

Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics

Modelagem da difusão do gás CO₂ na superfície de gotas esféricas

Iury Ângelo Gonçalves¹

Universidade Federal do Espírito Santo, CEUNES, São Mateus, ES,

Departamento de Matemática Aplicada - DMA.

Valdir Innocentini²

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José Dos Campos, SP,

Departamento de Modelagem e Desenvolvimento - DMD.

Resumo. Neste trabalho, é investigado através de simulações numéricas o efeito da produção de gotículas na difusão de dióxido de carbono (CO₂) através da interface ar-mar. É proposta uma aproximação para calcular a difusão de gás na superfície de gotículas geradas pelo cisalhamento da crista das ondas (do inglês, *spume droplets*). Na superfície do mar, o fluxo de CO₂ ocorre por difusão através das superfícies do mar e bolhas, e por difusão através da área de superfície das gotículas. A parametrização do fluxo de CO₂ através das interfaces ar-mar e bolhas é determinada principalmente pela velocidade de fricção e pela atividade das ondas, enquanto que a parametrização através da superfície das gotículas utiliza uma clássica formulação para evolução da concentração de CO₂ assim como o tempo que a mesma permanece na atmosfera.

A aplicação dessas aproximações em um modelo numérico, onde um espectro de gotas com raio variando de 30 a 500 μm , oferece um alto nível de dificuldade porque o cálculo depende de propriedades da atmosfera e da atividade das ondas. Entretanto, uma particular representação do espectro de gotas como um produto de duas funções permite definir uma tabela a priori, a qual pode ser acessada durante a integração do modelo, então o algoritmo numérico para as parametrizações torna-se realizável.

Neste trabalho, uma série de experimentos numéricos são realizados para explorar a sensibilidade das formulações para as mudanças do espectro de ondas em diversos períodos de picos (T_p) variando de 2 a 16 s e velocidade de ventos de superfície (U_{10}) de 50 m s^{-1} . Os resultados do modelo numérico mostram pequena influência da atividade das ondas no fluxo através da interface do mar, mas grande influência no fluxo induzido pela bolhas e pela superfície das gotículas. Por exemplo, para $U_{10} = 50 \text{ m s}^{-1}$ e $T_p = 5 \text{ s}$, as bolhas contribuem com aproximadamente 7,7% do total do fluxo de CO₂, enquanto que para $T_p = 16 \text{ s}$ essa contribuição é em torno de 14,6%. Em relação às gotículas, nas mesmas condições, sua contribuição fica em torno de 68,8% e 81%, respectivamente.

Palavras-chave. Espectros de onda, Espectro de gotículas, Difusão, Fluxo de CO₂.

¹iury.goncalves@ufes.br

²valdir@cptec.inpe.br

1 Introdução

O interesse em compreender a física de processos de pequena escala que ocorrem na interface ar-mar, como a transferência de CO_2 , tem aumentado nos últimos anos, principalmente porque foi observado que os oceanos e os sistemas terrestres desempenham um papel semelhante na absorção desse gás (Bopp e Quéré, 2009). Em simulações com modelos numéricos climáticos acoplados, a concentração de CO_2 na atmosfera é muito importante no balanço de radiação, de modo que simulação numérica de longo prazo deve considerar com precisão tanto a absorção e armazenamento de dióxido de carbono no oceano e seu retorno para a atmosfera.

Tentativas anteriores para quantificar o fluxo de gás na interface ar-mar utilizam o gradiente de concentração do gás na interface multiplicado por uma constante k_w , chamada de coeficiente de transferência, obtida a partir de observações de laboratório e de campo. Liss e Merlivat (1986) encontraram uma formulação para k_w dependendo da velocidade do vento a 10 metros. Mais tarde, Wanninkhof e McGills (1999) observaram melhores resultados quando k_w passou a depender tanto de U_{10} quanto da temperatura do mar.

No entanto, as ondas que quebram ejetam gotículas na atmosfera, que interagem com o ar antes de voltar para o oceano. Assim, um adicional processo de troca de gás é esperado devido à difusão do gás através da área de superfície das gotículas. Todavia, esse efeito não é explicitamente referenciado nas formulações que quantificam a transferência, embora seja claro que as observações utilizadas para formular o parâmetro k_w incluem a atividade de ondas e a produção de gotículas.

Os objetivos desse estudo são (i) propor uma parametrização para o fluxo de CO_2 devido à difusão de gás através da área de superfície das gotículas e (ii) avaliar esse efeito e das bolhas em experimentos numéricos com velocidades de vento de 50 m s^{-1} , utilizando um modelo de camada limite atmosférica unidimensional proposto por Innocentini e Gonçalves (2010) (adiante designado como IG10). Neste modelo, as gotículas são representadas por uma função que depende do espectro de onda e do vento à superfície. As propriedades das gotas, necessárias para calcular o efeito de troca de gás mencionado acima, são: área superficial das gotículas, tempo de residência das gotas na atmosfera e a concentração individual de CO_2 das gotículas. Todas essas propriedades dependem da temperatura do ar e do mar, da umidade relativa (RH), da salinidade, do espectro de ondas e da velocidade do vento à superfície.

2 Modelagem do fluxo de CO_2

O fluxo total de CO_2 na interface ar-mar ($\Upsilon_{\text{CO}_2}^{\text{tot}}$), incluindo o efeito da difusão através da área de superfície das gotículas, por unidade de tempo e unidade de área de superfície do oceano, é

$$\Upsilon_{\text{CO}_2}^{\text{tot}} = \Upsilon_{\text{dif_bub}} + \Upsilon_{\text{drop}}, \quad (1)$$

em que $\Upsilon_{\text{dif_bub}}$ é o fluxo de CO_2 devido à difusão nas interfaces ar-mar e bolhas, e Υ_{drop} representa o fluxo de CO_2 gerado pela difusão através da área de superfície das gotículas.

2.1 Difusão nas interfaces ar-mar e bolhas

O princípio da troca de gás na interface ar-mar é explicada por Liss (1983). Segundo o autor, a transferência de um gás na interface ar-mar, assumindo a validade da Primeira Lei de Fick, é

$$\Upsilon_{dif.bub} = k_w \Delta C, \tag{2}$$

onde $\Delta C = C_m - C_a H_l^{-1}$, sendo C_m e C_a as concentrações do mar e do ar, respectivamente, e H_l a constante de Henry. Para calcular a velocidade de transferência, Woolf (2005) propôs uma nova formulação dividida em duas partes: um fator associado à contribuição do vento, sem quebra de ondas ($k_{w,o}$), onde a transferência é dada explicitamente pelo processo de difusão na interface, e outro termo correspondendo à transferência mediada pelas bolhas ($k_{w,b}$). Então,

$$k_w = k_{w,o} + k_{w,b}, \tag{3}$$

com

$$k_{w,o} = 1,57 \times 10^{-4} u_* \left(\frac{S_c}{S_{cof}} \right)^{-1/2},$$

e

$$k_{w,b} = 2 \times 10^{-5} \left(\frac{u_* H_s}{\nu_m} \right),$$

em que S_c e S_{cof} representam os números de Schmidt, regular e constante, do gás na água, respectivamente, u_* é a velocidade de fricção, H_s é a altura significativa da onda e ν_m é o coeficiente de viscosidade da água do mar.

2.2 Difusão na interface das gotículas

O segundo termo no lado direito da Eq. (1) depende da área de superfície das gotículas, suspensas na atmosfera, e do tempo que as mesmas permanecem no ar. Considerando uma coleção de gotas com vários raios, representada pela função de geração de gotas $F(r)$, a total contribuição no fluxo de CO₂ devido à difusão na superfície de todas as gotas lançadas na atmosfera, por unidade de tempo e área, é expressa como

$$\Upsilon_{drop} = M_{dif}(t_f) - M_{dif}(t_i), \tag{4}$$

onde

$$M_{dif}(t_i) = \frac{4\pi}{3} \int_{r_L}^{r_H} [r^3(t_i) C_{sp}(t_i)] \frac{dF(r)}{dr} dr,$$

e

$$M_{dif}(t_f) = \frac{4\pi}{3} \int_{r_L}^{r_H} [r^3(t_f) C_{sp}(t_f)] \frac{dF(r)}{dr} dr,$$

em que t_i e t_f representam os tempos inicial e final da gota na atmosfera, com raio e uniforme concentração de CO₂ representada pela funções $r(t)$ e $C_{sp}(t)$; r_L e r_H são os raios mínimo e máximo considerado no espectro de gotas.

Definindo a função de espectro de gotas como (Zhao et al., 2006)

$$\frac{dF}{dr} = a r^b \times R_{b_w}^{1,5}, \tag{5}$$

expressa em $m^{-2} s^{-1} \mu m^{-1}$, em que a e b são constantes empíricas dadas por

$$(a, b) = \begin{cases} (7, 84 \times 10^{-03}, -1) & \text{para } 30 < r < 75 \mu m, \\ (4, 41 \times 10^{+01}, -3) & \text{para } 75 < r < 200 \mu m, \\ (1, 41 \times 10^{+13}, -8) & \text{para } 200 < r < 500 \mu m, \end{cases}$$

com $R_{bw} = u_*^2 / (\nu_{air} \sigma_p)$ sendo um parâmetro de quebra de onda (Toba e Koga, 1986), em que ν_{air} é a viscosidade cinemática do ar e σ_p é a frequência de pico do espectro de onda, o fluxo Υ_{drop} [Eq. (4)] pode ser reescrito como

$$\Upsilon_{drop} = \frac{4\pi}{3} R_{bw}^{1.5} (\phi_2 - \phi_1), \quad (6)$$

com

$$\phi_1 = \int_{r_L}^{r_H} C_{sp_i} a r_i^{(3+b)} dr \quad (7)$$

e

$$\phi_2 = \int_{r_L}^{r_H} C_{sp_f} a r_f^{(3+b)} dr. \quad (8)$$

Se as condições iniciais $r_i = r(t_i)$ e $C_{sp_i} = C_{sp}(t_i)$ são conhecidos, então Eq. (7) pode ser avaliada. Por outro lado, a relação (8) depende de $r_f = r(t_f)$ e $C_{sp_f} = C_{sp}(t_f)$, os quais são calculados como uma função da temperatura do ar e do mar, salinidade, umidade relativa, altura significativa das ondas e concentração de CO_2 do mar. O procedimento para a computação de r_f é igual ao realizado por IG10 e será omitido aqui. Já o procedimento para a computar a concentração final C_{sp_f} é discutido na próxima na subseção.

a) Concentração final C_{sp_f}

Para calcular C_{sp_f} na Eq. (8), é utilizado os trabalhos de Pruppacher and Klett (2010), o qual evoca a Teoria Cinética dos Gases para expressar a evolução temporal da concentração de CO_2 de uma gota, bem misturada e em repouso, como

$$\frac{dC_{sp}}{dt} = \frac{3 D_g^*}{r^2} \left(C_{on\infty} - \frac{C_{sp}}{H_l^* \Re_g T_{ar}} \right), \quad (9)$$

onde D_g^* é o coeficiente de difusão molecular modificado, $C_{on\infty}$ é a concentração de CO_2 na atmosfera, H_l^* é a constante de Henry modificada, \Re_g é a constante universal dos gases e T_{ar} é a temperatura da atmosfera.

É assumindo que em todo tempo $t = t_i$, as gotas têm a mesma concentração de CO_2 do oceano, $C_{sp_i} = C_m$, então é necessário computar apenas C_{sp_f} para avaliar a Eq. (6). Assim, C_{sp_f} é estimado através da Eq. (9) na forma discretizada:

$$C_{sp}(n+1) = \xi_1 \{ \xi_2 C_{on\infty} - C_{sp}(n) \} \times \Delta t + C_{sp}(n), \quad (10)$$

em que $\xi_1 = [3 D_g^* / (r^2(n) H_l^* \Re_g T_{ar})]$ e $\xi_2 = H_l^* \Re_g T_{ar}$.

Assumindo que todas as gotas permanecem na atmosfera de um tempo $t_i = 0$ a $t_f = \tau_f$, onde τ_f é o tempo de residência da gota (maiores detalhes em IG10), então dividimos o intervalo $[0, \tau_f]$ em n subintervalos $\Delta t = \tau_f / 500$. Desse modo, para cada gota de raio r_i ,

a concentração final C_{sp_f} é computada com 500 passos de tempo.

b) Procedimento numérico para integração

A avaliação da difusão de CO_2 através da superfície das gotas requer o cálculo das integrais ϕ_1 e ϕ_2 . A integral ϕ_1 pode ser analiticamente integrada: para $r_L = 30 \mu\text{m}$ e $r_H = 500 \mu\text{m}$, $\phi_1 = C_{sp_i} \times [8,691 \times 10^{-15} \text{ m s}^{-1}]$. Entretanto, a integral ϕ_2 requer uma computação mais complexa porque depende de muitas variáveis do ambiente. Desse modo, em vez de calcular ϕ_2 em cada passo de tempo, nós decidimos preparar uma tabela em que ϕ_2 é armazenado como função de C_m , H_s , T_{ar} e RH . Esta tabela é computada com a temperatura e a salinidade do mar constantes 285 K e 0,034, respectivamente. A integral ϕ_2 é calculada para $C_{sp_i} = 0$ até $2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$, a cada $2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$; para $T_{ar} = 273$ até 300 K, a cada 1 K; para $H_s = 1$ até 6 m, a cada 0,5 m; e para $RH = 60$ até 100%, a cada 1%. O procedimento numérico para calcular Υ_{drop} é resumido em:

- i) primeiro, calcula-se τ_f como função de T_{ar} , RH e H_s , utilizando o método iterativo de Newton. Então, r_f é calculado para cada r_i ; detalhes são encontrados em IG10.
- ii) com C_{sp_i} , C_{on_∞} e $r(t)$; C_{sp_f} é computado com (10);
- iii) Com C_{sp_f} e r_f , ϕ_2 é calculado com (8) e armazenado em uma tabela.
- iv) com u_* e σ_p (avaliados por modelos de ondas e atmosférico), ϕ_1 integrado analiticamente e ϕ_2 acessado da tabela, Υ_{drop} é computado utilizando (6).

Na etapa (iv), uma interpolação linear é utilizada para computar ϕ_2 em valores intermediários de C_{sp_i} , H_s , T_{ar} , e RH quando não forem avaliados na tabela.

3 Experimentos numéricos

Nos experimentos numéricos, o oceano é representado por uma coluna vertical com área unitária e profundidade constante ($D_c = 100 \text{ m}$). É assumido que toda massa de CO_2 absorvida pela superfície do oceano, durante os experimentos numéricos, é uniformemente e imediatamente misturada em toda coluna de água. Sobre o oceano, é considerada uma atmosfera com concentração C_a de CO_2 constante, de modo que $C_a H_l^{-1} = 0,02 \text{ mol m}^{-3}$. Na coluna de água, C_m , inicialmente igual a zero, evolui em função das trocas na interface. Desse modo, será avaliada a importância relativa do termo Υ_{drop} na evolução da concentração do mar.

Definindo a massa total de CO_2 absorvida pela superfície do mar, por unidade de tempo e área, por $\Upsilon_{co_2}^{tot}$, dada pela Eq. (1), a evolução temporal da concentração do mar C_m pode ser escrita na forma discretizada como

$$C_m(n+1) = \left\{ \frac{k_w [C_a H_l^{-1} - C_m(n)] + \Upsilon_{drop}(n)}{D_c} \right\} \times \Delta t + C_m(n), \quad (11)$$

em que sendo n o índice do tempo.

A evolução temporal de C_m é obtida com k_w [Eq.(3)] e Υ_{drop} [Eq.(6)] calculados com as formulações do modelo de camada limite. O modelo da camada limite é integrado com um espectro de onda, caracterizado pelo seu período de pico T_p , variando de 2 a 16 s (cada período T_p define um experimento), ventos de superfície de 50 m s^{-1} , temperatura potencial do ar de 280 K, e umidade relativa de 100%. A temperatura da água do mar e salinidade são mantidas constantes: 285 K e 0,034, respectivamente. A temperatura do ar na superfície da água é inicialmente 285 K, implicando em uma camada superficial instável estaticamente. Um pequeno comprimento de rugosidade $z_0 = 0,0001 \text{ m}$ é imposto antes do espectro das ondas começar a influenciar as simulações. Com a imposição do espectro de onda, ocorre uma quebra do estado inicial, então o modelo é integrado até um novo estado de equilíbrio ser alcançado, sem modificação do campo de onda. Um passo de tempo de 18 s é utilizado na integração numérica.

As formulações do fluxo de CO_2 são investigadas com três experimentos numéricos:

- Simulação E-NoDropBub: na formulação do fluxo de CO_2 da interface, somente o efeito da difusão direta através da interface é considerada, isto é, na Eq. (11), $k_w = k_{w,d}$ e $\Upsilon_{drop} = 0$;
- Simulação E-NoDrop: na formulação do fluxo de CO_2 da interface, os efeitos de ambos difusão direta através da superfície do mar e difusão das bolhas com o meio são considerados, mas não difusão por gotas, isto é, na Eq. (11), $k_w = k_{w,d} + k_{w,b}$ e $\Upsilon_{drop} = 0$;
- Simulação E-Full: com na simulação E-NoDrop, mas com o efeito da difusão através da área de superfície das gotas incluído, isto é, na Eq. (11), $k_w = k_{w,d} + k_{w,b}$ e Υ_{drop} dado por Eq. (6).

4 Resultado e uma análise

Em geral, foi observado um impacto grande na computação de $\Upsilon_{co_2}^{tot}$ quando o efeito da difusão através da superfície das gotas é considerado, como ilustrado na Figura 1, onde $\Upsilon_{co_2}^{tot}$ é calculado no tempo em que o modelo atinge o equilíbrio, para espectro de ondas com períodos de pico variando de 2 a 16 s. Como observado na Figura 1, há uma pequena influência da atividade das ondas no fluxo através da interface do mar (E-NoDropBub), mas grande influência no fluxo induzido pela bolhas (E-NoDrop) e pela superfície das gotículas (E-full). Por exemplo, para $U_{10} = 50 \text{ m s}^{-1}$ e $T_p = 5 \text{ s}$, as bolhas contribuem com aproximadamente 7,7% do total fluxo de CO_2 , enquanto que para $T_p = 16 \text{ s}$ essa contribuição é em torno de 14,6%. Em relação às gotículas, nas mesmas condições, sua contribuição fica em torno de 68,8% e 81%.

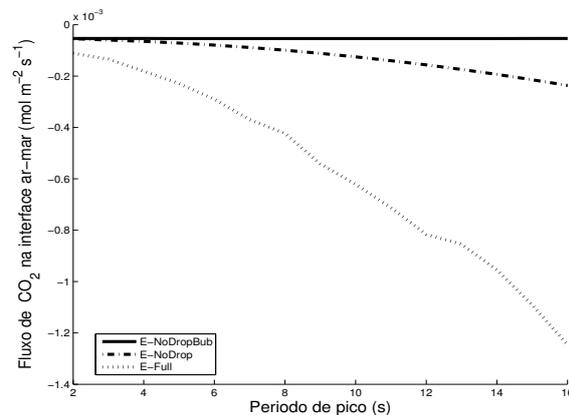


Figura 1: Balanço do fluxo de CO₂ na interface ar-mar, $\Upsilon_{CO_2}^{tot} = \Upsilon_{dif.bub} + \Upsilon_{drop}$, calculado quando o modelo atinge o equilíbrio, como função do período de pico da onda para as simulações E-NoDropBub, E-NoDrop e E-Full.

Referências

- [1] L. Bopp and C. L. Quéré, Ocean carbon cycle, Surface ocean-lower atmosphere processes, American Geophysical Union, Cap. 7, vol. 1, (2009).
- [2] V. Innocentini and I. A. Gonçalves, The impact of spume droplets and wave stress parameterizations on simulated near-surface maritime wind and temperature, J. Phys. Oceanogr, vol. 6, 1373-1389, (2010).
- [3] P. S. Liss, Gas transfer: Experimental and geochemical implications, Air-sea exchange of Gases and Particles, vol. 1, 241–298, (1983).
- [4] P. S. Liss and L. Merlivat, Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis, The role of air-sea exchange in geochemical cycling, vol. 1, 113–127, (1986).
- [5] H. R. Pruppacher and J. D. Klett, Microphysics of Clouds and Precipitation, vol.1, 1-954, (2010).
- [6] Y. Toba and M. Koga, A parameter describing overall conditions of wave breaking, whitecapping, sea-spray production and wind stress, Oceanic Whitecaps, vol. 3, 37-47, (1986)
- [7] D. Zhao, Y. Toba, K. Sugioka, and S. Komori, New sea spray generation function for spume droplets, J. Geophys. Res., vol. 111, 1-11, (2006).
- [8] R. Wanninkhof and W. R. McGillis, A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed, Geophys. Res. Lett. vol. 13, 1889–1892, (1999).
- [9] D. K. Woolf, Parameterization of gas transfer velocities and sea-state-dependent wave breaking, Tellus, vol. 57, 87-94, (2005).