizada, no final dos semiciclos direto e reverso, distanciados entre si de 100 ms.

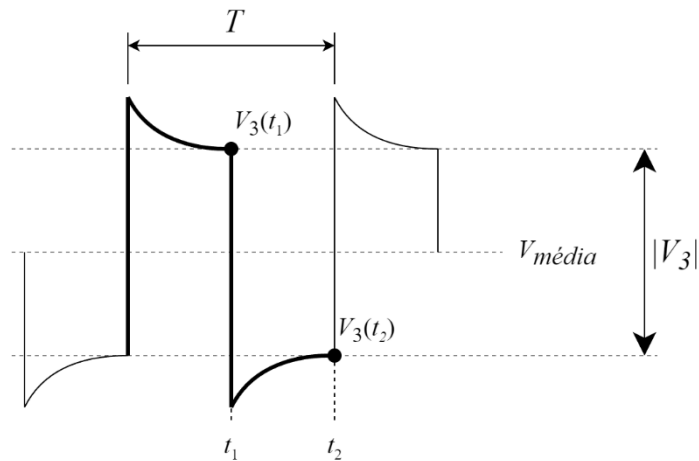


Figura 3-20: Forma de onda e instantes de medição de V_3 .

Uma vez que o sinal $V_3(t)$ idealmente apresenta valores constantes nos momentos de amostragem, isso significa que o sinal pode ser descrito a partir do valor absoluto, ou módulo, da diferença entre as medidas tomadas nos instantes t_1 e t_2 , o que permite adotar essa variável como informação de interesse. Dito de outra forma, podemos assumir que o sinal $V_3(t)$ pode ser representado pela medida de seu módulo²⁹ definido como:

$$|V_3| = |V_3(t_1) - V_3(t_2)| \quad (3-11)$$

²⁹ A mesma notação é válida para o sinal V_2 e grandezas derivadas de ambas.

Assim, para o sinal V_3 pode-se escrever:

$$\begin{aligned}
 |V_3| &= |V_3(t_1) - V_3(t_2)| \\
 &= |(A_3 R_{shunt} I(t_1) + V_{ref}) - (A_3 R_{shunt} I(t_2) + V_{ref})| \\
 &= A_3 R_{shunt} |I(t_1) - I(t_2)| \\
 |V_3| &= A_3 R_{shunt} |I|
 \end{aligned} \tag{3-12}$$

Onde $|I| = |I(t_1) - I(t_2)|$ é a estimativa do módulo do sinal da corrente que atravessa o ramo *shunt*-célula, I . Finalmente, temos:

$$|I| = \frac{|V_3|}{R_{shunt} A_3} \tag{3-13}$$

O valor de R_{shunt} é de $3,3 \text{ k}\Omega \pm 1\%$ e o amplificador não inversor 3 foi implementado com ganho A_3 de 3,35.

Medição da diferença de potencial

No caso da célula de condutância, mesmo sem excitação pela fonte de sinal, é observada a existência de uma tensão elétrica diferencial variável e aleatória entre seus eletrodos internos, a qual, supostamente, está associada ao acúmulo de cargas no líquido nas proximidades. Essa tensão, denominada **componente ambiental**, V_A , se soma à queda de tensão na célula provocada pela passagem da corrente I , denominada **componente da corrente**, V_C , de interesse, de forma que a tensão entre os eletrodos internos da célula será:

$$V_{célula} = V_C + V_A \tag{3-14}$$

Em sensores equipados com células operando em corrente alternada, a componente V_A é normalmente cancelada por um filtro passa-altas. Porém, como se trata de uma medição em corrente contínua, essa abordagem não é possível. Isso significa que a medição de $V_{célula}$ deverá ser feita levando em consideração o fato de que a componente aleatória irá modular a componente de corrente.

Supondo que $V_{célula}$ seja amplificada por um ganho A_0 , suas duas componentes descritas acima também serão, resultando no sinal V_0 , tal que:

$$V_0 = A_0 V_{célula} = A_0 V_C + A_0 V_A \quad (3-15)$$

Se a amplitude de V_A for muito menor que a de V_C , o sinal V_0 pode ser medido de forma similar a V_3 , pois a citada modulação não fará com que o sinal resultante extrapole os limites inferior ou superior da janela do conversor AD. Contudo, para o caso em que V_A domina o sinal $V_{célula}$, o sinal V_0 poderá assumir valores fora da janela do conversor AD, como ilustrado na Figura 3-21, em que a envoltória dos valores no sentido direto supera o limite superior, inviabilizando a medição. Também estão ilustradas a curva do sinal amplificado da componente aleatória (vermelha) e a linha do nível de tensão de referência V_{ref} (azul) no centro da janela do conversor AD.

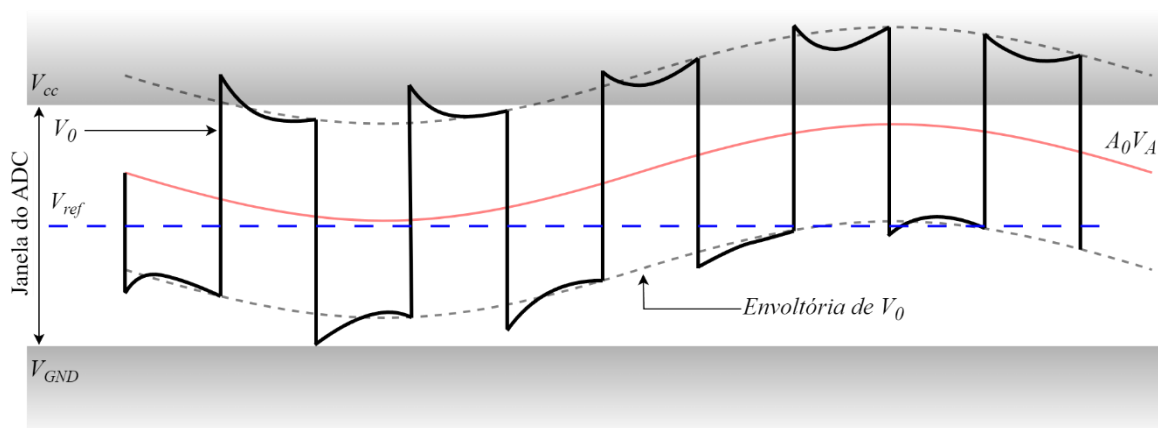


Figura 3-21: Dinâmica do sinal V_0 .

A abordagem adotada para anular V_A durante o processo de medição consiste no ajuste dinâmico da tensão de referência do amplificador de $V_{célula}$ através de um conversor DA, cuja faixa de excursão do sinal de saída V_{DAC} é de 0 a 5V, ou -2,5 a +2,5V em relação a V_{ref} .

No entanto, como dito acima, V_A pode apresentar valores muito acima de V_C . Isso implica que a faixa de excursão do conversor DA pode não ser suficiente para anular a componente $A_0 V_A$ no intuito de trazer o sinal amplificado V_0 para o centro da janela do conversor AD. Uma forma de contornar esse problema é anular V_A antes de amplificar V_C , o que pode ser alcançado com um arranjo de dois estágios segundo esquema da Figura 3-18.

O primeiro estágio é então composto por um amplificador de instrumentação com ganho relativamente baixo A_1 e referência de *offset* regida pelo conversor DA, que por sua vez é controlado pelo microcontrolador. O sinal gerado, V_1 , possui a componente $A_1 V_C$, referente à

componente de corrente com amplitude suficientemente replicável pelo estágio seguinte, e também A_1V_A , referente à componente ambiental, de forma que:

$$V_1 = A_1V_{célula} + V_{DAC} = A_1V_C + A_1V_A + V_{DAC} \quad (3-16)$$

O segundo estágio, formado por um amplificador operacional em configuração não inversora com ganho $A_2 \gg A_1$, produz o sinal:

$$V_2 = A_2V_1 + V_{ref}$$

ou (3-17)

$$V_2 = A_2A_1V_C + A_2(A_1V_A + V_{DAC}) + V_{ref}$$

De posse do valor de V_2 , capturado pelo conversor AD, o microcontrolador altera o valor de V_{DAC} para compensar V_A em V_1 , ou seja, anular a componente aleatória do sinal:

$$V_{DAC} = -A_1V_A \quad (3-18)$$

Logo, V_2 conterá apenas a componente de corrente e estará posicionado no centro da janela do conversor AD, em V_{ref} :

$$V_2 = A_2A_1V_C + V_{ref} \quad (3-19)$$

Uma vez que V_2 está livre da modulação de V_A , podemos admitir com base na Equação (3-14) que V_C representa a diferença de potencial na célula, ou seja:

$$V_2 = A_2A_1V_{célula} + V_{ref} \quad (3-20)$$

Uma estimativa do valor absoluto de V_2 pode ser obtida de forma similar à V_3 , tendo para o canal da célula:

$$\begin{aligned} |V_2| &= |V_2(t_1) - V_2(t_2)| \\ &= |(A_2A_1V_{célula}(t_1) + V_{ref}) - (A_2A_1V_{célula}(t_2) + V_{ref})| \\ &= A_2A_1|V_{célula}(t_1) - V_{célula}(t_2)| \\ |V_2| &= A_2A_1|V_{célula}| \end{aligned} \quad (3-21)$$

Onde $|V_{célula}| = |V_{célula}(t_1) - V_{célula}(t_2)|$ é a estimativa do valor absoluto da diferença de potencial nos terminais da célula, $V_{célula}$. Finalmente, temos:

$$|V_{célula}| = \frac{|V_2|}{A_2 A_1} \quad (3-22)$$

Os amplificadores de instrumentação 1 e não inversor 2 foram implementados com ganhos A_1 de 10,8 e A_2 de 309,1, resultando num ganho em série no canal de 3.339.

Condutância

Os ganhos dos amplificadores são considerados constantes e suas respectivas incertezas são admitidas nulas. Substituindo os termos V_{shunt} e $V_{célula}$ pelos respectivos módulos, as Equações (2-16) e (2-17) podem então ser reescritas como:

$$G = \frac{|I|}{|V_{célula}|} = \frac{A_1 A_2}{|V_2|} \frac{|V_3|}{A_3 R_{shunt}} \quad (3-23)$$

e

$$\left(\frac{\sigma_G}{G}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{|V_{shunt}|}}{|V_{shunt}|}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{|V_{célula}|}}{|V_{célula}|}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_{shunt}}}{R_{shunt}}\right)^2 \quad (3-24)$$

Onde $\sigma_{|V_{shunt}|}$ e $\sigma_{|V_{célula}|}$ são as incertezas associadas à medição dos módulos da diferença de potencial nos terminais do resistor de *shunt* e nos terminais internos da célula de condutância.

3.4.4 Protocolo de medida

Ainda que a Equação (3-18) forneça uma forma direta de cálculo de V_{DAC} para centralização do sinal, tal abordagem contudo não se mostrou viável na prática pelo fato de que a componente ambiental pode apresentar variabilidade em tempos menores que os tempos dos ciclos direto e reverso obedecidos para medição, como ilustrado na Figura 3-21. Isso implica que V_A não pode servir como base para uma medição de V_C , pois o valor de V_A já não seria mais o mesmo ao final do tempo necessário para medição. Em face da variabilidade da componente ambiental do sinal da célula, o sinal V_2 precisa ser reposicionado na janela de aquisição do conversor AD à medida que V_A se altera.

Para contornar essa característica da medida, o *firmware* do sensor de condutividade foi escrito para coletar um conjunto de trinta amostras de valor absoluto dos sinais V_2 e V_3 . Além disso, esse conjunto não poderia ser adquirido de uma só vez, pois a centralização do sinal precisa ser refeita ocasionalmente, na medida em que o sinal V_2 deriva para os limites da janela do ADC7 por causa da componente ambiental.

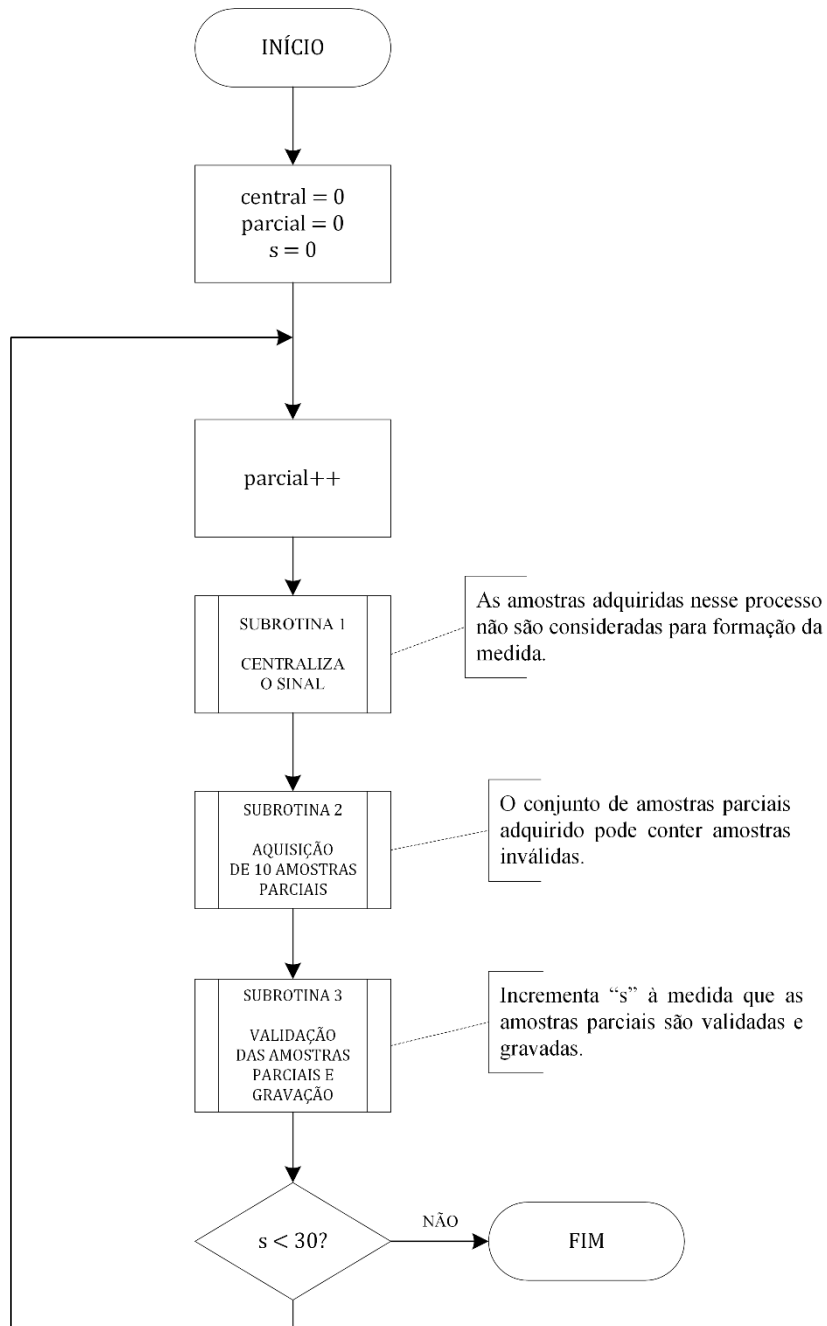


Figura 3-22: Fluxograma da rotina principal do protocolo de medida de condutividade.

Por definição, uma **amostra** do valor absoluto, ou módulo, de um sinal V é o par de valores brutos $\hat{V}(t_1)$ e $\hat{V}(t_2)$ obtidos por conversão AD do sinal V nos instantes t_1 e t_2 correspondentes ao final dos semiciclos direto e reverso de um ciclo de amostragem, conforme ilustrado na Figura 3-20.

A Figura 3-22 mostra o diagrama de blocos da rotina principal implementada no microcontrolador para aquisição das amostras. A rotina possui três contadores denominados “central”, “parcial” e “s”, os quais são zerados no início da execução. Em seguida, três sub-rotinas são executadas sequencialmente em *loop*. Cada uma das sub-rotinas atualiza um dos contadores e a rotina principal finaliza quando o contador “s” alcance a quantidade de amostras válidas definido em trinta.

Sub-rotina 1: centralização do sinal da célula na janela de aquisição

A primeira etapa da rotina de medição é o posicionamento do sinal V_2 no centro da janela do conversor AD executado pela sub-rotina 1, cujo diagrama de blocos é mostrado na Figura 3-23, em que são destacadas três seções.

Na primeira seção, destacada em verde, uma amostra do módulo da diferença de potencial na célula de V_2 é obtida definido acima através da aplicação de excitação direta e reversa e respectiva conversão AD pelo ADC7, resultando nos dados brutos $\hat{V}_2(t_1)$ e $\hat{V}_2(t_2)$.

Na segunda seção, destacada em amarelo, é verificado se os valores direto e reverso da amostra não saturaram a janela do conversor AD, bem como se o valor médio de ambos está próximo do centro da janela, entre 512 ± 50 , ou seja:

$$0 < \hat{V}_2(t_1) < 1.023 \tag{3-25}$$

$$0 < \hat{V}_2(t_2) < 1.023$$

e

$$462 < \frac{\hat{V}_2(t_1) + \hat{V}_2(t_2)}{2} < 562 \tag{3-26}$$

Caso os critérios acima não sejam atendidos, dependendo dos valores de \hat{V}_2 em relação à janela do conversor AD, V_2 é excursionado para cima ou para baixo pelo ajuste de \hat{V}_{DAC} em

valores de ± 50 (grosso), ± 5 (médio) ou ± 1 (fino) e a execução retorna ao início. Se o sinal estiver centralizado, a execução passa à terceira seção, destacada em azul, a qual consiste na estrutura de controle de laço que assegura três amostras centralizadas.

Sub-rotina 2: aquisição dos conjuntos parciais de amostras

Uma vez centralizado o sinal, a sub-rotina 2 realiza a aquisição de um conjunto parcial de dez amostras referentes à diferença de potencial na célula, V_2 , e no *shunt*, V_3 , por meio dos ADC7 e ADC6, respectivamente. Ao logo da aquisição desses dados, um ajuste de ± 1 (fino) na centralização do sinal é feita através do DAC caso os valores obtidos para a célula não satisfaçam a Relação (3-26). O fluxograma da sub-rotina 2 é mostrado na Figura 3-24.

Sub-rotina 3: validação e registro das amostras

Conforme fluxograma mostrado na Figura 3-25, a sub-rotina 3 valida os dados obtidos pela sub-rotina 2 ao verificar se, do conjunto de dez amostras parciais, ao menos sete satisfazem ao critério da Relação (3-25). Caso negativo, as amostras parciais são descartadas e o ciclo se reinicia, retornando à sub-rotina de centralização. Caso positivo, as amostras válidas são gravadas. O contador de amostras “s” é atualizado até alcançar o limite de 30 amostras.

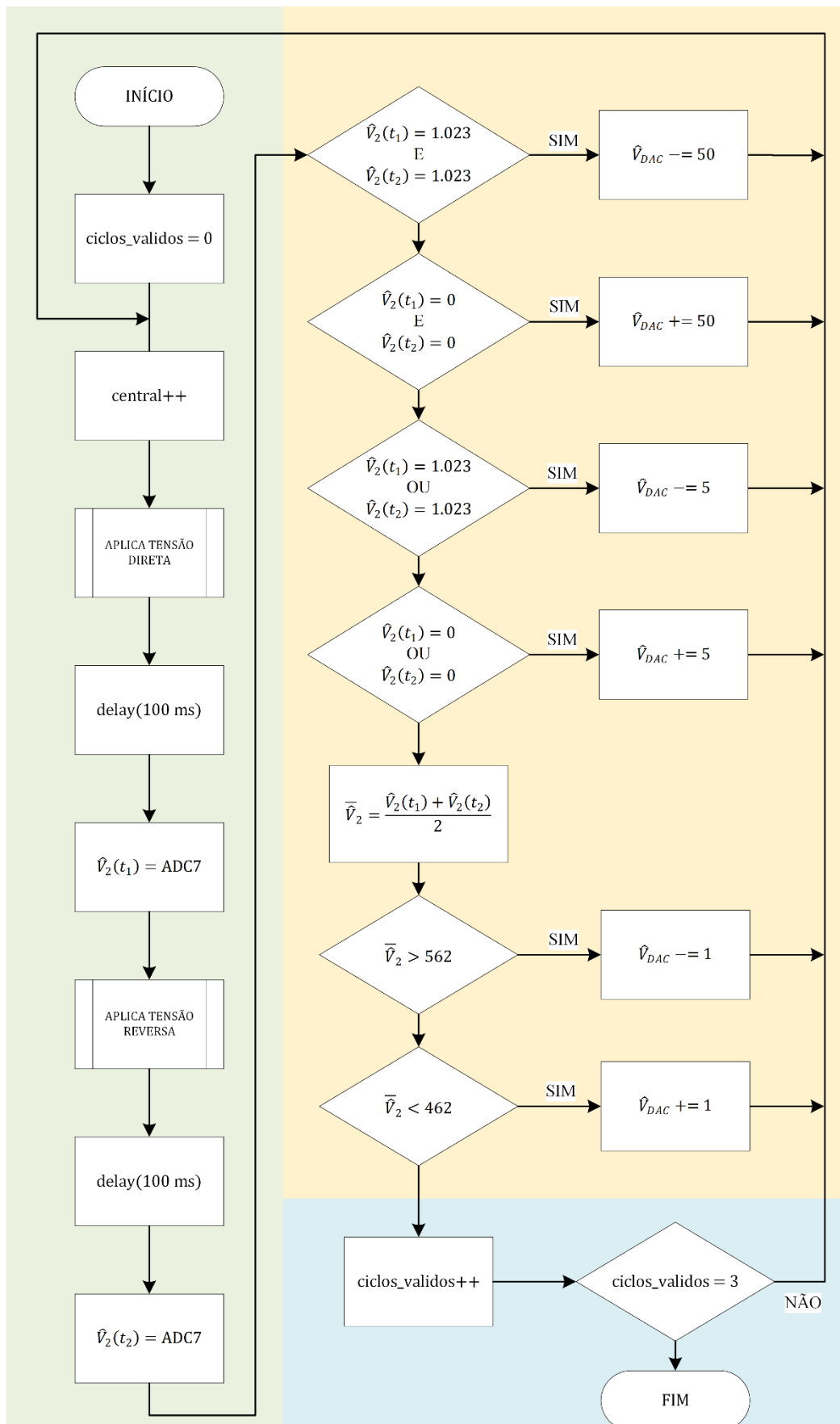


Figura 3-23: Fluxograma da sub-rotina 1 para centralização do V_2 na janela do ADC7.

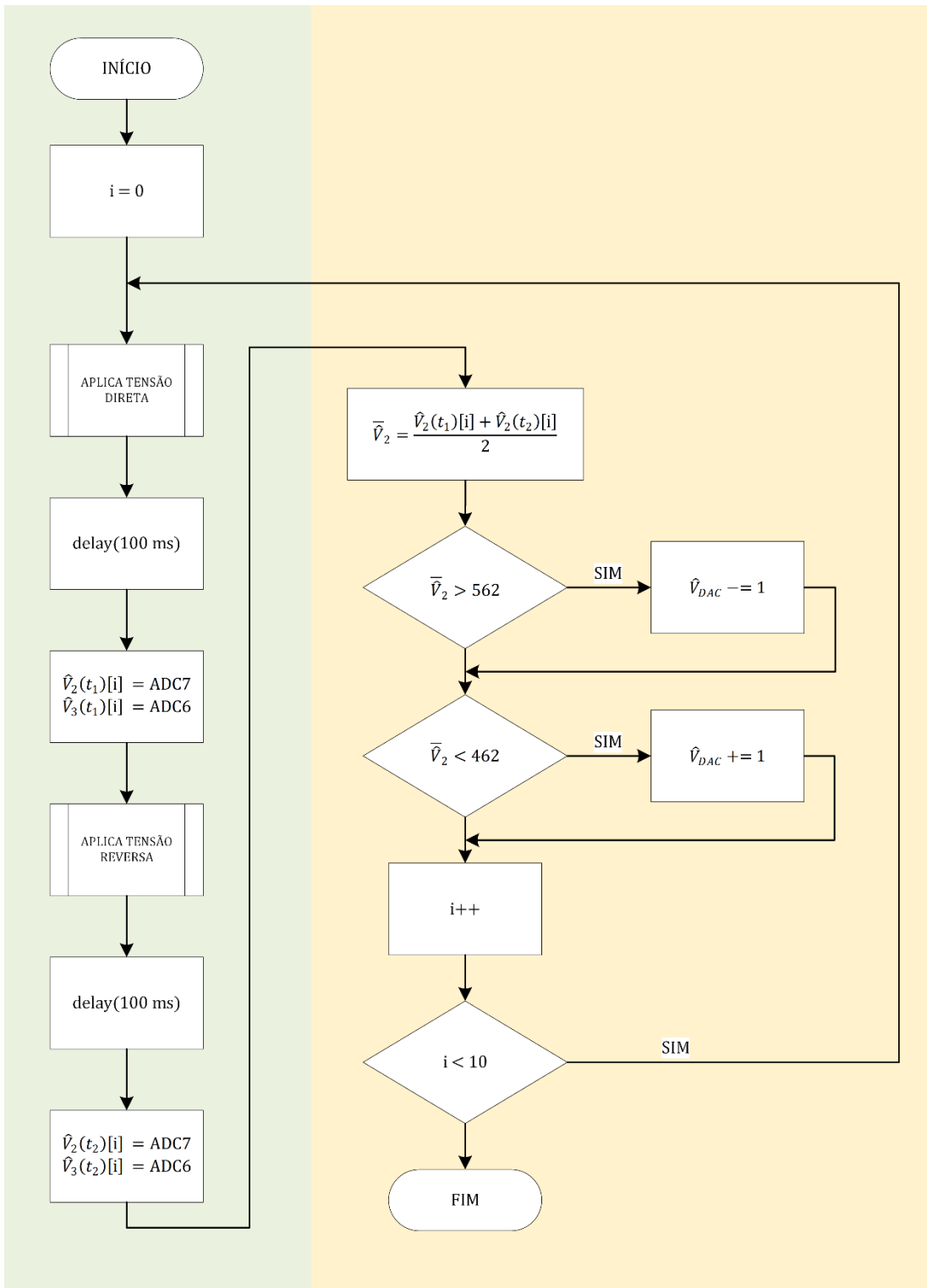


Figura 3-24: Fluxograma da sub-rotina 2 para aquisição de conjunto de dez amostras parciais.

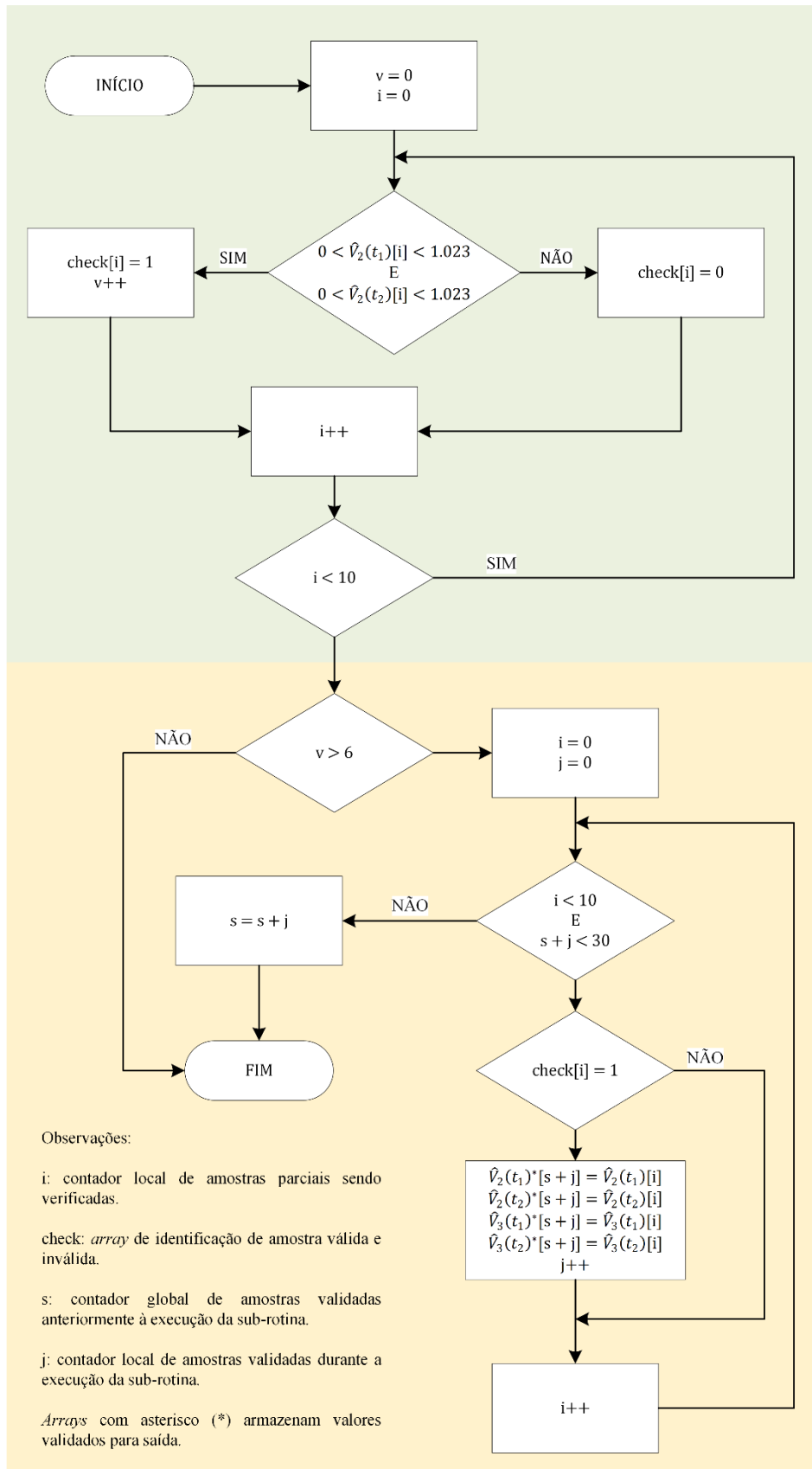


Figura 3-25: Fluxograma da sub-rotina 3 para validação e registro de dados da medição.

3.4.5 Tratamento dos dados

Nos procedimentos de caracterização do sensor de condutividade em bancada, os dados brutos individuais referentes às amostras dos módulos dos sinais V_2 e V_3 e à temperatura do líquido foram registrados via terminal conectado diretamente à placa B1³⁰, gerando 30N conjunto de amostras digitais dessas variáveis, onde N é o número de vezes que o procedimento de medição detalhado nas seções acima foi repetido. Isso resultou no conjunto inicial de dados de condutância, cujos valores foram computados conforme Equação (3-23).

Correção de temperatura

Para a correta calibração da célula de condutância utilizando soluções de condutividade conhecida, a condutância e a condutividade devem ser tomadas na mesma temperatura, ou a correção de uma delas deve ser realizada.

Na impossibilidade de estabelecer um banho térmico para estabilização da temperatura de soluções salinas usadas como referência, os dados de condutância foram corrigidos para 25 °C, temperatura regularmente adotada tanto para divulgação de dados na literatura quanto na referência de soluções padrão.

Para eletrólitos como o $NaCl$ e outros sais similares, o coeficiente de temperatura, α , de 2% pode ser admitido para correção linear (BREMNER, 1944). A condutividade corrigida para 25 °C e a respectiva incerteza obtidas com:

$$k_{25} = \frac{100k_T}{100 + \alpha(T - 25)} \quad (3-27)$$

e

$$\sigma_{k_{25}}^2 = \left(\frac{100}{[100 + \alpha(T - 25)]} \right)^2 \sigma_{k_T}^2 + \left(\frac{-100k_T\alpha}{[100 + \alpha(T - 25)]^2} \right)^2 \sigma_T^2 \quad (3-28)$$

³⁰ Não confundir com os dados descritos na Tabela 3-1, os quais formam a linha de dados entregue pelo μ CTD em operação regular.

onde k_T e σ_{k_T} são a condutividade elétrica medida na temperatura T e sua respectiva incerteza, e σ_T é a incerteza da medida de temperatura.

Remoção de valores discrepantes

Para identificação de valores discrepantes, *outliers*, e sua remoção do conjunto de amostras, os dados de condutância corrigida foram submetidos ao critério de rejeição de Chauvenet (VUOLO, 1992). Este critério estabelece um ponto em relação ao valor médio do conjunto a partir do qual os valores são considerados discrepantes. O valor absoluto da distância desse ponto e a média dos dados é conhecido como limite de rejeição de Chauvenet, d_{ch} , simultaneamente proporcional ao desvio padrão dos dados e a um parâmetro denominado valor crítico, z , ou seja:

$$d_{ch} = \sigma z \quad (3-29)$$

Assim, para que uma amostra de condutância, g_i , seja identificada como discrepante, ela deve satisfazer a relação:

$$|g_i - \mu| \geq d_{ch} \quad (3-30)$$

Idealmente, os dados (eventos) a serem rejeitados são por princípio incomuns, ou seja, têm uma probabilidade p baixa de ocorrer. Essa probabilidade por definição é inversamente proporcional ao tamanho n do conjunto. Uma vez que o valor crítico³¹ aumenta com a redução de p (ou com o aumento de n), conforme gráfico da Figura 3-26, ela funciona como um critério de identificação de valores discrepantes mais rígido para conjuntos maiores.

Em termos práticos, isso resulta no aumento do limite de rejeição e na redução da probabilidade de um evento ser enquadrado como valor discrepante, evitando o descarte de valores que naturalmente têm mais chances de ocorrerem em conjuntos de amostras mais numerosos (VUOLO, 1992).

³¹ De forma mais rigorosa, o valor crítico aumenta na direção da probabilidade complementar de p , $1 - p$.

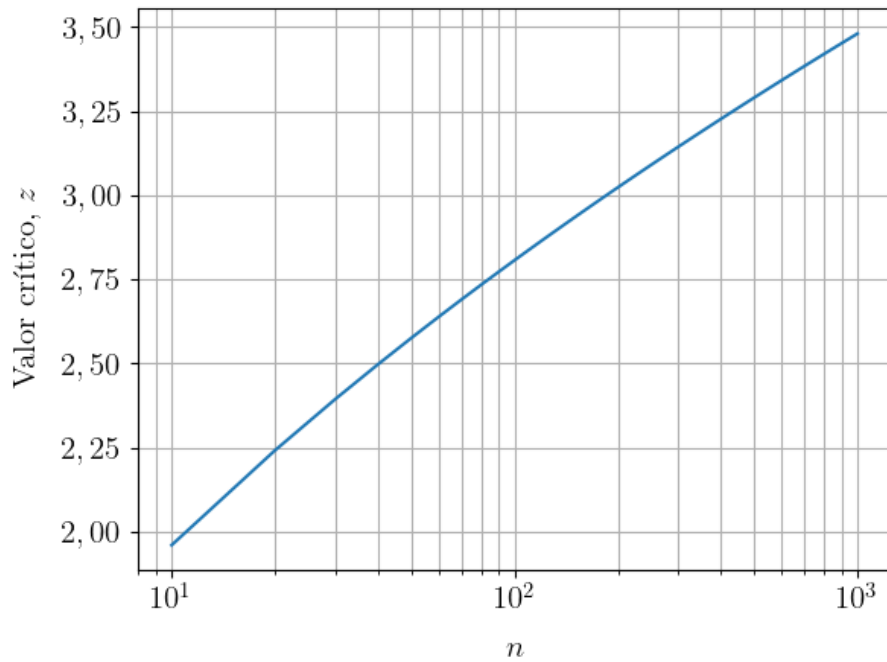


Figura 3-26: Relação entre o número de amostras em um conjunto de dados, n , e o valor crítico, z .

Avaliação de incertezas

Para os valores experimentais remanescentes é assumido como melhor valor de sua incerteza experimental o desvio padrão do valor médio do conjunto, $\sigma_{\bar{G}}$, (VUOLO, 1992), expresso a partir da Equação (2-19) como:

$$\sigma_{G,e} = \frac{\sigma_G}{\sqrt{30N}} \quad (3-31)$$

Por outro lado, a incerteza propagada referente ao erro de quantização da conversão AD pode ser calculada a partir das Equações (3-24) e (2-22) como:

$$\left(\frac{\sigma_{G,q}}{G}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{|V_{célula}|,q}}{|V_{célula}|}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{|V_{shunt}|,q}}{|V_{shunt}|}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_{shunt}}}{R_{shunt}}\right)^2 \quad (3-32)$$

com

$$\sigma_{|\hat{V}_{shunt}|,q} = \frac{2 \times m_{V_{shunt}}^2}{\sqrt{12}}$$

e

(3-33)

$$\sigma_{|\hat{V}_{célula}|,q} = \frac{2 \times m_{V_{célula}}^2}{\sqrt{12}}$$

são as incertezas associadas ao processo de quantização dos valores analógicos dos módulos de diferença de potencial no resistor de *shunt* e nos terminais internos da célula de condutância, enquanto que $m_{V_{shunt}}$ e $m_{V_{célula}}$ são as resoluções dos conversores AD que capturam os citados sinais, dadas por:

$$m_{V_{shunt}} = \frac{m_{V_3}}{A_3 R_{shunt}}$$

$$m_{V_{célula}} = \frac{m_{V_2}}{A_1 A_2}$$

(3-34)

com

$$m_{V_2} = m_{V_3} = m_{V_{ADC}}$$

O fator 2 no numerador das Equações (3-33) se origina da propagação de erros do cálculo dos módulos, o qual envolve a subtração das leituras realizadas na excitação direta e reversa.

Finalmente, a incerteza para cada valor de condutância medido é obtida a partir da soma das variâncias referente às duas incertezas acima discutidas, ou seja:

$$\sigma_{G,total}^2 = \sigma_{G,e}^2 + \sigma_{G,q}^2 \quad (3-35)$$

3.4.6 Procedimento de calibração

Métodos de determinação de $K_{célula}$

O procedimento de calibração de um sensor de condutividade consiste na determinação de sua constante de célula (THIRSTRUP e DELEEBEECK, 2021). Ainda que haja uma forma de determinar o seu valor a partir da geometria da célula, esse procedimento não é recomendado

para células do tipo de imersão, em que o volume do líquido em estudo não é bem definido, como é o caso da célula elaborada para o sensor de condutividade da sonda μ CTD.

Dito isto, convém realizar com uso da Equação (2-10) o procedimento de calibração com lastro em soluções de condutividade conhecida, o que foi feito de três formas.

No caso de células de condutividade de sensores comerciais, a calibração é feita em um ponto na faixa de realização das medidas. Isso se dá através da medição da condutância de uma solução eletrolítica de condutividade previamente determinada, conhecida como solução padrão de condutividade (METLER TOLEDO, 2019). Neste trabalho, foi utilizada uma solução de $50 \pm 0,25 \text{ mS/cm}^{32}$ a $25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ para realização desse procedimento.

Se mais de uma solução com condutividade conhecida estiver disponível, esse procedimento deve, idealmente, resultar em valores iguais, pois ao se variar a condutividade da amostra, espera-se que a condutância acompanhe essa variação de forma que a constante de célula não se altere. Assim, uma média dos valores calculados a partir de N soluções pode também ser adotada:

$$K_{célula} := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{k_i}{G_i} \quad (3-36)$$

onde k_i e G_i são respectivamente os valores de condutividade de cada uma das soluções e a condutância medida com a célula em cada uma delas.

Adicionalmente, $K_{célula}$ também pode ser avaliada através do ajuste linear de uma reta nos mesmos pontos. Nesse caso, a reta $G = f(k)$ consiste numa curva de calibração e a constante de célula é dada pelo inverso de sua inclinação (*slope*):

$$K_{célula} := \left(\frac{dG(k)}{dk} \right)^{-1} \quad (3-37)$$

A incerteza da inclinação é obtida pela raiz quadrada do respectivo elemento da diagonal da matriz covariâncias (VUOLO, 1992).

³² Rótulo: $50.000 \text{ } \mu\text{S/cm} \pm 0,5\%$.

Faixa de condutividade

Para caracterização da célula de condutividade, foram produzidos lotes de soluções salinas com condutividades elétricas na faixa equivalente às faixas de salinidade, temperatura e profundidade (pressão) encontradas no local de testes da sonda μ CTD, conforme Seção 1.4.

Como dito anteriormente no Capítulo 2, a relação entre as quatro grandezas é definida na escala de salinidade prática de 1978, com a referência teórica acerca de sua elaboração descritas por Unesco (2019), incluindo as etapas de cálculo da salinidade prática, S_p , reproduzidas no Apêndice A. O código Python para o referido cálculo encontra-se no Apêndice B.

Uma vez que a salinidade é obtida em função da condutividade, foi necessário calcular a condutividade de forma inversa pelo método iterativo. O algoritmo varia a condutividade sucessivamente até a convergência da salinidade dentro da tolerância de 0,005 PSU considerando valores fixos de temperatura e pressão. O procedimento é realizado para os valores discriminados na Tabela 3-2. O Apêndice C traz o código Python para cálculo iterativo da condutividade.

Tabela 3-2: Valores de variáveis físicas ambientais adotados para determinação de condutividade das soluções salinas.

Temperatura (°C)	Profundidade (m ↔ dbar)	Salinidade (PSU)
15,0	0	34,5
17,5	5	35,0
20,0	10	35,5
22,5	15	36,0

A Figura 3-27 mostra em escala de cores a condutividade em função dos pontos acima. Os valores mínimo e máximo de condutividade encontrados são de 42,37 mS/cm em [15 °C; 0 m; 34,5 PSU] e 51,75 mS/cm em [22,5 °C; 15 m; 36,0 PSU] respectivamente.

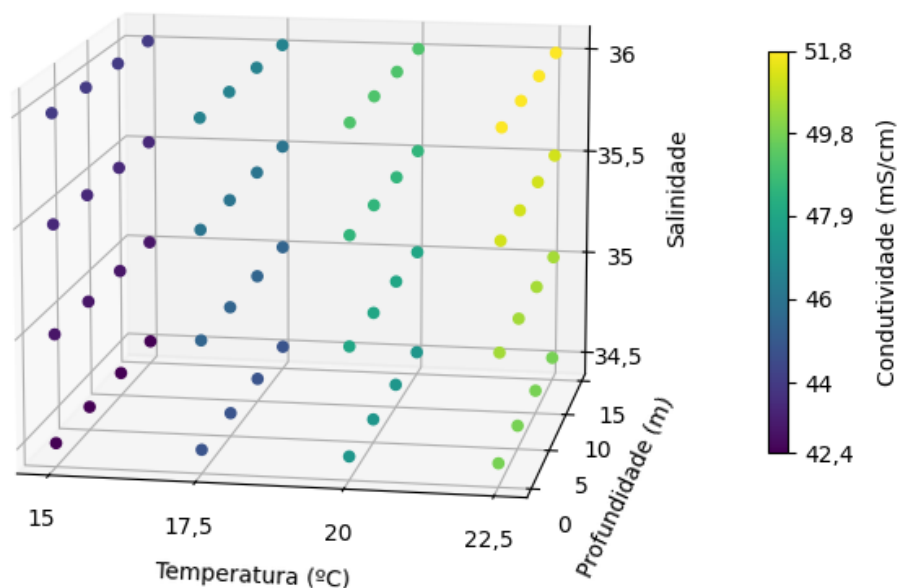


Figura 3-27: Variação da condutividade da água do mar em relação às variáveis de temperatura, profundidade e salinidade na região de Cabo Frio, conforme Escala de Salinidade Prática de 1978 (UNESCO, 1978).

Com base na relação entre a concentração e a condutividade elétrica de soluções de *NaCl* dadas pela literatura (CHAMBERS, STOKES e STOKES, 1956), um conjunto dessas soluções salinas foi definido para que cobrisse o intervalo de condutividade elétrica delimitado pelos valores encontrados. A Tabela 3-3 mostra os valores ideais de concentração definidos juntamente com os respectivos valores de condutividade elétrica. Foram admitidas adaptações da faixa pretendida que possibilitassem a adoção de valores ideais inteiros.

Tabela 3-3: Valores ideais de concentração das soluções salinas de *NaCl* e de condutividade elétrica.

Concentração ideal de <i>NaCl</i> (g/L)	Condutividade elétrica ideal (mS/cm)
20	33,2
25	40,6
30	47,8
35	54,9
40	61,8

A produção das soluções foi realizada com o auxílio de uma balança de um dígito de precisão. As soluções foram preparadas em água destilada utilizando *NaCl* puro. As soluções reais resultantes e as respectivas condutividades de referência constam na Tabela 3-4. A coluna esquerda da tabela é utilizada para rotular as soluções e as séries de dados referentes às mesmas. Os rótulos são os valores ideais de concentração precedidos da letra ‘C’.

Tabela 3-4: Dados de referência das soluções de NaCl utilizadas para caracterização da célula de condutância

Rótulo	Concentração real das soluções de <i>NaCl</i> (g/L)	Condutividade elétrica de referência (mS/cm)
C20	21,49 ± 0,25	35,48 ± 0,37
C25	27,55 ± 0,25	44,42 ± 0,36
C30	31,58 ± 0,25	50,18 ± 0,35
C35	37,33 ± 0,25	58,20 ± 0,34
C40	43,52 ± 0,25	66,57 ± 0,33

Dispositivo de comparação

As medições de condutividade realizadas com a sonda μ CTD foram comparadas com as realizadas com um condutivímetro comercial do fabricante AKSO, modelo COMBO BASIC, mostrado na Figura 3-28. Este instrumento é do tipo multiparâmetro, proporcionando também medições de pH e temperatura. Sua célula de condutividade possui dois eletrodos de platina. Para a escala de condutividade de 20 a 400 mS/cm, o medidor mostra os resultados com resolução de uma casa decimal e com exatidão de $\pm 2\%$ de fundo de escala.



(a)



(b)

Figura 3-28: (a) Medidor multiparâmetro portátil AKSO COMBO BASIC; (b) o instrumento mostrando a condutividade de uma solução produzida com NaCl.

4 Resultados e discussão

Os procedimentos em bancada tiveram como objetivo caracterizar a célula de condutividade da sonda μ CTD através da obtenção de sua constante de célula e sua validação por comparação dos resultados com os dados adquiridos com o medidor comercial.

Nas medições em campo, o invólucro do dispositivo não resistiu à pressão da água conforme era previsto, mas elas favorecerem a validação dos sensores comerciais de temperatura e pressão nesse tipo de aplicação.

Além disso, em um trabalho envolvendo o desenvolvimento de instrumentação, também consideramos como parte dos resultados o próprio protótipo discutido no capítulo anterior.

4.1 Medidas em bancada com o sensor de condutividade

O primeiro desafio no desenvolvimento do sensor de condutividade foi contornar a deriva do sinal da célula. Com o sistema funcionando, a aquisição das amostras de condutância se deu com soluções salinas de referência preparadas para caracterização. Isso permitiu a avaliação da constante de célula em diferentes métodos e na sequência o cálculo dos dados de condutividade.

4.1.1 Ajuste automático de *offset*

Células de condutividade de dimensões reduzidas costumam ser sensíveis ao acúmulo de partículas decorrentes dos efeitos de polarização e eletrólise. Isso ocorre simplesmente porque o depósito de uma determinada espessura de material representa uma variação maior nas dimensões aparentes da célula. Esse acúmulo pode demorar a ser percebido no sinal amplificado, indicando um depósito lentamente desenvolvido e estável de material que necessita ser revertido com limpeza (BROWN, 1974).

Um efeito similar ocorre com partículas carregadas circulando as superfícies dos eletrodos internos da célula de condutância, porém sem necessariamente haver acúmulo lento e permanente de material. A principal suspeita da causa da componente ambiental, V_2 , é o acúmulo aleatório e temporário de cargas nas superfícies dos eletrodos internos da célula de condutância.

No sensor apresentado, esta anomalia incidiu de forma pronunciada desde as primeiras tentativas de medição. Na verdade, durante o processo de aquisição de dados, seus efeitos já podem ser percebidos pela ação da citada componente, como ilustrado na Figura 3-21, indicando sensibilidade ao acúmulo de carga em curso.

Um exemplo desse comportamento pode ser visto na dinâmica do sinal equivalente ao sinal V_2 de duas células estudadas nesse projeto, mas que não foram escolhidas para serem instaladas no protótipo da Sonda μ CTD.

As células n° 9 e n° 11, mostradas na foto da Figura 4-1, apresentam geometria bem diferente entre si, sendo a primeira feita de conectores de pinos similar à célula n° 26 e a segunda, com um fragmento de conectores de borda de uma placa padrão PCI, *Peripheral Component Interconnect*.

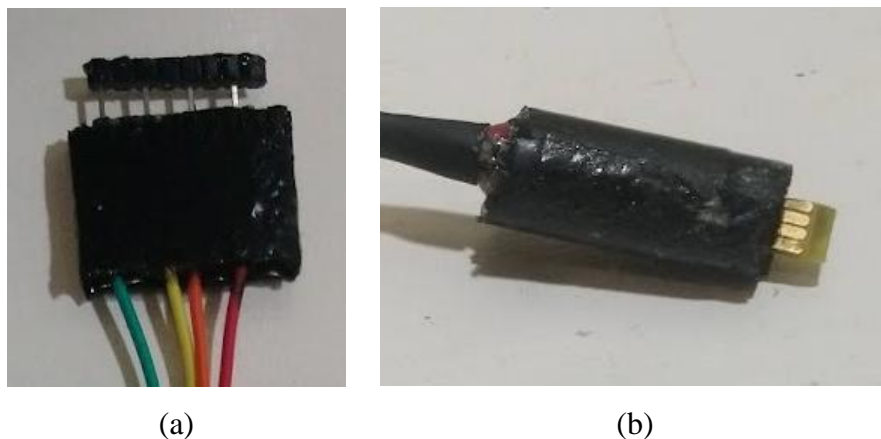


Figura 4-1: Células (a) 9, elaborada com conectores de pinos, e (b) 11 elaborada com fragmento de conectores de borda de placa PCI.

A Figura 4-2 mostra a reconstrução do sinal da diferença de potencial nos terminais internos de cada célula a partir dos valores digitais produzidos pelo conversor AD. As linhas superiores referem-se aos valores de excitação direta e as inferiores, de excitação reversa. A diferença entre as duas curvas resulta no valor absoluto utilizado nos cálculos.

Na série de 25 amostras acima, a componente ambiental age nos dois sinais. Na célula 9, em verde, ela desloca as duas curvas para cima de forma gradual, enquanto que no sinal da célula 11, em azul, há um movimento mais abrupto para baixo. A intensidade da variação de V_A é tão significativa que quase leva o nível de tensão reversa para a borda inferior da janela de conversão. A curva média oferece uma ideia de como se comporta essa componente.

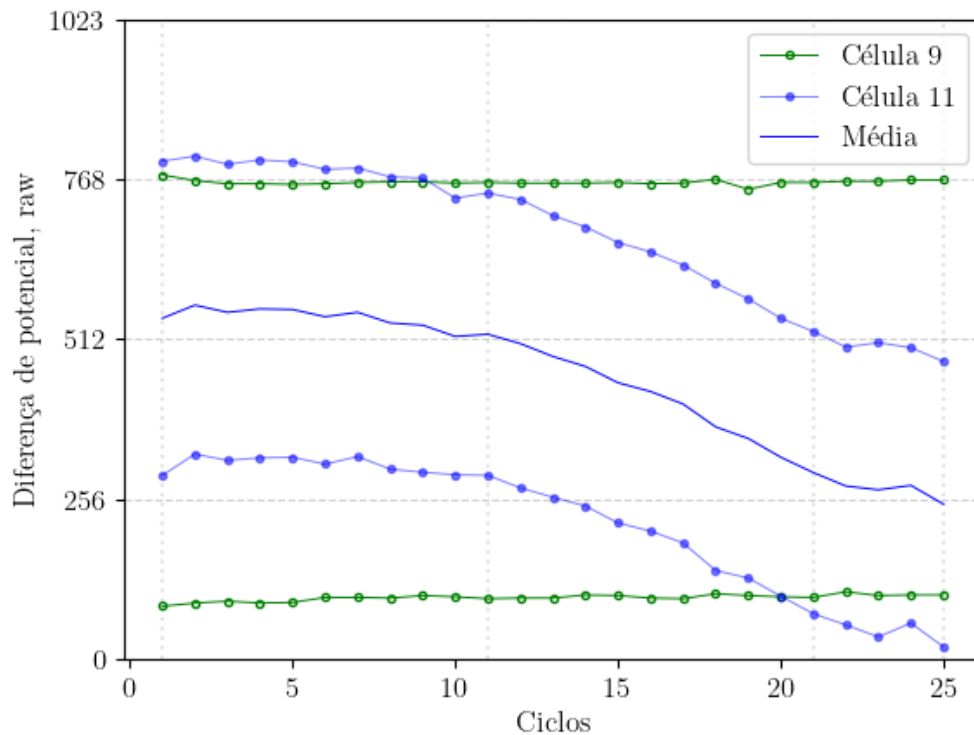


Figura 4-2: Séries de 25 amostras dos sinais das células 9 e 11 para solução c30.

A deriva no sentido positivo ou negativo não tem relação com a geometria ou material das células, porém a mesma foi observada ocorrer mais bruscamente para células feitas com fragmentos de placas, como a célula 11, fato que direcionou a escolha de uma célula construída com pinos para equipar a sonda μ CTD.

O efeito de deriva do sinal faz com que seja necessário ajustar dinamicamente a referência de *offset* do amplificador visando garantir que ambos os níveis de tensão nos sentidos direto e reverso estejam dentro da janela de aquisição do conversor AD, com valores digitais brutos (*raw*) de 0 a 1023. Isso deve ser feito de forma autônoma antes do início e durante a aquisição das amostras. No protocolo de medida, detalhado Seção 3.4.4, essa exigência é cumprida pela sub-rotina 1 e 2, responsáveis por centralizar o sinal e adquirir as amostras.

A imprevisibilidade da componente ambiental também influenciou o desenho do *hardware* do sensor de condutividade. A Figura 4-3 mostra a tensão de *offset* ajustada manualmente para centralizar o sinal antes da aquisição de séries de dados em cinco soluções com níveis de condutividade diferentes. Nela é possível observar que a célula 9 demandou ajustes em valores de tensão quase no limite da saída proporcionada pelo conversor DA.

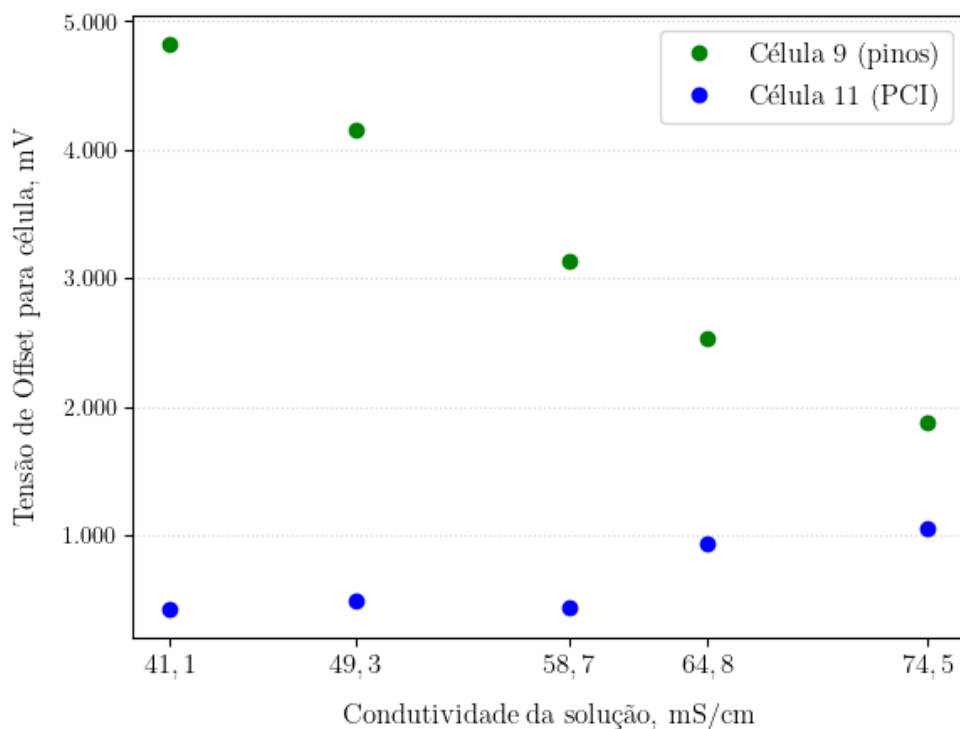


Figura 4-3: Ajustes manuais da referência de offset do amplificador dos sinais das células 9 e 11 realizados antes da aquisição de uma série de dados.

Conforme pode ser verificado pela Equação (3-15), isso ocorre por que a componente ambiental, V_A , também é amplificada junto com a componente de corrente, V_C . O arranjo de dois amplificadores em série mostrado na Figura 3-18 possibilita que a componente ambiental seja compensada pela ação do conversor DA antes da amplificação da componente de corrente, conforme a Equação (3-18).

O resultado do ajuste automático pode ser ilustrado com uma outra série de dados brutos capturados com a célula 19, do mesmo tipo da célula 11. Na Figura 4-4 o sinal da diferença de potencial na célula com cinquenta ciclos direto e reverso é reconstruído juntamente com o valor médio entre ambos. A faixa ao centro é a referência utilizada pela sub-rotina 1 para centralização do sinal antes da aquisição das amostras parciais pela sub-rotina 2.

Embora a componente ambiental “arraste” o sinal para baixo, as compensações realizadas a cada 10 amostras pelo ajuste automático de *offset* do amplificador 1 posicionam a base central do sinal próximo ao centro da janela de aquisição, viabilizando a medição.

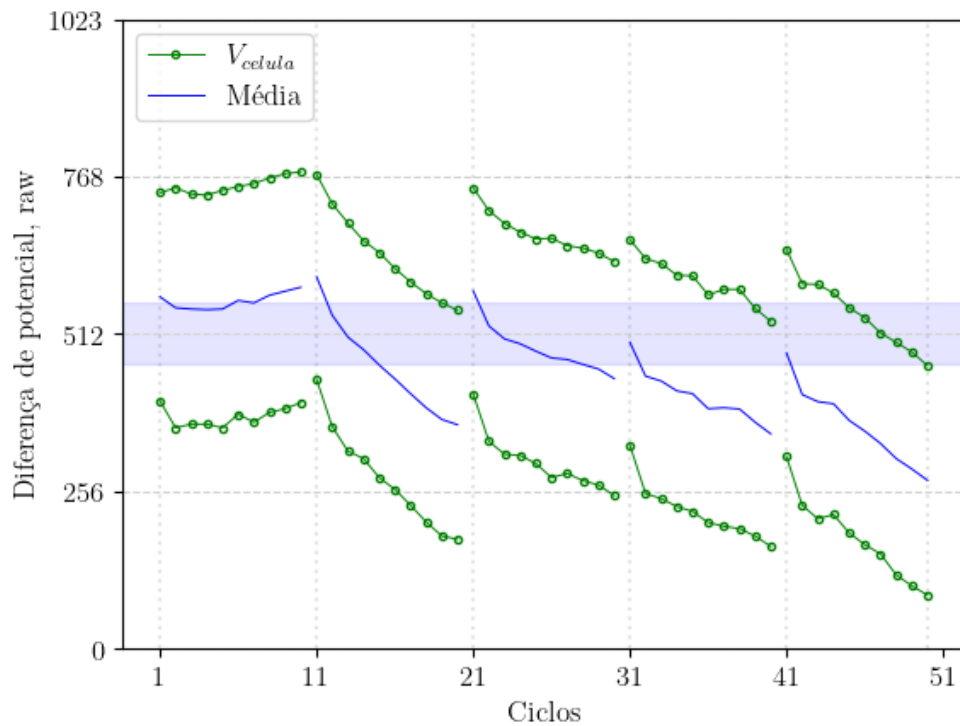


Figura 4-4: Série de dados brutos de diferença de potencial na célula 19.

Uma outra forma de abordar o problema é a utilização da inclinação da curva direta ou reversa para determinar a direção e a intensidade do movimento de deriva do sinal da célula e a partir daí determinar a ação do conversor DA.

Contudo, essa abordagem se mostrou inviável pela aleatoriedade da componente ambiental, que quando se mostrava muito ruidosa provocava respostas instáveis pela oscilação da derivada da curva capturada.

4.1.2 Condutância

Os valores de corrente, I_{shunt} , e diferença de potencial, $V_{célula}$, foram medidos de forma direta e utilizados para o cálculo dos valores de condutância. Conforme procedimento da Seção 3.4.5, este primeiro conjunto de dados de condutância foi então corrigido para a temperatura de 25°C e, em seguida, submetido ao método de rejeição de amostras de Chauvenet, resultando em um conjunto final com 92% do tamanho original. As quantidades de amostras remanescentes em cada série associada às soluções salinas de referência constam na Tabela 4-1.

Resolução das medidas

A Figura 4-5 mostra um mapa em escala de cores em função das variáveis de corrente e diferença de potencial. A barra de cores a esquerda corresponde aos valores de condutância calculados conforme descrito acima. Esse mapa permite observar como as janelas de captura dos dois conversores AD estão sendo aproveitadas.

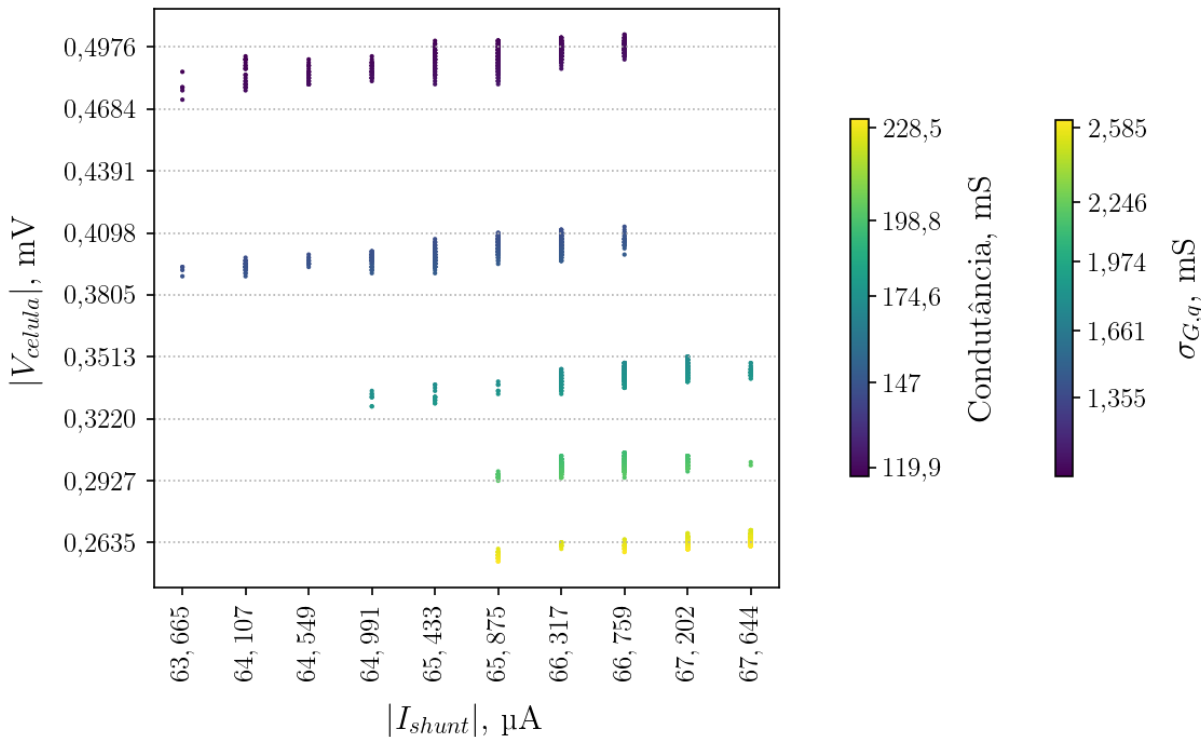


Figura 4-5: Mapa com a distribuição das medidas de condutância e incerteza propagada da conversão AD.

Os mesmos operam com 10 bits e referência de 5V, o que determina uma resolução, m_{ADC} , de 4,89 mV. Através das Equações (3-34), tem-se que a resolução da medição de corrente no shunt, $m_{I_{shunt}}$, é de 0,4421 μA , e a de tensão na célula, $m_{V_{célula}}$, de 1,464 μV .

No caso da corrente, os dados de valor absoluto capturados se distribuíram entre 63,66 e 67,64 μA ante a uma janela disponível de 0,4421 a 451,8 μA , corresponde a um aproveitamento de 14,9% da faixa disponível. Esse aproveitamento baixo é um indício de que a resolução da medição de corrente está muito elevada, o que é evidenciado também pela distribuição dos dados ao longo do eixo horizontal, em que é possível observar o efeito da discretização da variável em tela através do espaçamento entre os grupos de amostras.

Isso sugere que a janela do conversor AD pode ser mais bem aproveitada através de um ganho maior no canal de amplificação do sinal V_3 , o que conseqüentemente também reduziria a resolução $m_{I_{shunt}}$ juntamente com o tamanho da janela disponível. Tal alteração não foi implementada nesse trabalho por inicialmente vislumbrar-se que as medições poderiam apresentar valores absolutos mais elevados, o que não se concretizou.

Por sua vez, o valor absoluto da diferença de potencial apresentou medidas entre 263,5 e 497,6 μV ante a uma janela disponível de 1,464 a 1496 μV , equivalente a um aproveitamento de 33,3%. É possível observar que os dados de condutância se agrupam em níveis diferentes de tensão conforme o nível de condutividade das soluções salinas, como era de se esperar diante de uma variação tímida da corrente.

Nesse caso, o ganho do canal de amplificação foi moderado no intuito de limitar as chances de o sinal V_2 exceder os limites da janela do conversor AD em face da ação da componente ambiental. Assim, uma melhoria no aproveitamento da janela desse conversor através do aumento do ganho no respectivo canal de amplificação e conseqüente redução da resolução $m_{V_{célula}}$ tem como condicionante uma redução ou eliminação da influência da componente ambiental no sinal $V_{célula}$.

Incertezas

As incertezas derivadas dos erros de quantização de tensão nos terminais do *shunt*, $\sigma_{|V_{shunt}|,q}$, e da célula, $\sigma_{|V_{célula}|,q}$, são sempre fixas, pois, conforme Equações (3-33), elas dependem apenas da resolução dos seus respectivos conversores AD. Os respectivos valores para ambas são 0,1129 μA e 0,001237 μV .

Não há como determinar a resolução da medida de condutância da mesma forma como realizado para as duas variáveis medidas diretamente. No entanto, é possível avaliar a incerteza propagada dos processos de quantização para condutância, $\sigma_{G,q}$. A mesma depende não apenas das incertezas ora mencionadas, mas é também proporcional ao valor de G , ou seja, precisa ser avaliada para cada amostra, sendo o cálculo regido pela Equação (3-32). A distribuição de $\sigma_{G,q}$ é visualmente idêntica à distribuição dos valores de condutância, de forma que sua barra de cores é plotada a direita na Figura 4-5 de forma compatível.

A Tabela 4-1 resume os dados de incerteza relacionados às medições. A dominância da incerteza propagada da conversão AD em relação à incerteza estatística é notória, com mais de 99,9% de contribuição na incerteza total nas cinco séries de dados. Isso era esperado frente ao sub-aproveitamento das duas janelas de conversão AD e ao elevado número de amostras.

Tabela 4-1: Resumo dos dados de incertezas das medições de condutância.

Série	Tamanho da série	μ_G (mS)	$\sigma_{G,e}$ (mS)	$\sigma_{G,q}$ (mediana) (mS)	σ_G (mediana) (mS)
C20	596	119,9	0,03942	1,355	1,355
C25	594	147,0	0,04999	1,661	1,662
C30	559	174,6	0,06250	1,974	1,975
C35	550	198,8	0,06126	2,246	2,247
C40	460	228,5	0,07826	2,585	2,587

4.1.3 Constante de célula

O valor da constante de célula foi avaliado pelas duas formas descritas no Capítulo 2. No caso da determinação geométrica, utilizou-se o modelo abordado na Seção 3.4.1. Os métodos baseados na calibração em relação à condutividade de referência são os descritos na Seção 3.4.6. Estes últimos são também os recomendados para células de imersão, como a célula elaborada para o sensor de condutividade da sonda μ CTD. A constante de célula é então estimada de quatro formas distintas.

Constante de célula geométrica

O primeiro método de determinação da constante de célula necessitou da medição das dimensões dos eletrodos da célula de condutância com paquímetro de divisão de 0,02 mm o que resultou nos valores mostrados na Tabela 4-2. Utilizando as Equações (3-1) a (3-8), o

cálculo da constante de célula a partir de seus parâmetros geométricos resultou no valor de $71,21 \pm 1,751 \text{ m}^{-1}$.

Tabela 4-2: Parâmetros geométricos da célula de condutância.

Variável	Símbolo / Fórmula	Valor (mm)	Incerteza (mm)
Distância entre as faces internas dos eletrodos 2 e 3	d_i	4,28	
Distância entre as faces externas dos eletrodos 2 e 3	d_o	5,70	$\sigma_{paq} = 0,01$
Comprimento do eletrodo 2	h_2	3,50	
Comprimento do eletrodo 3	h_3	3,70	
Distância entre os eixos dos eletrodos	$d = \frac{d_i + d_o}{2}$	4,99	
Altura média dos eletrodos 2 e 3	$h = \frac{h_2 + h_3}{2}$	3,60	$\sqrt{2}\sigma_{paq} = 0,0141$
Lado dos eletrodos 2 e 3	$b = \frac{d_o - d_i}{2}$	0,71	

Calibração por condutividade de referência

A medição de condutância da solução padrão de $50 \pm 0,25 \text{ mS/cm}$ realizada com a sonda μCTD resultou no valor de $194,1 \pm 0,27 \text{ mS}$ a $30,1 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$. O resultado da correção para $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é de $176,13 \pm 0,25 \text{ mS}$. Com a condutividade de $50 \pm 0,25 \text{ mS/cm}$ para solução padrão, a constante de célula determinada pelo segundo método assume conforme a Equação (2-11) o valor de $28,39 \pm 0,15 \text{ m}^{-1}$.

Média de constantes de célula

O terceiro valor é calculado de forma similar ao anterior, porém considerando a média de valores das constantes de células avaliadas com soluções de condutividade de referência distintas cobrindo a faixa de interesse, conforme Figura 4-6. Como a condutância acompanha a

condutividade pela razão da constante de célula, idealmente a mesma não deve variar entre as soluções consideradas. O valor médio de $29,39 \pm 0,40 \text{ m}^{-1}$ é obtido por meio da Equação (3-36).

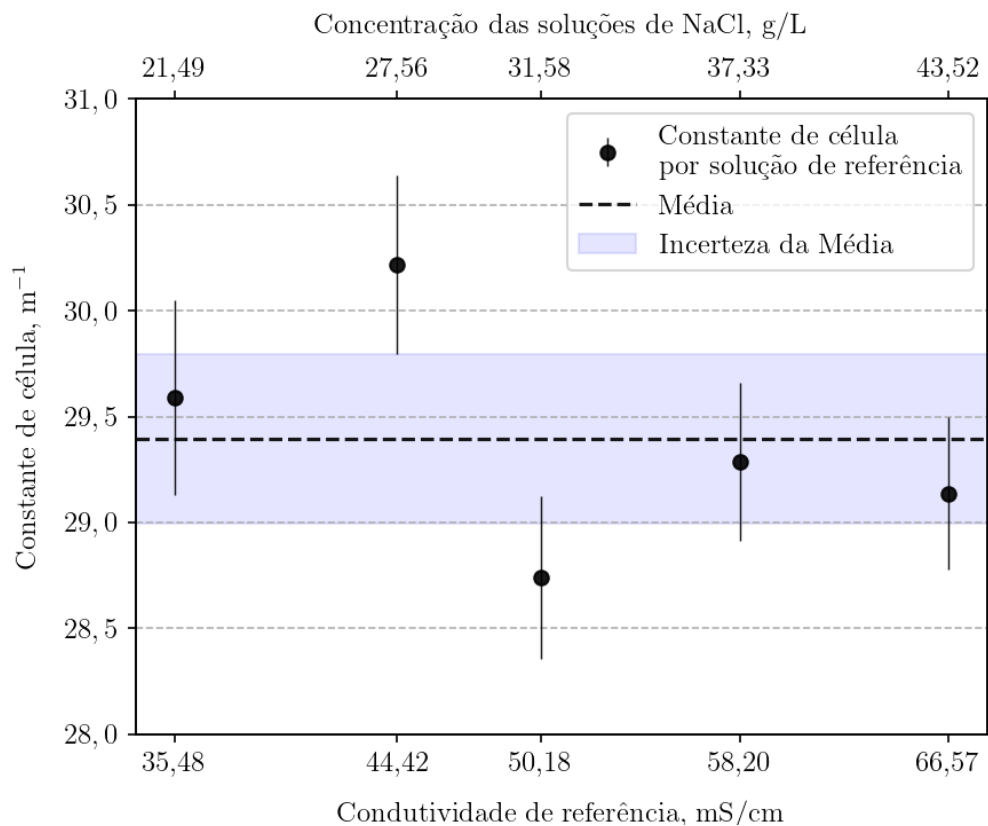


Figura 4-6: Constante de célula calculados nos quatro diferentes métodos.

Curva de calibração

O quarto valor para constante de célula é retirado da curva de calibração, mostrada no gráfico da Figura 4-7. A mesma é obtida por ajuste linear dos pontos (k, G), e o inverso de sua inclinação de $3,528 \pm 0,016 \text{ cm}$ resulta na estimativa da constante de célula de $28,35 \pm 0,13 \text{ m}^{-1}$, conforme Equação (3-37).

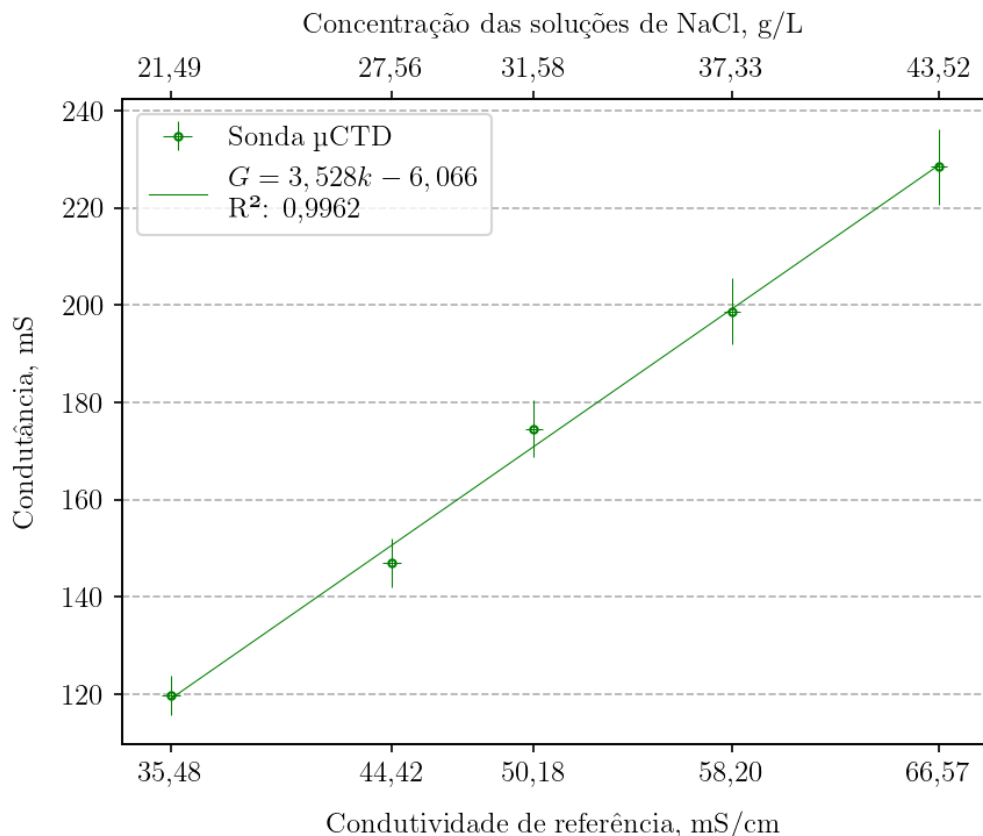


Figura 4-7: Condutividade das soluções de referência versus condutância medida pela sonda μ CTD.

Comparação

Os resultados para constante de célula encontrados nos quatro diferentes métodos são resumidos na Figura 4-8.

O fato de o valor obtido pelo método da média estar longe dos demais revela que os valores de condutância medidos estão afastados da condutância verdadeira, sendo a única exceção o valor referente à solução C30. Nesse ponto específico, a constante de célula é muito próxima ao valor calculado com a solução padrão, $28,74 \pm 0,38 \text{ m}^{-1}$ contra $28,39 \pm 0,15 \text{ m}^{-1}$, respectivamente.

A diferença entre a constante de célula calculada geometricamente em relação aos valores obtidos com a curva de calibração e com a solução padrão mostra a dificuldade de se adotar esse método para determinação desse parâmetro. A maior incerteza encontrada decorre das incertezas associadas às suas três variáveis dimensionais, todas proporcionais à quantização do paquímetro, que é de apenas duas casas decimais abaixo das medidas.

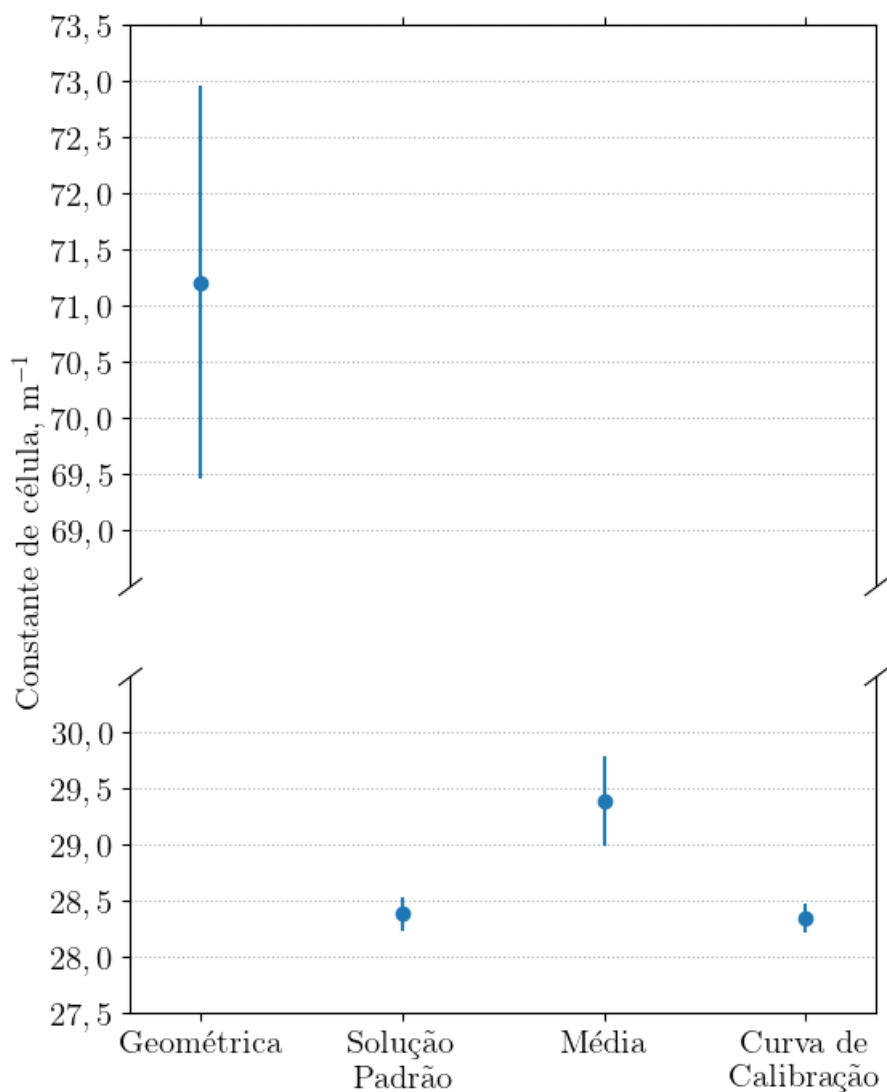


Figura 4-8: Valores de constantes de célula referente a cada método de determinação.

4.1.4 Condutividade

Com a constante de célula avaliada de quatro maneiras diferentes, o valor referente ao método da solução padrão foi escolhido para as estimativas da condutividade com o sensor da sonda μ CTD. O gráfico da Figura 4-9 mostra os resultados de condutividade plotados em função da concentração das soluções de $NaCl$ juntamente os valores de referência e os resultados das medições realizadas com o condutímetro comercial, os quais guardam entre si uma correlação estatística de 100%.

A reta ajustada nos dados obtidos com a sonda possui coeficiente angular de 1,412 ante a 1,410 mS/cm por g/L da reta ajustada nos pontos de referência. Ambas são assim praticamente

paralelas e também distantes entre si de -1.650 mS/cm no centro da abscissa, na concentração de $31,58 \text{ g/L}$.

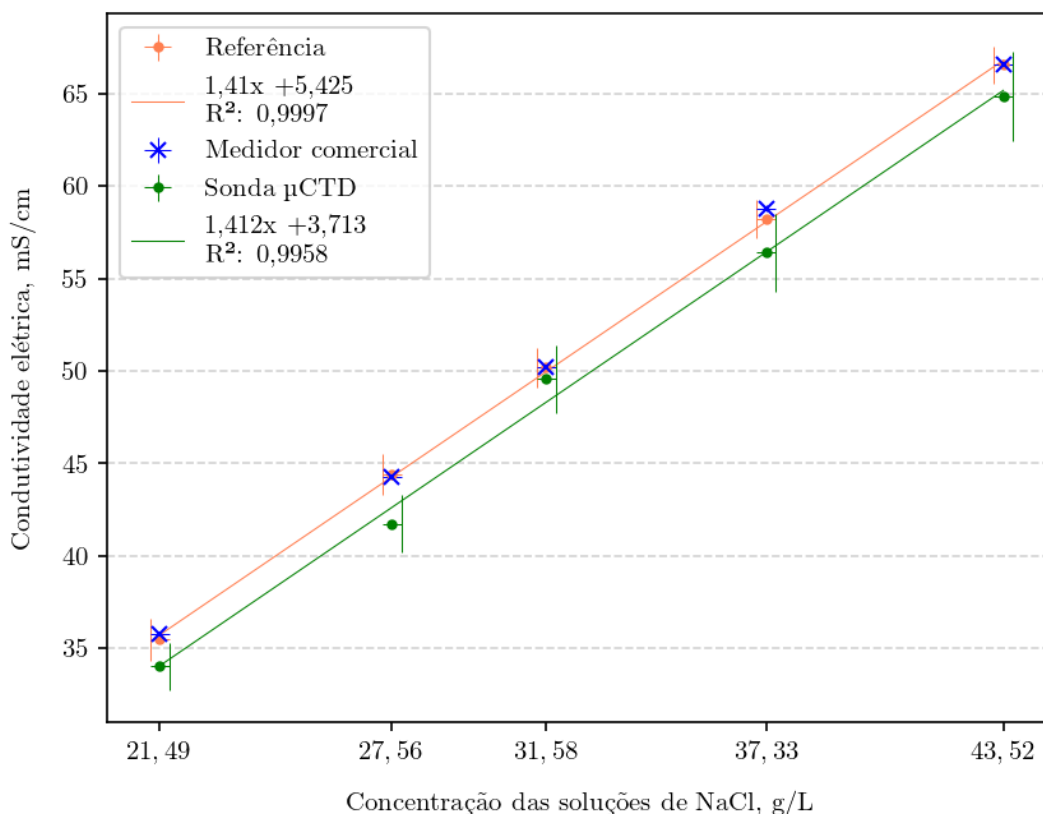


Figura 4-9: Concentração das soluções de NaCl versus condutividade elétrica para as séries de dados de referência, e obtidos com medidor comercial e a sonda μ CTD.

Por sua vez, o gráfico Figura 4-10 confronta os resultados da sonda μ CTD com os da referência. Ela reitera o paralelismo entre as duas curvas ajustadas não apenas visualmente, mas também pelo coeficiente angular praticamente unitário. Ela também revela o quão distante a curva de calibração do dispositivo desenvolvido está em relação a uma medida sem erros, a diagonal $y = x$, ou seja, onde os valores medidos serão iguais ao da referência. Nesse caso, o coeficiente linear da reta ajusta mostra um espaçamento de $-1,722 \text{ mS/cm}$, o qual pode ser usado para aferição do instrumento.

Ambos os espaçamentos são coerentes com o valor de $1,657 \text{ mS/cm}$ relativo à média dos erros $k_{\text{dispositivo}} - k_{\text{referência}}$, cuja distribuição é mostrada no histograma da Figura 4-11.

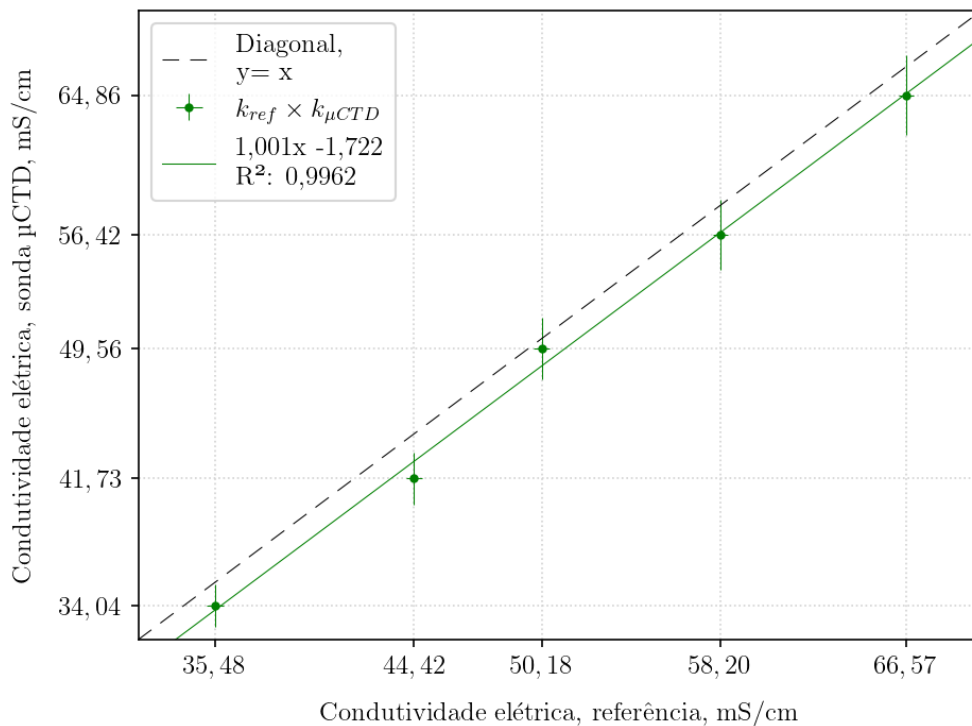


Figura 4-10: Comparação entre os dados de condutividade elétrica de referência e medida com a sonda μ CTD.

Considerando esse valor como o de um erro sistemático da medida, ao subtraí-lo dos resultados das medições, obtém-se as medidas de condutividade definitivas. Nesse conjunto, o maior erro percentual apresentado é de 4,2% na solução C25 com a medida de 42,56 mS/cm em relação à referência de 44,42 mS/cm.

Numa distribuição gaussiana (normal), temos que 99,73% dos eventos associados à variável amostrada são compreendidas pela faixa de $\mu - 3\sigma$ a $\mu + 3\sigma$ (VUOLO, 1992). Em nosso caso, isso significa dizer que o erro máximo de quase todas as medidas será de $\pm 3\sigma = \pm 2,344$ mS/cm.

Em relação aos valores extremos do intervalo de referência, o erro máximo esperado está entre 6,6% a 3,5%. Um parâmetro similar que pode ser adotado para comparação é o erro de fundo de escala de 2% do medidor comercial. Em relação aos valores de condutividade de referência, o sensor de condutividade guarda uma correlação de 99,8% contra uma correlação de 100% do medidor comercial.

Evidentemente, estes resultados refletem o desempenho da medição da condutância tratada anteriormente, e estão aquém dos sensores de condutividade encontrados nos CTD comerciais. Como dito no Capítulo 2, os sensores aplicados normalmente em Oceanografia operam com

excitação em corrente alternada, o que permite evitar a eletrólise ao mesmo tempo que limita os efeitos da capacitância de dupla camada, de forma que ambos não influenciam os resultados de medição, diferente do que foi observado na técnica adotada nesse trabalho.

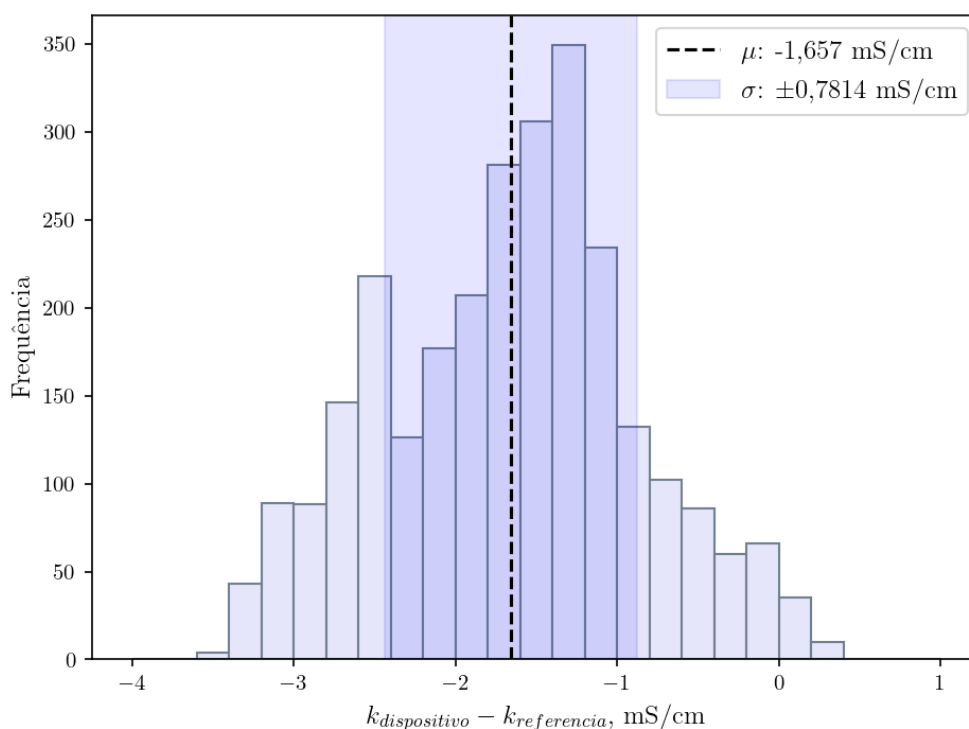


Figura 4-11: Histograma com a distribuição dos erros de condutividade elétrica estimada pelo dispositivo em relação à referência em bins de 0,25 mS/cm.

Isso, no entanto, não impediu que o sistema de medidas desenvolvido conseguisse realizar as medições, ficando o mesmo limitado a questões técnicas associadas aos conversores AD e à influência da componente ambiental de tensão elétrica. Ambos os problemas podem ser endereçados com um projeto eletrônico adequado e exames de novas células com eletrodos de geometria e materiais diferentes.

4.2 Medições em campo

O sistema IARA instalado na estação marégrafa do Cais do Anel foi preparado para comunicação com sonda μ CTD através de seu módulo serial RS-485. Funcionando como um integrador, o IARA envia uma mensagem solicitando a medição para a sonda, que responde com a string de dados detalhada na Tabela 3-1.

O protótipo foi então testado em bancada e depois amarrado a um cabo com poita ao lado da estação, conforme fotografia da Figura 4-12. Contudo, a vedação do invólucro não resistiu à pressão de aproximadamente 7 metros em que foi fundeada, de forma que houve um vazamento de água para dentro da sonda, e a mesma acusou mal funcionamento após nove horas de coleta de dados.

O sensor de temperatura forneceu valores incompatíveis com seu funcionamento normal desde o início da série, o que sugere que o mesmo possa ter sofrido alguma avaria no transporte ou na instalação da sonda. O sensor de condutividade por sua vez foi diretamente afetado pela entrada de água, pois como seus sinais são analógicos, qualquer elemento condutivo que entre em contato com os terminais da célula de condutância afetará os níveis de potencial elétrico nesse pontos e conseqüentemente o resultado das medidas.



Figura 4-12: Sonda μ CTD presa em campo para teste em capo na estação marégrafa do Cais do Anel.

Apesar do incidente, o teste serviu para validar a sonda como uma alternativa a um marégrafo convencional, sendo mais compacta e de fácil instalação, necessitando apenas da correta calibração do sensor de pressão (BARMAK e CERNICCHIARO, 2017).

A Figura 4-13 mostra o gráfico temporal de pressão, em que os dados coletados pela sonda μ CTD são plotados juntamente as medidas de maré realizadas pelo equipamento instalado na

estação marégrafo. Nele é visível a correlação das medições realizadas pelos dois instrumentos, calculada em 99,8%.

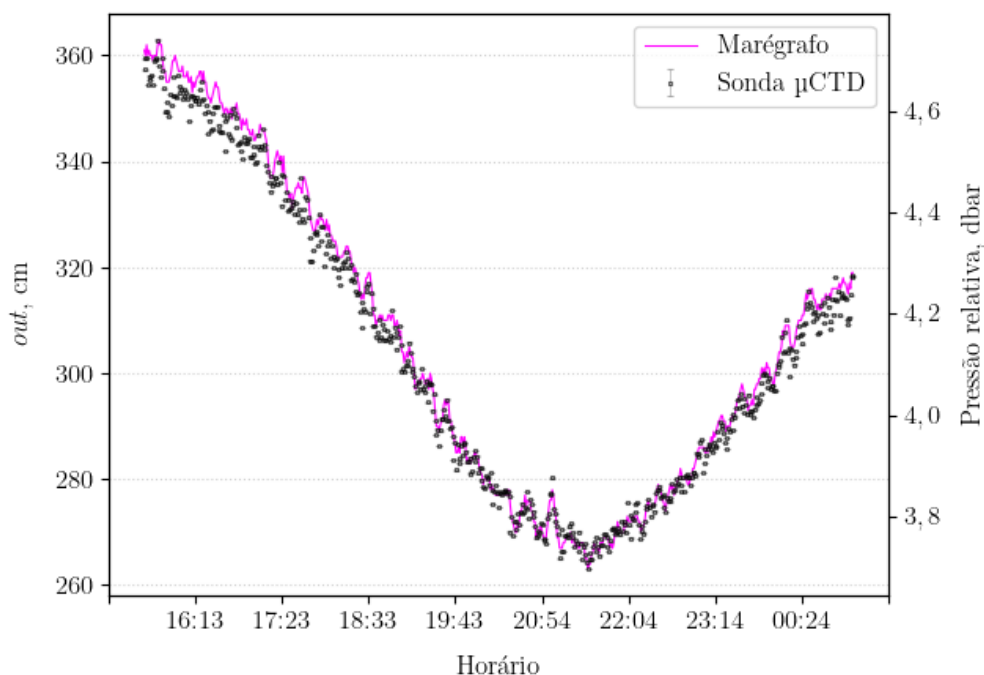


Figura 4-13: Gráfico temporal da pressão medida pela sonda μ CTD e altura relativa da maré dada pelo marégrafo do Cais do Anel.

O marégrafo é constituído de uma fonte sonora e um receptor. Pelo tempo de retorno da onda sonora o equipamento calcula a distância até a superfície da água, denominada *read*. Conforme ilustração da Figura 4-14, ele possui uma referência fixa a uma distância *ref*. A medida fornecida pelo equipamento, denominada *out*, é a diferença entre *ref* e *read*.

Para que os dados gerados pelo equipamento sejam considerados válidos para uso confiável, essa calibração precisa ser realizada segundo normas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE, de forma que marégrafo fique corretamente referenciado a um ponto fixo, denominado Datum Vertical Brasileiro, definido em Imbituda, SC (IBGE, 2022).

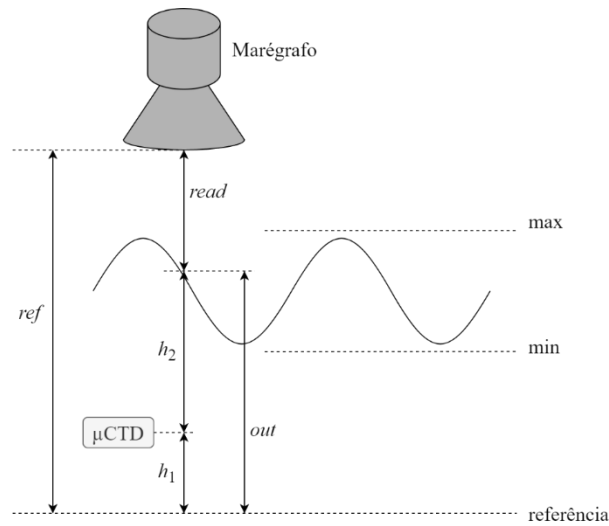


Figura 4-14: Esquema de referência de um marégrafo de princípio sonoro [adaptado de (IBGE, 2022)].

Embora o sensor de pressão tenha sido instalado na sonda μ CTD com o intuito de fornecer a informação de profundidade para os perfis verticais de temperatura e pressão, estes resultados mostram a viabilidade de sua aplicação para estudos de marés sem a necessidade de referência ou ainda para encontrar a referência de um marégrafo.

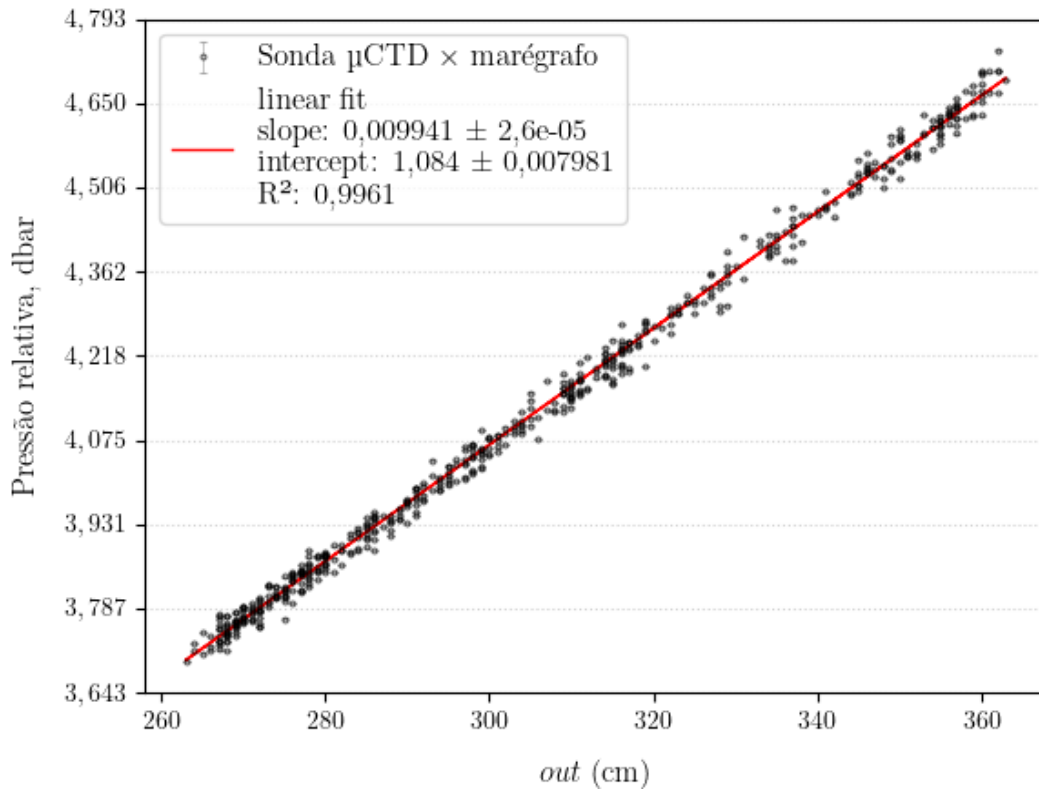


Figura 4-15: Característica da saída do marégrafo versus pressão medida pela sonda μ CTD.

A Figura 4-15 confronta os dados coletados pelos dois sensores, relacionando os valores da variável *out*, em cm, com a pressão de coluna d'água em cima da sonda μ CTD, h_2 , em dbar, equivalente a m. A diferença entre ambas é a distância entre a sonda e a referência, h_1 , ou seja:

$$h_1 = out - h_2 \quad (4-1)$$

Para $out = 0$, tem-se que $h_2 = 1,08 \pm 0,01$ dbar (*intercept*). O sinal negativo para h_1 significa que a sonda foi posicionada 1,08 m abaixo da linha de referência do marégrafo.

5 Conclusão

Este trabalho se ocupou do desenvolvimento de um dispositivo destinado à medição em ambiente costeiro das variáveis físicas de condutividade, temperatura e pressão, as quais são utilizadas para levantamento de perfis verticais de salinidade e temperatura da água do mar. O instrumento denominado sonda μ CTD foi elaborado com invólucro constituído de conexões e tubos de PVC, o qual encerra as placas eletrônicas controlam o funcionamento dos sensores e dos demais componentes para armazenamento e transmissão de dados. Os sensores utilizados para medir a temperatura e a pressão são modelos comerciais bem conhecidos enquanto que o sensor de condutividade durante o projeto. Para monitoramento em campo, a sonda μ CTD foi integrada ao sistema IARA, instalado na estação marégrafa do IEAPM em Arraial do Cabo, RJ.

Os estudos iniciais concentraram-se na pesquisa bibliográfica sobre a medição de condutividade, o que nos conduziu a tópicos relacionados aos métodos de medição, formas e constituição de células de condutividade e calibração das mesmas, fenômenos físico-químicos associados à passagem de corrente pelo sistema célula-líquido e suas implicações para os resultados das medições, bem como a Escala de Salinidade Prática de 1978.

O sensor de condutividade foi desenvolvido aos poucos, com a elaboração de quatro dezenas de células de condutância e uma dúzia de circuitos eletrônicos de condicionamento dos sinais analógicos associados à medição de corrente e tensão em seus terminais. A topologia de quatro eletrodos excitada em corrente contínua foi escolhida por potencialmente necessitar de um circuito mais simples em relação aos complexos sistemas de medida necessários para medições envolvendo impedâncias presentes na excitação em corrente alternada. Um arranjo de conectores de pinos de eletrônica imerso em um bloco de resina epóxi vai ao encontro da premissa de utilização de materiais acessíveis que adotamos desde o início.

A caracterização do sensor de condutividade foi realizada por meio de soluções salinas de referência, cujos valores de condutividade podem ser determinados a partir de sua concentração com base na literatura. Um condutímetro comercial foi utilizado para verificações necessárias ao longo das medições. A partir dos valores de condutância medidos com o sensor elaborado e da condutividade de referência vinculada às soluções foi possível fazer a calibração do sensor pelo levantamento de sua constante de célula por três métodos diferentes. Além disso a constante de célula também pôde ser avaliada geometricamente a partir de suas dimensões.

Um algoritmo inteligente se mostrou mandatório para reger os tempos de excitação e medição dos sinais, além de realizar o ajuste automático da referência de *offset* de um dos amplificadores para contornar os efeitos de deriva do sinal dos terminais internos da célula ao sabor de uma componente ambiental de caráter aleatório.

Os dados de condutância adquiridos para caracterização do sensor apontam para forte contribuição da incerteza propagada da conversão analógico-digital (quantização). A conversão para condutividade revelou um erro sistemático de 1,657 mS/cm, que ao ser corrigido, permitiu obter as medidas de condutividade, as quais por sua vez apresentam erros relativos entre 6,6% e 3,5%, e erro absoluto máximo de 4,2%.

A integração dos três sensores na sonda μ CTD foi realizada juntamente com a instalação das placas eletrônicas do instrumento, sendo uma delas exclusiva para o sensor de condutividade e a outra para executar as demais tarefas da sonda. Testes de funcionamento e de estanqueidade foram feitos com o protótipo montado, mas isso não foi o suficiente para impedir a entrada de água e conseqüente mal funcionamento da sonda após mais de nove horas de aquisição em campo, instalado na estação marégraфа.

Apesar do incidente, o teste permitiu avaliar o desempenho do sensor de pressão em frente ao marégrafo, cujos dados apresentaram entre si um coeficiente de correlação de 99,8%, o que demonstrou que o instrumento tem potencial de aplicação em estudos de marés e em outros contextos envolvendo a medição da coluna d'água.

Trabalhos futuros compreendem necessariamente a pesquisa de uma melhor abordagem da geometria e material da célula de condutância, devendo além de contornar os efeitos de eletrólise e capacitância de dupla camada, ser intrinsecamente imune a componentes ambientais que causem deriva no sinal de diferença de potencial da mesma. Além disso, o invólucro necessita de um desenho adequado que garanta sua integridade física e vedação sob pressão de dez metros de coluna d'água.

A sonda μ CTD é o passo inicial para o desenvolvimento de um instrumento capaz de realizar de forma acessível as medições de condutividade, temperatura e pressão em águas costeiras e, no cenário ideal, substituindo os onerosos CTD em aplicações que não requeiram o desempenho sofisticado dos mesmos.

Bibliografia

ANALOG DEVICES INC. What is the type of temperature sensing element used in the DS18B20? **EngineerZone**, 20 jun. 2018. Disponível em: <<https://ez.analog.com/dsp/otherdsp/w/documents/19727/what-is-the-type-of-temperature-sensing-element-used-in-the-ds18b20>>. Acesso em: 20 jun. 2024.

ANALOG DEVICES INC. **Programmable Resolution 1-Wire Digital Thermometer**. [S.l.], p. 20. 2019.

ARGO PROGRAM OFFICE. How do floats work. **Argo**, 2024. Disponível em: <<https://argo.ucsd.edu/how-do-floats-work/>>. Acesso em: 24 jul. 2024.

ATLAS SCIENTIFIC. Conductivity Probe selection guide. **Atlas Scientific Environmental Robotics**, 2024. Disponível em: <<https://atlas-scientific.com/conductivity-probe-selection-guide/>>. Acesso em: 27 out. 2024.

BAPTISTA, J. P. et al. **A four-probe salinity sensor optimized for long-term autonomous marine deployments**. OCEANS 2019 - Marseille. Marseille, France: IEEE. 2019. p. 1-5. doi: 10.1109/OCEANSE.2019.8867544.

BARMAK, Rafael; CERNICCHIARO, Geraldo. Caracterização de um Transdutor de Pressão para Instrumentos Submarinos. **Notas Técnicas**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 1, p. 1-8, 10 jul. 2017. Disponível em: <<https://revistas.cbpf.br/index.php/NT/article/view/109>>. Acesso em: 22 fev. 2024.

BEDDOWS, Patricia A.; MALLON, Edward K. Cave Pearl Data Logger: A Flexible Arduino-Based Logging Platform for Long-Term Monitoring in Harsh Environments. **Sensors**, v. 18, n. 2, p. 1 - 26, fev. 2018. doi: 10.3390/s18020530.

BLACK, Ian. GitHub. **CTDizzle**, 2020. Disponível em: <<https://github.com/IanTBlack/CTDizzle>>. Acesso em: 13 jun. 2023. Projeto aberto.

BOYER, Timothy P. et al. **World Ocean Database 2013**. National Oceanographic Data Center (U.S.). [S.l.]. 2013. doi: <http://doi.org/10.7289/V5NZ85MT>.

BRAUNSTEIN, J.; ROBBINS, G. D. Electrolytic conductance Measurements and Capacitive Balance. **Journal of Chemical Education**, v. 48, n. 1, p. 52-59, 1 jan. 1971. ISSN 00219584. doi: 10.1021/ed048p52.

BREMNER, Raymond W. Temperature Coefficients of Electrical Conductance of Solutions Containing Sodium Chloride, Potassium Chloride or Magnesium Sulfate or Mixtures Thereof. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, 66, n. 3, 10 mar. 1944. 444-446.

BRINKMANN, Freek et al. Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 8, n. 7-8, p. 346-353, 24 maio 2003. ISSN 0949-1775. doi: 10.1007/s00769-003-0645-5.

BROWN, Neil L. **Precision CTD Microprofiler**. Ocean '74 - IEEE International Conference on Engineering in the Ocean Environment. Halifax: IEEE. 1974. p. 270-278.

BROWN, Neil L. New Generation CTD System. **IEEE Journal of Oceanic Engineering**, v. 13, n. 3, p. 129-134, jul. 1988. ISSN 03649059. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/567/>>.

BURTON, Miles et al. GitHub. **Arduino Temperature Library**, 16 jul. 2015. Disponível em: <<https://github.com/milesburton/Arduino-Temperature-Control-Library>>. Acesso em: 30 out. 2024.

CANDELLA, Rogério N.; PEREIRA, Augusto A.; OLIVEIRA, Elaine A. D. Projeto SIODOC. **A Ressurgência**, Arraial do Cabo, 8, jun. 2015. 26-31. Disponível em: <<http://www.repositorio.mar.mil.br/handle/ripcmb/26632>>. Acesso em: 15 jul. 2024.

CHAMBERS, J. F.; STOKES, Jean M.; STOKES, R. H. Conductances of Concentrated Aqueous Sodium and Potassium Chloride Solutions at 25°. **Journal of Physical Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 985-986, 1 jul. 1956. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150541a040>>.

DOMINIK FRETZ, Eric S. D. L. GitHub. **OpenROV**, 2014. Disponível em: <<https://github.com/OpenROV>>. Acesso em: 21 fev. 2024.

FALMOUTH SCIENTIFIC, INC. **MCTD Operation Manual Version 5.0**. Falmouth, p. 22. 2000. (A800-011).

FELDMAN, Y. et al. Electrode polarization correction in time domain dielectric spectroscopy. **Measurement Science and Technology**, v. 12, n. 8, p. 1355-1364, 2001. doi: 10.1088/0957-0233/12/8/351.

GOURETSKI, Viktor; RESEGHETTI, Franco. On depth and temperature biases in bathythermograph data: Development of a new correction scheme based on analysis of a global ocean database. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 57, n. 6, p. 812-833, jun. 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2010.03.011>.

GRUPO TIGRE S.A. Orientações para instalações de Água Fria: predial., Joinville, p. 1-76, 2021. Disponível em: <<https://www.tigre.com.br/themes/tigre2016/downloads/catalogos-tecnicos/ct-agua-fria.pdf>>. Acesso em: 4 mar. 2021.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de Física**. 4. ed.

HAMON, Bruce V.; BROWN, Neil L. A temperature-chlorinity-depth recorder for use at sea. **Journal of Scientific Instruments**, v. 35, n. 12, p. 452-458, dez. 1958. ISSN 0950-7671. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0950-7671/35/12/307>>.

HAN, Xiangguang et al. Advances in high-performance MEMS pressure sensors: design, fabrication, and packaging. **Microsystems & Nanoengineering**, 19 dez. 2023. 156. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41378-023-00620-1>>.

HARARI, Joseph. **Noções de Oceanografia**. 1. ed.

HOROWITZ, Paul; HILL, Winfield. **A arte da eletrônica: circuitos eletrônicos e microeletrônica**. Tradução de Jose Lucimar do Nascimento. 3. ed.

HUANG, Xi et al. A Miniature, High Precision Conductivity and Temperature Sensor System for Ocean Monitoring. **IEEE Sensors Journal**, v. 11, n. 12, p. 3246-3252, dez. 2011. ISSN 1558-1748. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/5762312>>.

IBGE. **Referência de marégrafos**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [S.l.], p. 3. 2022.

JHA, Chandra M.; SANCHEZ, Jaime A. Microprocessor Temperature Sensing and Thermal Management. In: JHA, Chandra M. **Thermal Sensors**. 1. ed. Nova Iorque: Springer, v. 1, 2015.

Cap. 4, p. 57. ISBN 978-1-4939-2581-0. Disponível em: <<https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4939-2581-0>>.

JOHNSON, Donald E.; ENKE, Christie G. Bipolar pulse technique for fast conductance measurements. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 42, n. 3, p. 329–335, 1 mar. 1970. ISSN 0003-2700. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60285a015>>.

JONES, E. J. W. **Marine Geophysics**.

JONES, Grinnell; CHRISTIAN, Schuyler M. The Measurement of the Conductance of Electrolytes. VI. Galvanic Polarization by Alternating Current. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, n. 2, p. 272-280, 1 fev. 1935. ISSN 0002-7863. doi: 10.1021/ja01305a015.

LARIO-GARCÍA, Javier; PALLÀS-ARENYS, Ramon. Constant-phase element identification in conductivity sensors using a single square wave. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 132, n. 1, p. 122-128, 8 nov. 2006. ISSN 09244247. doi: 10.1016/j.sna.2006.04.014.

LEWIS, E. The practical salinity scale 1978 and its antecedents. **IEEE Journal of Oceanic Engineering**, v. 5, n. 1, p. 3-8, jan. 1980. ISSN 0364-9059. doi: 10.1109/JOE.1980.1145448.

LIU, Yan et al. Structural Engineering in Piezoresistive Micropressure Sensors: A Focused Review. **Micromachines**, Basel, v. 14, n. 8, p. 1507, 27 jul. 2023. ISSN 2072-666X. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2072-666X/14/8/1507>>. Acesso em: 23 jun. 2024.

LOPES, Marco; CANDELLA, Rogerio; CERNICCHIARO, Geraldo. Calibração de Sensores de Temperatura de Circuito Integrado para Fundeios em Águas Rasas. **Notas Técnicas**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 3, p. 34-43, dez. 2019. ISSN 0102-745X.

LYMAN, John M. et al. Robust warming of the global upper ocean John. **Nature**, v. 465, n. 7296, p. 334-337, 2010. doi: 10.1038/nature09043.

MAYER, S. et al. Faradic resistance of the electrode/electrolyte interface. **Medical & Biological Engineering & Computing**, v. 30, n. 5, p. 538-542, set. 1992. ISSN 0140-0118. doi: 10.1007/BF02457834.

METTLER TOLEDO. **Conductivity guide: a guide to on-line conductivity measurement: theory and practice**. Metler Toledo. Barueri, p. 48. 2019.

MILLER, Luke. Arduino library for the MS5803_14BA pressure sensor from Measurement Specialties. Communicates via I2C. **GitHub**, 20 set. 2019. Disponível em: <https://github.com/millerlp/MS5803_14>. Acesso em: 30 out. 2024.

MILLERO, Frank J. Sea Water as an Electrolyte. In: GIANGUZZA, Antonio; PELIZZETTI, Ezio; SAMMARTANO, Silvio **Chemistry of Marine Water and Sediments**. 1. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002. Cap. 1, p. 3-34. ISBN 978-3-642-07559-9.

MOŽEK, Matej; PEČAR, Borut; VRTAČNIK, Danilo. Cost-Efficient Oceanographic Instrument with Microfabricated Sensors for Measuring Conductivity, Temperature and Depth of Seawater. **Sensors**, Basel, v. 24, n. 12, p. 3940, 18 jun. 2024. ISSN 1424-8220. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1424-8220/24/12/3940>>.

OLIVEIRA, Igor M. V. P. D. **Dinâmica das massas d'água no sistema de ressurgência de Cabo Frio e os principais processos que modulam suas assinaturas isotópicas**.

PALLAÁS-ARENY, Ramon; WEBSTER, John G. **Sensors and signal conditioning**. 2. ed.

PAWLOWICZ, R. et al. Metrological challenges for measurements of key climatological observables Part 2: oceanic salinity. **Metrologia**, v. 53, n. 1, p. R12-R25, 2016. ISSN 0026-1394. doi: 10.1088/0026-1394/53/1/R12.

PEARCE, Joshua M. **Open-Source Lab**. 1. ed.

PERKIN, R.; LEWIS, E. The Practical Salinity Scale 1978: Fitting the data. **IEEE Journal of Oceanic Engineering**, v. 5, n. 1, p. 9-16, jan. 1980. ISSN 0364-9059. doi: 10.1109/JOE.1980.1145441.

ROLLE, Kurt. **Heat and Mass Transfer, SI Edition**. 2. ed.

SILVA, Marco V. R. L. D. **Desenvolvimento de um Sistema Costeiro baseado em Sensores Industriais para Monitoramento em Tempo Real do Ambiente Marinho**.

SIMCOSTA, Projeto. Boias Axys. **Portal SiMCosta**, 2024. Disponível em: <<https://simcosta.furg.br/artigos/axys>>. Acesso em: 15 jul. 2024.

SNOOK, Graeme A. et al. Fast Fourier Transform Current Pulse method for dynamic measurements of cell ohmic resistance during electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 4925-4932, 30 ago. 2009. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2009.04.026.

STEWART, Robert H. **Introduction to Physical Oceanography**. 2. ed.

TE CONNECTIVITY. **MS5803-14BA, Miniature 14 bar Module**. [S.l.], p. 1-19. 2017.

TE CONNECTIVITY LTD. Harsh Environment MEMS Pressure & Temperature Sensor. **TE Connecivity**, 2020. Disponível em: <<https://www.te.com/en/whitepapers/sensors/sensors-designed-for-corrosive-environments.html>>. Acesso em: 21 jun. 2024.

THALER, Andrew et al. OpenCTD. **GitHub**, 2020. Disponível em: <<https://github.com/OceanographyforEveryone/OpenCTD>>. Acesso em: 10 jun. 2023. Projeto aberto.

THIRSTRUP, Carsten; DELEEBEECK, Lisa. Review on Electrolytic Conductivity Sensors. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 70, p. 1-22, 28 maio 2021. doi: 10.1109/TIM.2021.3083562.

THIRSTRUP, Carsten; SNEDDEN, Alan; DELEEBEECK, Lisa C. Addressing the challenges of traceable electrolytic conductivity measurements in water. **Measurement Science and Technology**, v. 28, n. 12, p. 124001, 14 nov. 2017. ISSN 0957-0233. doi: 10.1088/1361-6501/aa875d.

THOMAS, Bertram D.; THOMPSON, Thomas G.; UTTERBACK, Clinton L. The electrical conductivity of sea water. **ICES Journal of Marine Science**, v. 9, n. 1, p. 28-34, 1 abr. 1934. ISSN 10959289. doi: 10.1093/icesjms/9.1.28.

TOCCI, Ronald J.; WIDMER, Neal S. **Sistemas Digitais: Princípios e Aplicações**. Tradução de José Lucimar do Nascimento. 8. ed.

UNESCO. **Background papers and supporting data on the Practical Salinity Scale 1978**. Unesco. [S.l.]. 1978.

VUOLO, José H. **Fundamentos da Teoria dos Erros**. 1. ed.

WU, Y.C. et al. A dc method for the absolute determination of conductivities of the primary standard KCl solutions from 0 °C to 50 °C. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 99, n. 3, p. 241-246, jun. 1994. ISSN 1044-677X. doi: 10.6028/jres.099.019.

XIAO, Shiyu et al. CTD Sensors for Ocean Investigation Including State of Art and Commercially Available. **Sensors**, v. 23, n. 2, p. 586-608, 4 jan. 2023. ISSN 1424-8220. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1424-8220/23/2/586>>.

Apêndice A Cálculo da Salinidade Prática PSS78

A salinidade prática é uma grandeza adimensional calculada usando dados de condutividade, c , em S/m, temperatura, t , em °C, e pressão, p , em bar conforme definido na Escala de Salinidade Prática, PSS78 (UNESCO, 1978).

Parâmetros Físicos e Constantes Envolvidas

Constante / Parâmetro	Valor	Constante	Valor
a_0	0,0080	b_0	0,0005
a_1	-0,1692	b_1	-0,0056
a_2	25,3851	b_2	-0,0066
a_3	14,0941	b_3	-0,0375
a_4	-7,0261	b_4	0,0636
a_5	2,7081	b_5	-0,0144
c_0	0,6766097	d_1	0,03426
c_1	0,0200564	d_2	0,0004464
c_2	0,0001104259	d_3	0,4215
c_3	$-6,9698 \times 10^{-7}$	d_4	$-0,003107$
c_4	$1,0031 \times 10^{-9}$	e_1	$2,07 \times 10^{-4}$
k	0,0162	e_2	$-6,37 \times 10^{-8}$
c_{KCl15}	4,2914 S/m	e_3	$3,989 \times 10^{-12}$

Etapas de cálculo

1. Razão da condutividade *in situ* em relação à condutividade da água do mar padrão:

$$R = \frac{c}{c_{KCl15}}$$

2. Correção da pressão:

$$R_p = 1 + \frac{p(e_1 + e_2p + e_3p^2)}{1 + d_1t + d_2t^2 + (d_3 + d_4t)R}$$

3. Razão de condutividade de referência:

$$r_t = c_0 + c_1t + c_2t^2 + c_3t^3 + c_4t^4$$

4. Razão da condutividade da amostra de água do mar:

$$R_t = \frac{R}{R_p r_t}$$

5. Correção da substituição de R_{15} por R_t :

$$\Delta S = \frac{(t - 15)}{(1 + k(t - 15))} \left(b_0 + b_1 R_t^{\frac{1}{2}} + b_2 R_t + b_3 R_t^{\frac{3}{2}} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{\frac{5}{2}} \right)$$

6. Cálculo da Salinidade Prática:

$$S = a_0 + a_1 R_t^{\frac{1}{2}} + a_2 R_t + a_3 R_t^{\frac{3}{2}} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{\frac{5}{2}} + \Delta S$$

Apêndice B Código Python para cálculo da Salinidade Prática PSS78

```
# Cálculo de salinidade conforme PSS78

# Calcula a salinidade prática a partir dos dados de
# condutividade (S/m), temperatura (°C) e pressão (bar)

def PSS78evaluation(c, t, p):
    # Parâmetros físicos
    g = 9.81 # m/s² - aceleração da gravidade
    rho_seawater = 1027 # kg/m³ - densidade típica da água na superfície
do mar - Stewart p 85
    c_KCl15 = 4.2914 # S/m - Condutividade da água do mar de Copenhague

    # Parâmetros da PSS78
    a0, a1, a2, a3, a4, a5 = 0.0080, -0.1692, 25.3851, 14.0941, -7.0261,
2.7081
    b0, b1, b2, b3, b4, b5 = 0.0005, -0.0056, -0.0066, -0.0375, 0.0636, -
0.0144
    c0, c1, c2, c3, c4 = 0.6766097, 2.00564e-2, 1.104259e-4, -6.9698e-7,
1.0031e-9
    d1, d2, d3, d4 = 3.426e-2, 4.464e-4, 4.215e-1, -3.107e-3
    e1, e2, e3 = 2.070e-4, -6.370e-8, 3.989e-12
    k = 0.0162

    # VARIÁVEIS DA PSS78

    # Razão da condutividade in situ em relação à condutividade da água do
mar padrão (S=35)
    # ou, equivalentemente, da solução padrão de KCl com fração de massa
de 32.4356e-3 (Copenhagen)

    R = c / c_KCl15

    # Razão da condutividade in situ em relação a condutividade da mesma
amostra a mesma temperatura, mas a p = 0 (correção de pressão)

    R_p = 1 + (p * (e1 + e2 * p + e3 * p**2)) / (1 + d1 * t + d2 * t**2 +
(d3 + d4 * t) * R)
```

```

# Razão de condutividade da água do mar de referência com S = 35 a
temperatura da amostra t em relação à sua condutividade a 15°C.

r_t = c0 + c1 * t + c2 * t**2 + c3 * t**3 + c4 * t**4

# Razão da condutividade da (amostra) água do mar a temperatura t em
relação à condutividade da água do mar com S = 35.

R_t = R / (R_p * r_t)

# Correção da substituição de K15 para Rt

deltaS = ((t - 15) / (1 + k * (t - 15))) * (b0 + b1 * R_t**0.5 + b2 *
R_t + b3 * R_t**1.5 + b4 * R_t**2 + b5 * R_t**2.5)

# Salinidade prática

S = a0 + a1 * R_t**0.5 + a2 * R_t + a3 * R_t**1.5 + a4 * R_t**2 + a5 *
R_t**2.5 + deltaS

return S, R_p, r_t, R_t

```

Apêndice C Código Python para cálculo iterativo da condutividade

```
# Varredura dos valores de condutividade para a região

# PARÂMETROS FÍSICOS
g = 9.81 # m/s² - aceleração da gravidade
rho_seawater = 1027 # kg/m³ - densidade da água na superfície do mar
c_KCl15 = 4.2914 # S/m - Condutividade da água do mar de Copenhague
c_delta = 0.0001

# INICIALIZAÇÃO

c = c_KCl15 # condutividade inicial

data = []
c_list = []
p_list = []

# Valores de entrada
d_list = [0,5,10,15]
t_list = [15, 17.5, 20, 22.5]
s_ref_list = [34.5,35,35.5,36]

for d in d_list: # metro

    p = rho_seawater * g * d / 1e5
    p_list.append(p)

    for t in t_list:

        for s_ref in s_ref_list:

            s = PSS78evaluation(c, t, p)[0] # Apêndice B
            count = 0

            while abs(s - s_ref) > 0.005:

                if s < s_ref:
                    c += c_delta
                else:
```

```
        c -= c_delta

        s = PSS78evaluation(c, t, p)[0] # Apêndice B
        count += 1

        c_list.append(c)
        data.append([t,d,p,s_ref,c])

data = np.array(data)
```

Apêndice D Diagramas e layouts das Placas B0 e B1

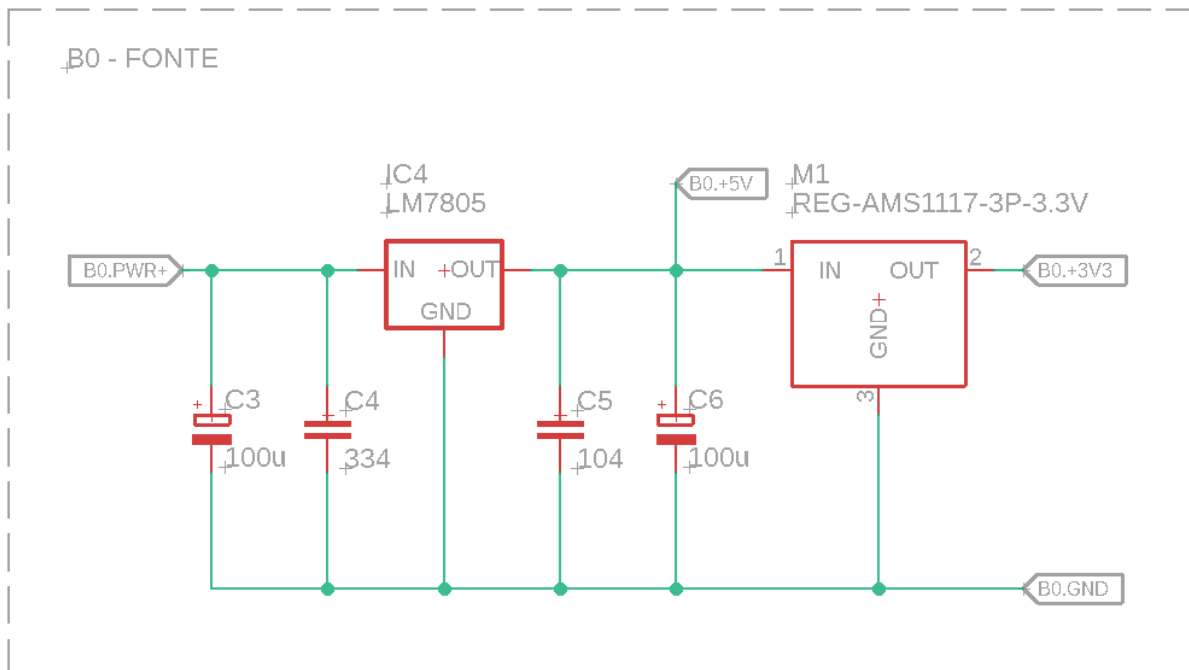


Figura D-1: Diagrama do sistema de alimentação da placa B0.

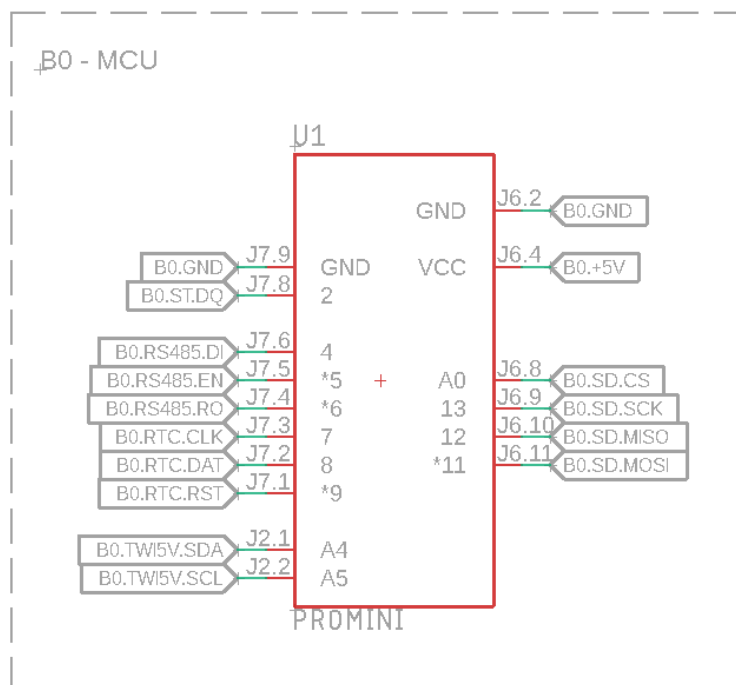


Figura D-2: Conexões da MCU da placa B0.

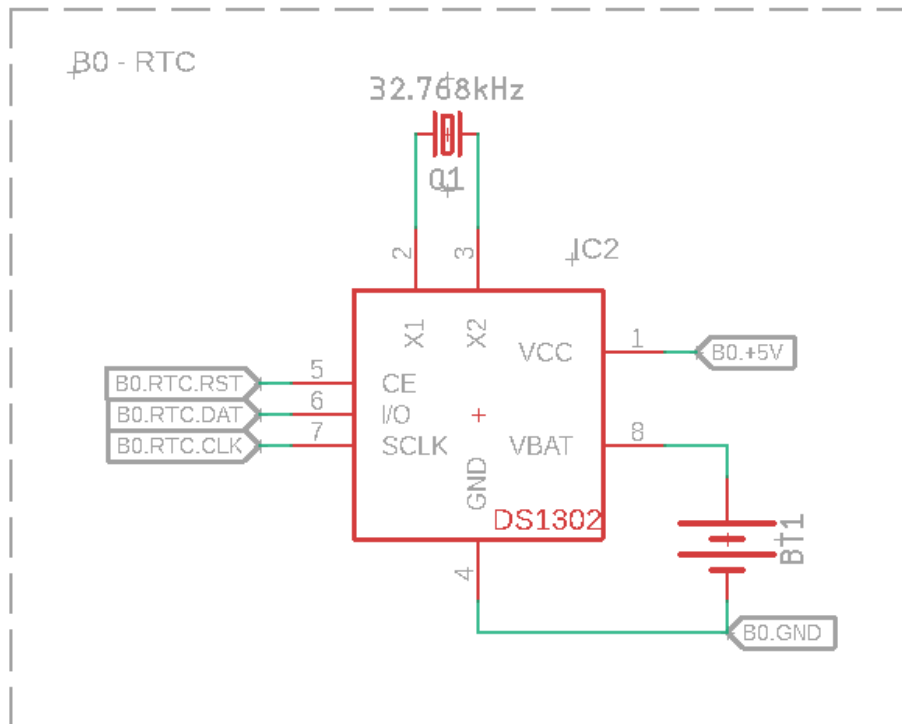


Figura D-3: Diagrama de conexões do circuito integrado de relógio de tempo real DS1302 da placa B0.

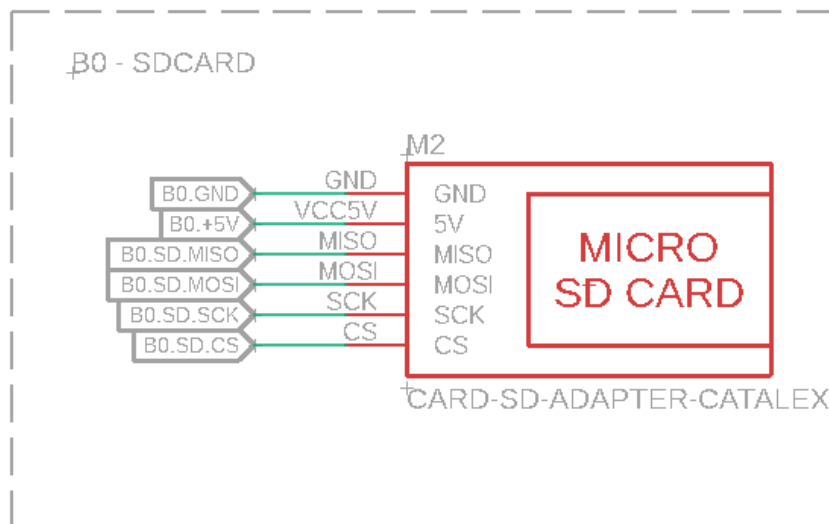


Figura D-4: Diagrama de conexões do módulo de cartão micro SD da placa B0.

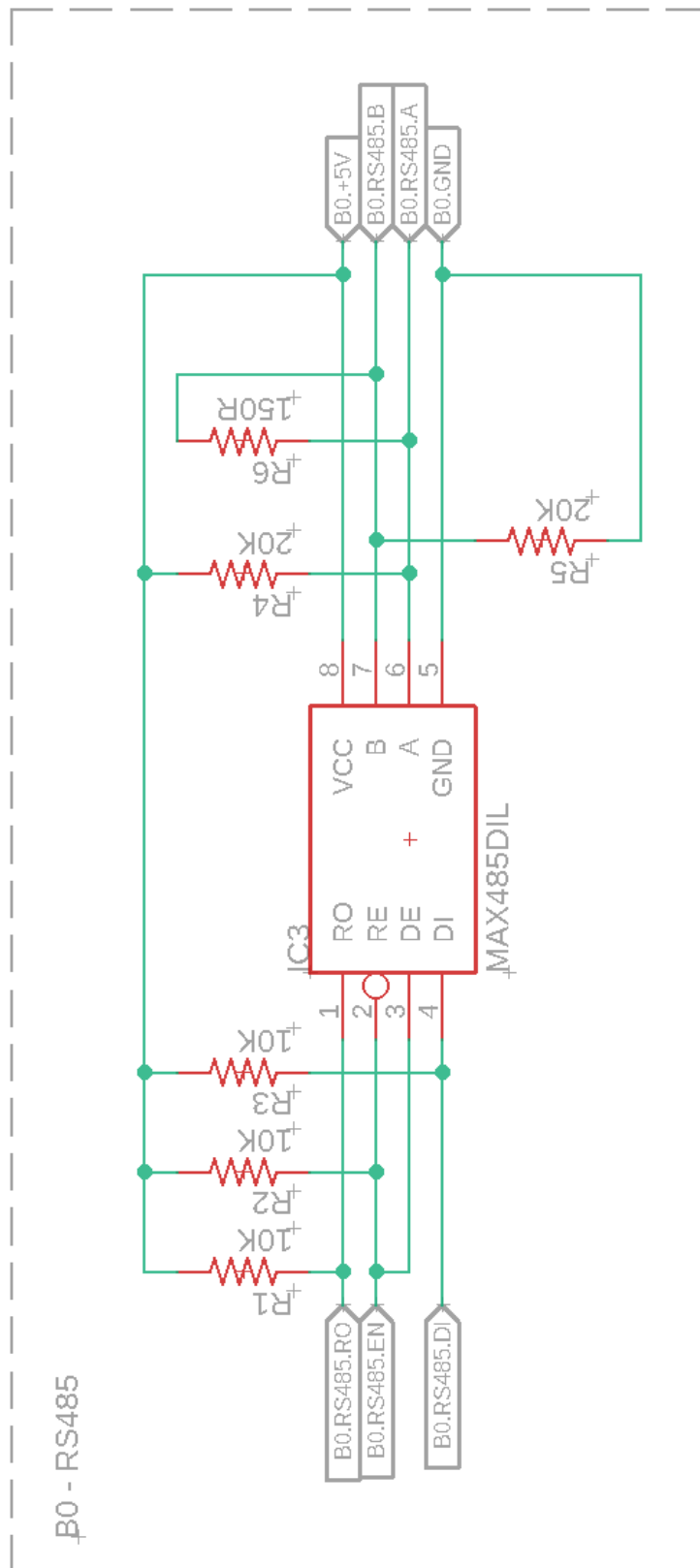


Figura D-5: Diagrama de conexões do circuito integrado de comunicação serial RS-485 MAX485 da placa B0.

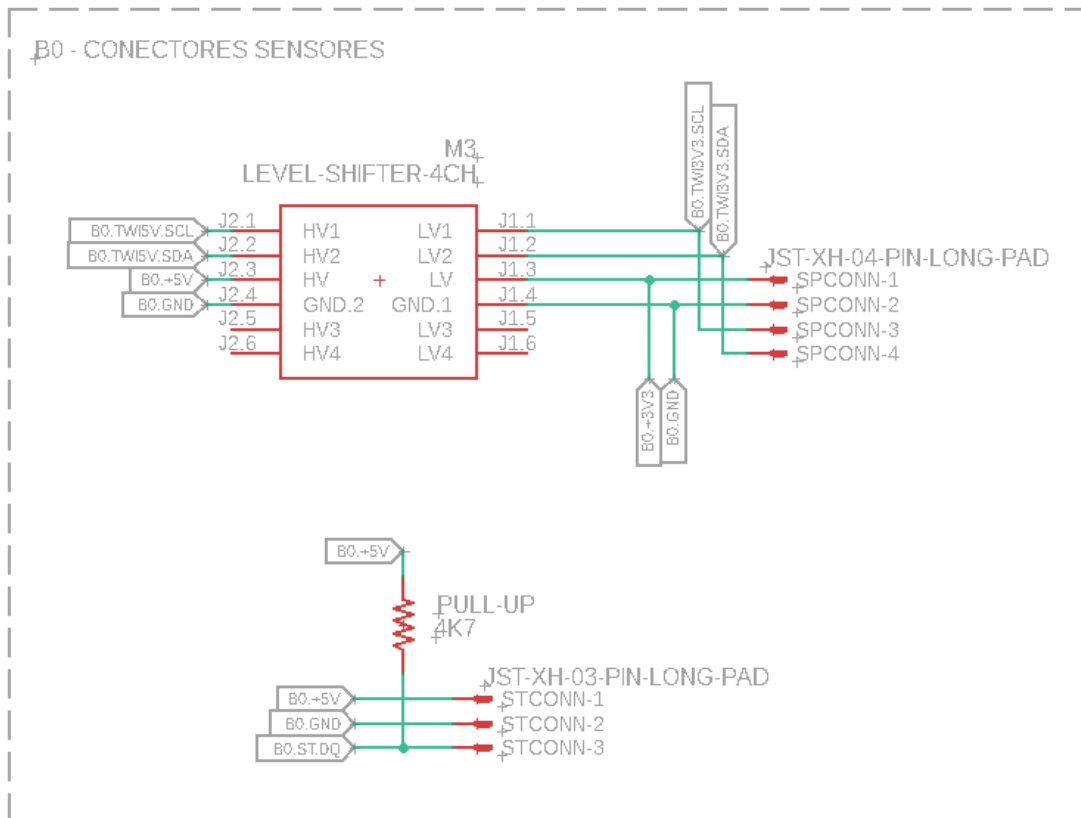


Figura D-6: Diagrama dos conectores dos sensores de pressão e temperatura da placa B0.

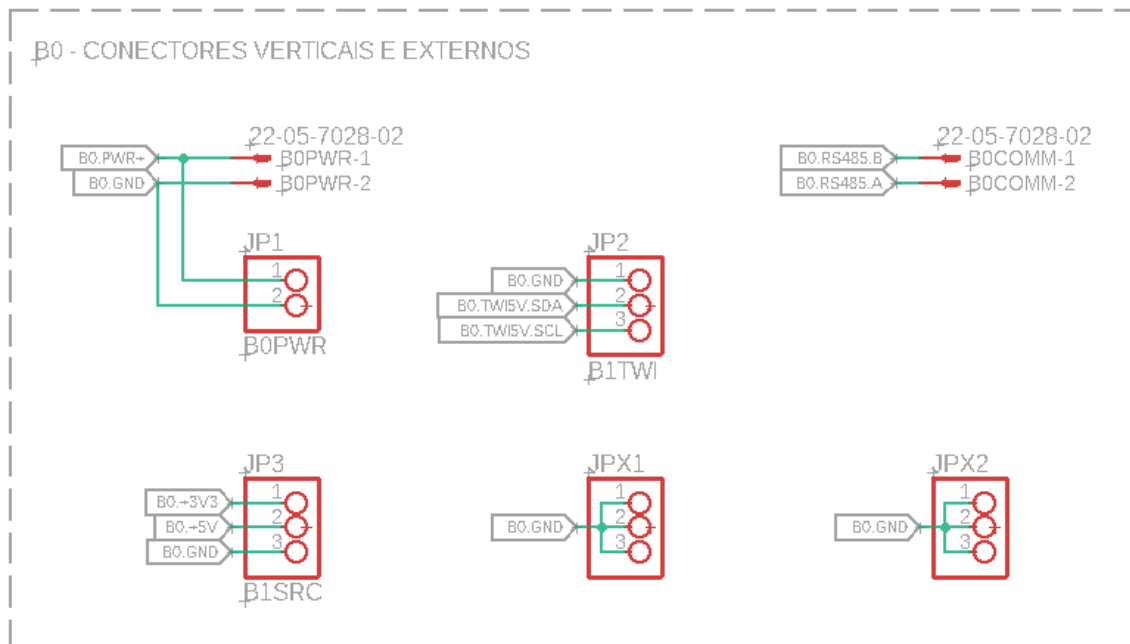


Figura D-7: Diagrama dos conectores verticais e externos da placa B0.

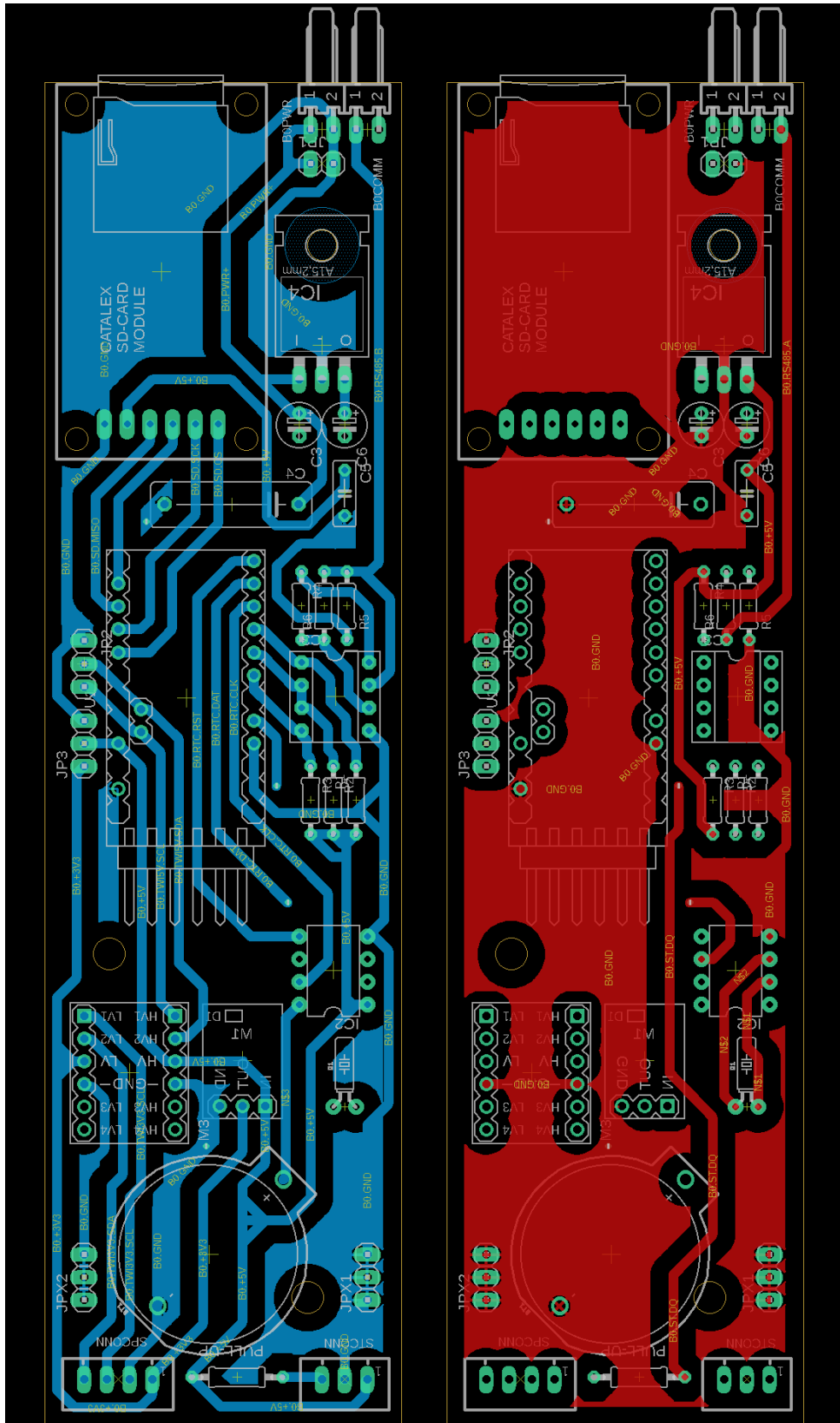


Figura D-8: Layouts das camadas de cobre inferiores e superiores da placa B0.

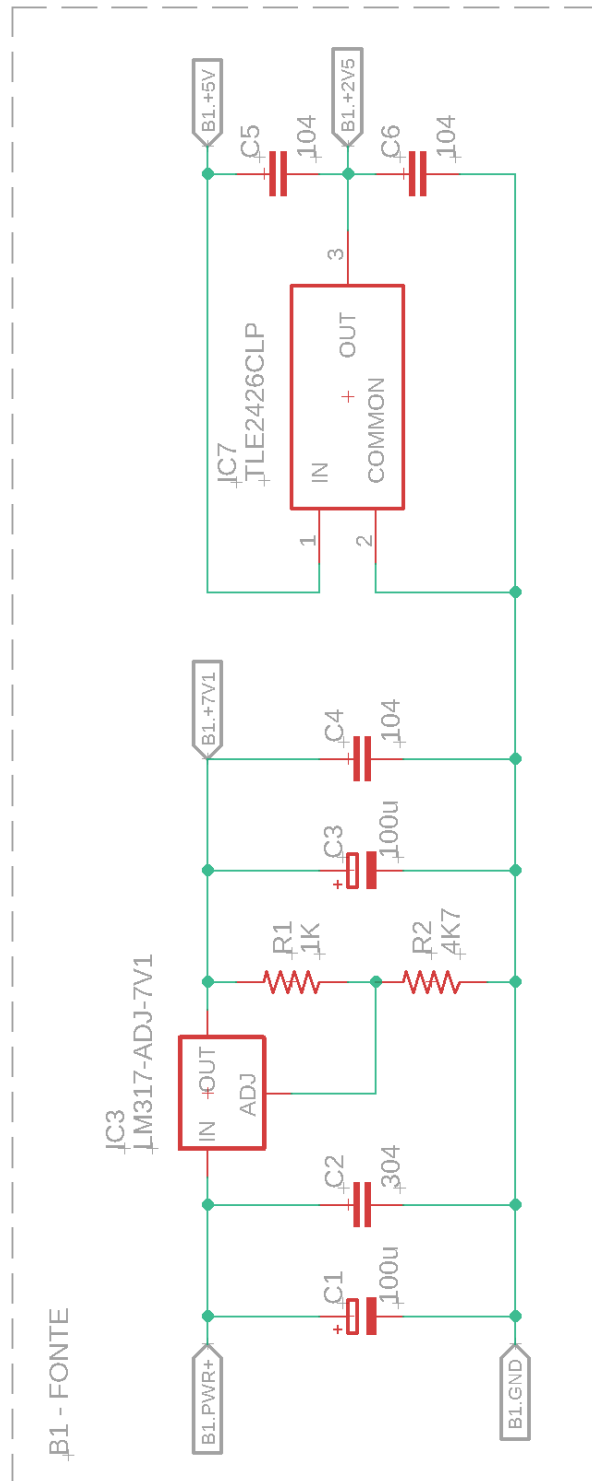


Figura D-9: Diagrama do sistema de alimentação da placa B0.

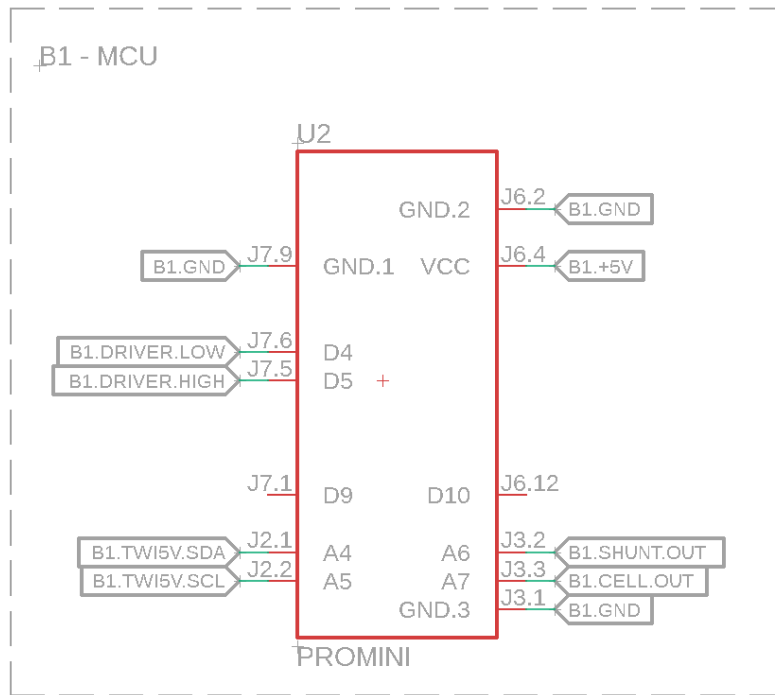


Figura D-10: Conexões da MCU da placa B0.

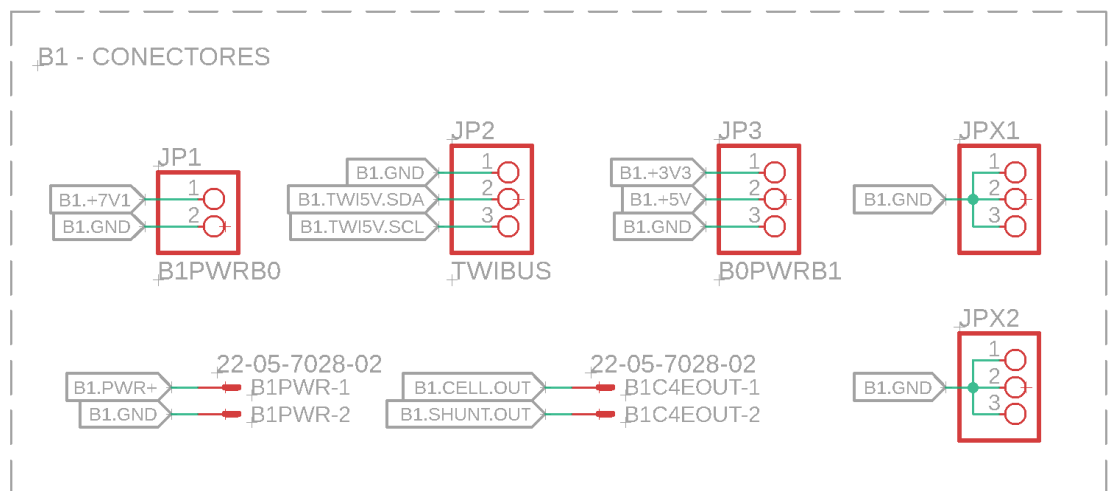


Figura D-11: Diagrama dos conectores verticais e externos da placa B1.

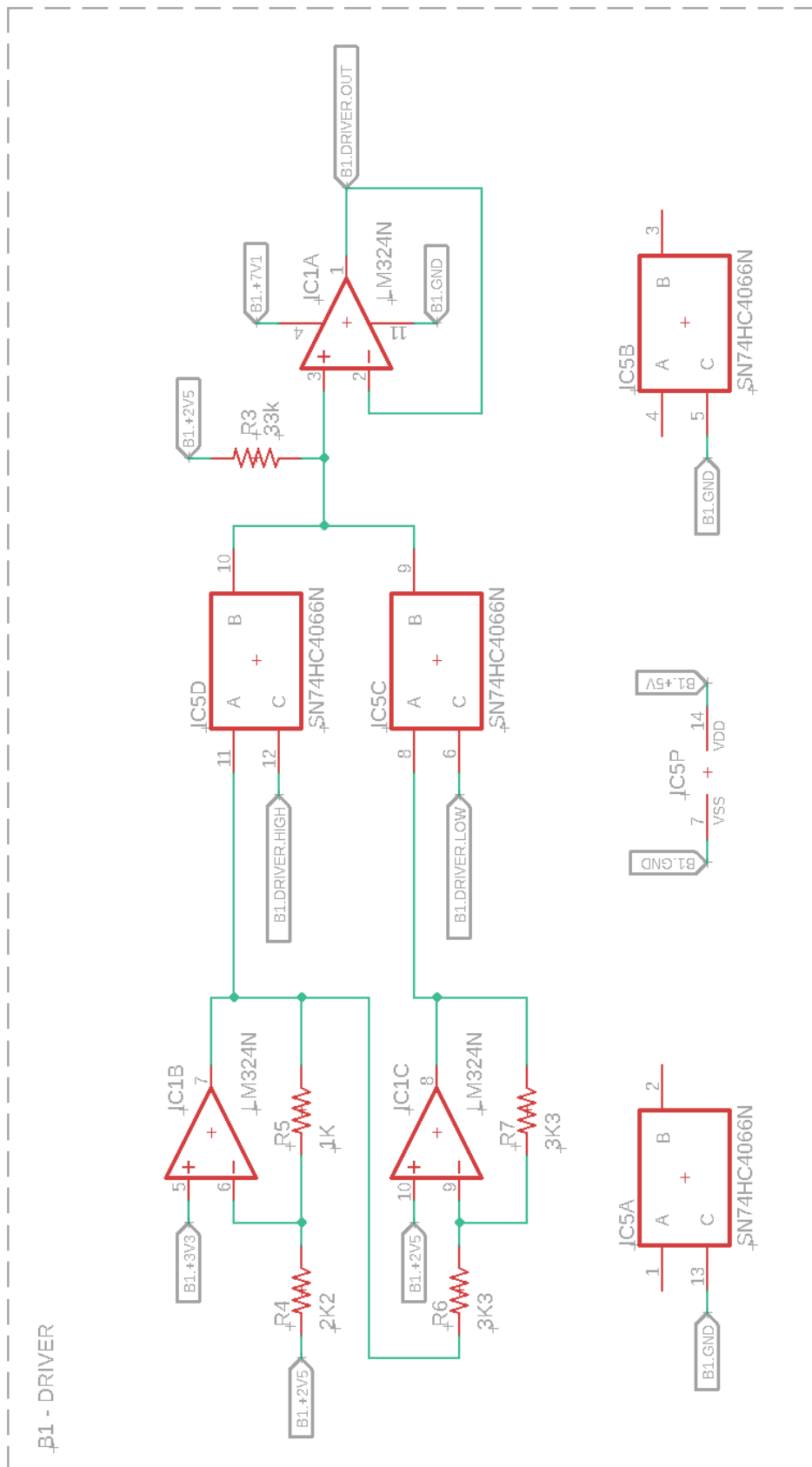


Figura D-12: Diagrama de conexões do circuito de acionamento (driver) do sensor de condutividade.

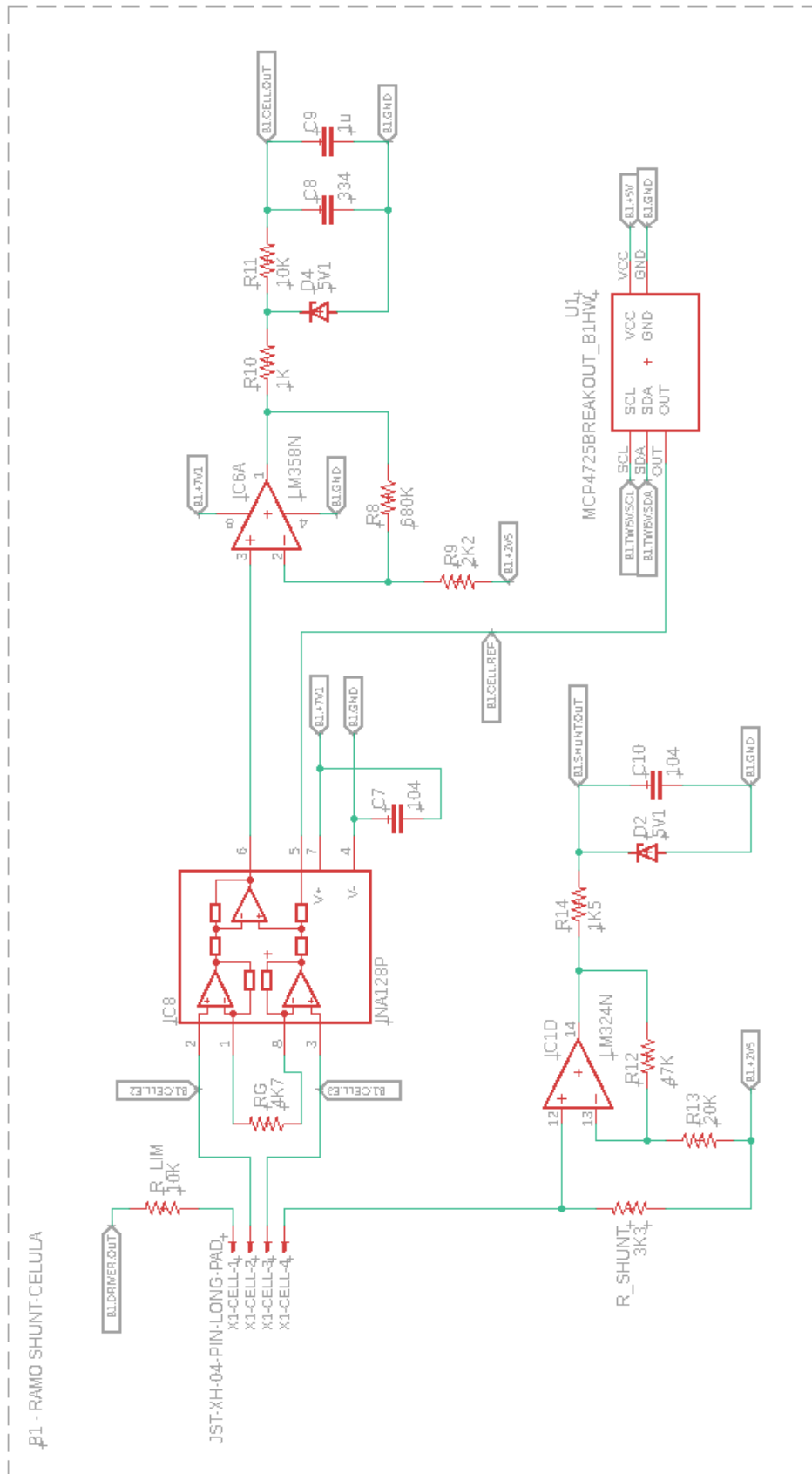


Figura D-13: Diagrama de conexões do circuito de condicionamento de sinais de tensão do ramo shunt-célula.

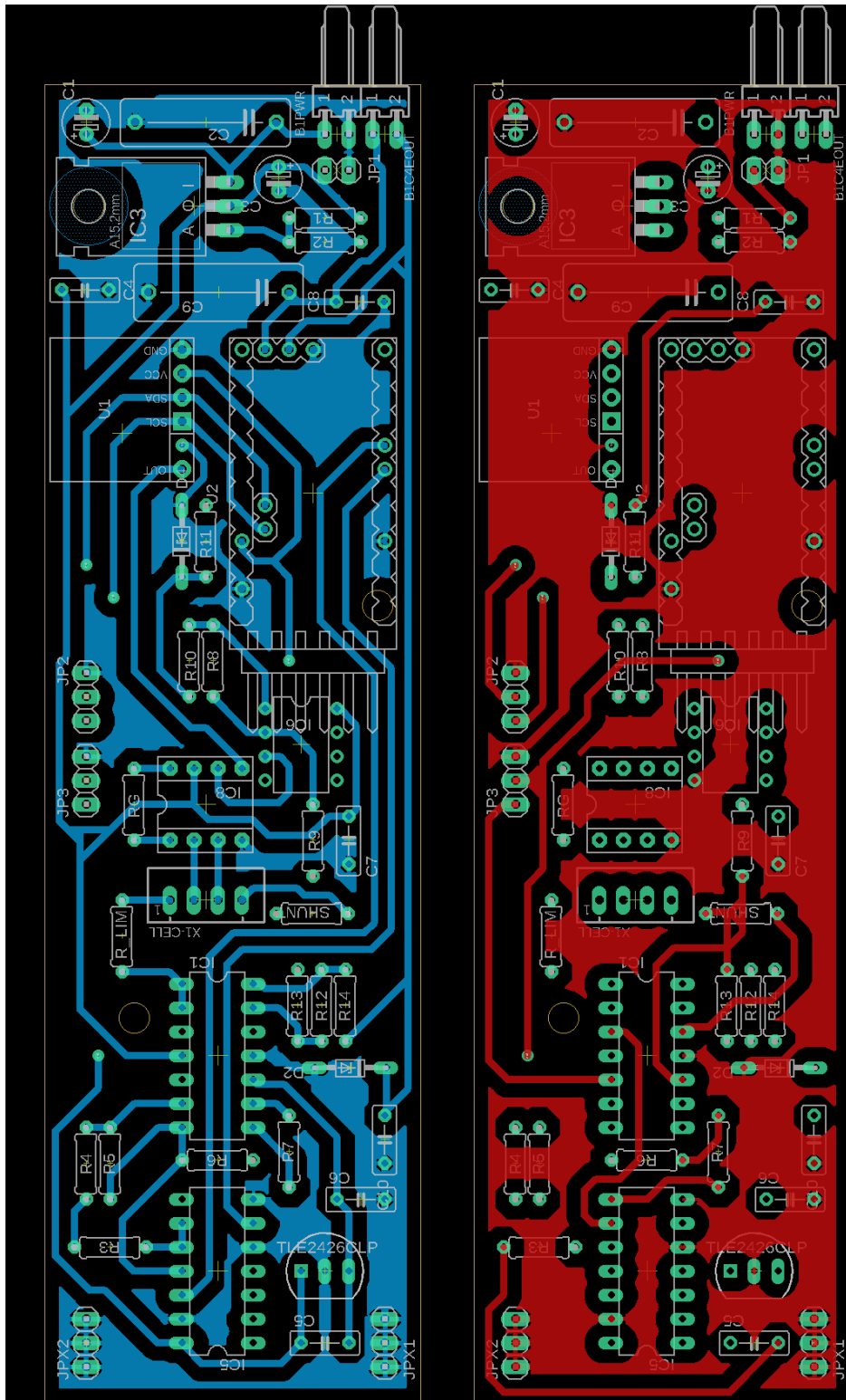


Figura D-14: Layouts das camadas de cobre inferiores e superiores da placa B1.

Apêndice E Produção Científica

Artigo Submetido

Almeida, A. J. e Cernicchiaro, G. “Dispositivo microcontrolado de monitoramento de Salinidade da Água do Mar”, **Notas Técnicas do CBPF**.

Resumo: A salinidade é um parâmetro fundamental que influencia a propagação de sinais acústicos submarinos, a dinâmica de correntes marítimas e outros processos oceânicos relevantes. Este estudo apresenta o desenvolvimento de um dispositivo com uma célula de condutância de quatro eletrodos, projetado para medir indiretamente a salinidade da água do mar com base na determinação *in situ* da condutividade elétrica. Construída com conectores de pinos comerciais banhados a ouro, embutidos em um bloco de resina epóxi, a célula teve sua constante determinada por dois métodos: (1) a partir de uma curva de calibração em uma faixa de referência de condutividade elétrica compatível com a água do mar e (2) utilizando uma solução padrão de condutividade no centro dessa faixa, resultando em valores de $28,35 \pm 0,13 \text{ m}^{-1}$ e $28,39 \pm 0,04 \text{ m}^{-1}$, respectivamente. Operando em corrente contínua, o dispositivo apresentou um erro sistemático de 1,65 mS/cm, um erro percentual máximo de 4,2%, e erros esperados entre 6,6% e 3,5% nos extremos da faixa de referência na escala de condutividade elétrica; já na escala de condutividade molar, o erro percentual máximo foi de 2,9% para NaCl. Composto por um circuito eletrônico analógico de baixo custo, acionado e monitorado por um microcontrolador, o dispositivo representa uma proposta de alternativa de mais baixo custo para aplicações de monitoramento de salinidade em ambientes marinhos.