

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA APLICADA
LICENCIATURA EM MATEMÁTICA

ALLAN SCHROEFER GOMES DE CARVALHO

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA DIFUSÃO DO GÁS DIÓXIDO DE
CARBONO NA SUPERFÍCIE DE GOTÍCULAS GERADAS PELA
QUEBRA DE ONDAS OCEÂNICAS

SÃO MATEUS,
2015

ALLAN SCHROEFER GOMES DE CARVALHO

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA DIFUSÃO DO GÁS DIÓXIDO DE
CARBONO NA SUPERFÍCIE DE GOTÍCULAS GERADAS PELA
QUEBRA DE ONDAS OCEÂNICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Matemática Aplicada do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciatura em Matemática.

Orientador: Prof. Dr. Iury Ângelo Gonçalves

São Mateus,
2015

Aos meus pais que amo tanto e que sempre me apoiam em minhas escolhas, e a Chewbacca da minha irmã que também amo muito.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus por me dar força, saúde, sabedoria e paciência para poder chegar até aqui.

Aos meus pais Nilcelene Schroefer Gomes de Carvalho e Valdo de Carvalho pelo imenso amor e pela educação incomparável que sempre me deram, sem falar nos 4,5 anos fora de casa que foram financiados, mas nunca deixaram de torcer por mim. E pela feia e chata da minha irmã. Amo todos vocês !

Ao Prof. Dr. Iury Ângelo Gonçalves por ter aceito entrar em um caminho longo e árduo que foi me orientar. Pela incrível e incomparável paciência, atenção e comprometimento. Por todas as conversas, pelos aprendizados e pela disposição. Por todas as horas gastas corrigindo, corrigindo e recorrendo meus constantes erros. Você é um professor, um orientador e uma pessoa fora do comum !

A minha querida Rapha que sempre esteve ao meu lado quando eu precisava. Pelas conversas, conselhos, brigas, estímulos, e o principal: pela AMIZADE. Por ter me aguentado por esses quatro anos e meio e que possa me aturar por mais muitos e muitos anos. Um parágrafo em um texto seria impossível para agradecer tudo o que você fez por mim. Te amo !

Ao Igor, pela amizade, pelos conhecimentos físicos compartilhados, por muitas risadas de doer a barriga e pelos quatro anos dividindo casa/apartamento. Por ter sido obrigado a aceitar minhas bagunças e desordens.

Ao meu amigo Leonam, pelos quatorze 14 anos de amizade. Por compartilhar experiências profissionais, por tentar fazer de mim um seguidor das pessoa que mais admira: Vygotski, Freud, Paulo Coelho, etc. (eu acho que não consegui.. kkkk)

A Hairley e Jessica, que também me aturaram por esses quatro anos e meio. Pela amizade, pela paciência nos trabalhos, e no dia a dia, pelos exercícios um dia antes da prova que sempre me salvava, pelas alegrias e tristezas em cada matéria que fizemos. Enfim, nós fomos os 3 marujos sobreviventes dos 48 que iniciaram essa viagem !

Aos demais colegas e amigos do curso: Christopher, Diego, Jonas, Vilma e Mikhael. Pela solidariedade, apoio e sem esquecer das várias partidas de imagem e ação, war, car-teado em geral.

Aos professores do Departamento de Matemática Aplicada por compartilhar conhecimentos, ensinamentos para a vida. Pelos conselhos, por nos fazerem sorrir e chorar em cada matéria. Valeu cada sorriso e cada lágrima.

“Nos momentos de atravessar as tormentas é que conhecemos os marinheiros, alguns abandonam o barco no primeiro balanço outros se agarram como lesmas no mastro e nada fazem, os verdadeiros são capazes de remover as águas do porão enchendo a boca pra regorjear ao mar.”

Sergio Motoyama

Lista de Figuras

1	Distribuição de energia espectral de onda por frequência.	12
2	Esquema de produção de gotículas: a) entranhamento de bolhas de ar; b) bolhas de ar aproximando-se da superfície; c) produção de gotículas filme e jato.	14
3	Esquema de produção das gotículas espuma	15
4	Diagrama das forças que atuam sobre uma gotícula suspensa no ar em uma atmosfera em repouso.	16
5	Variação da concentração de CO_2 no interior da gota (c_l) em função do tempo de vida τ_r , para uma gota com raio inicial de $30\mu m$ ejetadas de ondas com 1 metro (simulação SH1UR75) e 6 metros (simulação SH6UR75) de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75%, obtida através do modelo dissipador perfeito.	33
6	Como na Figura 5, porém para $r_0=200\mu m$	34
7	Como na Figura 5, mas para $r_0=500\mu m$	34
8	Variação da concentração de CO_2 no interior da gota em função do tempo de vida τ_r , para gotas com raio inicial de $30\mu m$, $200\mu m$ e $500\mu m$, ejetadas de ondas com 1 metro (simulação SH1UR75) de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75%.	35
9	Como na Figura 8, porém para gotículas ejetadas de ondas com 6 metros (simulação SH6UR75).	36
10	Variação temporal do raio da gota, $r(t)$, em função do tempo de vida, para gotas de $r_0=30\mu m$, ejetadas por uma onda de 6 metros de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75% e 95%.	37
11	Como a Figura 10, mas para gotículas com $r_0=200\mu m$	38
12	Como a Figura 10, porém para gotículas com $r_0=500\mu m$	39
13	Variação da concentração de CO_2 no interior da gota em função do tempo de vida τ_r , para gotas com raio inicial de $30\mu m$ ejetadas de ondas com 6 metros de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75% e 95%, obtida através do modelo dissipador perfeito.	40
14	Como na Figura 13, porém para $r=200\mu m$	41
15	Como na Figura 13, porém para $r=500\mu m$	41
16	Como na Figura 13, porém para o modelo dissipador bem misturado.	42
17	Como na Figura 13, porém para gotículas com raio de $200\mu m$, analisado a partir o modelo dissipador bem misturado.	42
18	Como na Figura 13, porém para gotículas com raio de $500\mu m$, analisado a partir o modelo dissipador bem misturado.	43

Lista de Tabelas

- 1 Simulações numéricas para calcular a concentração de CO_2 no interior de gotículas com raio inicial de $30\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$ utilizando as Equações (3.3) e (3.4). 32

LISTA DE SÍMBOLOS

a_g , aceleração da gravidade da gotícula;

c_l , concentração de CO_2 no interior da gotícula;

c_{ar} , concentração de CO_2 no ar;

c_{pa} , calor específico do ar ($\text{JKg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$);

C_a , coeficiente de arrasto de uma gotícula esférica;

D'_w , Difusividade molecular do vapor de água no ar modificado pela curvatura (m^2s^{-1});

D_g , coeficiente de difusão molecular do CO_2 ;

D_w , difusividade do vapor de ar (m^2s^{-1});

D_g^* , coeficiente de difusão molecular de CO_2 modificado;

e_{sat} , pressão de saturação (hPa);

f_a , força de arrasto do ar gerada pelo movimento da gotícula;

f_f , força de flutuabilidade da gotícula;

f_p , força peso da gotícula;

f_{ur} , fração da umidade relativa do ar;

g , força da gravidade;

H_s , altura significativa da onda;

j_g , fluxo de densidade radial na superfície da gotícula para o modelo dissipador perfeito;

J_g , fluxo total na superfície da gotícula para o modelo dissipador perfeito;

K_{vt} , velocidade de transferência de CO_2 ;

K_h^* , coeficiente da lei de Henry modificado;

k'_a , condutividade térmica do ar modificada pela curvatura ($\text{Wm}^{-1} \text{ } K^{-1}$);

k_a , condutividade térmica do ar ($\text{Wm}^{-1} \text{ } K^{-1}$);

L_v , calor latente de vaporização (JKg^{-1});

M_a , peso molecular do ar seco;

m , molalidade;

m_{ap} , massa de água pura na gotícula;

m_s , massa de sal na gotícula (Kg);

m_g , massa da gotícula;

M_m , peso molecular da água;

M_s , peso molecular do cloreto de sódio (NaCl);

R_β , número de Reynolds;

P_0 , pressão de referência;

p_g , fluxo de densidade radial na superfície da gotícula para o modelo dissipador bem misturado;

P_g , fluxo total na superfície da gotícula para o modelo dissipador bem misturado;

ppm, partes por milhão;

R , constante universal dos gases;

r_{eq} , raio de equilíbrio da gotícula;

r_0 , raio inicial da gotícula;

s , salinidade da superfície do mar;

T_a , temperatura do ambiente em Kelvin;

u_* , velocidade de fricção;

U_f , velocidade terminal de queda da gotícula;

α_c , constante empírica;

α_g , coeficiente de acomodação das moléculas de CO_2 na superfície da gotícula;

α_t , constante empírica;

γ , número de íons no qual uma molécula de sal dissocia na gota.

m , molalidade;

Δ_w , constante empírica;

Δ_t , constante empírica;

Δt , passo de tempo;

δ_s , tensão superficial da água do mar (Jm^{-2});

Θ_s , coeficiente de osmose da gotícula;

Φ , frequência angular do pico do espectro de onda;

ν_a , viscosidade cinemática do ar;

τ_f , tempo de decaimento do raio da gotícula;

τ_r , tempo de residência da gota na atmosfera;

v_g , velocidade média das moléculas de CO_2 ;

ρ_m , densidade da água do mar;

ρ_{ap} , densidade da água pura;

ρ_a , densidade do ar (Kgm^{-3});

μm , Micrômetro ($10^{-6}m$);

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Objetivos	11
1.1.1	Objetivos específicos	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1	Geração de ondas pelo vento	12
2.2	Geração de gotas	13
2.3	Evolução do raio da gota	15
2.3.1	O tempo de residência τ_r	16
2.3.2	Variação temporal do raio da gota	18
2.4	Métodos matemáticos	21
2.4.1	Método de Newton	21
2.4.2	Método de Diferenças Finitas	23
2.5	Modelos de difusão de gás em superfície esférica	24
2.5.1	Modelo dissipador perfeito	25
2.5.2	O modelo dissipador bem misturado	25
3	METODOLOGIA	27
3.1	Modelo de difusão discretizado	27
3.2	Cálculo do raio de equilíbrio da gota.	28
3.3	Cálculo do tempo de decaimento do raio da gota.	29
3.4	Cálculo do tempo de residência τ_r	31
3.5	Descrição dos experimentos numéricos	31
4	RESULTADOS	33
4.1	Efeito da agitação do mar na difusão de CO_2	33
4.1.1	Comparação entre os modelos dissipador perfeito e dissipador bem misturado	36
4.2	Efeito da atmosfera na difusão de CO_2	37
4.2.1	Efeito da umidade relativa no raio da gotícula	37
4.2.2	Efeito da umidade relativa na concentração de CO_2	39
4.3	Efeito das gotículas no fluxo total de CO_2 na interface do mar	44
5	CONCLUSÃO	45
6	REFERÊNCIAS	47

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo, estudar, através de simulações numéricas, a difusão de dióxido de carbono (CO_2) na superfície de gotículas geradas pela quebra de ondas oceânicas. Foram realizadas três simulações numéricas para quantificar a concentração de CO_2 no interior de gotículas com raio inicial de $30\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$. Nas simulações foram considerados os seguintes aspectos: (i) gotículas geradas por ondas de 1 metro de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75%, (ii) gotículas geradas por ondas de 6 metros de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75% e (iii) gotículas geradas por ondas de 6 metros de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 95%. Para as simulações, foram utilizados os modelos dissipador perfeito e dissipador bem misturado, os quais foram resolvidos utilizando o método de Diferenças Finitas. Através dos experimentos, foram analisados os efeitos da agitação do mar e da atmosfera na difusão de CO_2 que ocorre na superfície da gotícula. Os resultados mostraram que, ao analisar a agitação do mar no modelo dissipador perfeito, os valores da concentração de CO_2 nas três gotículas propostas são superestimados. Já no modelo dissipador bem misturado, a agitação do mar teve maior influência em gotículas com raio inicial de $200\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$, pois as mesmas demoram para atingir o estado de saturação, diferente da gotícula com raio inicial de $30\mu\text{m}$, que atinge a saturação em uma fração de segundo. Para analisar o impacto da atmosfera na difusão de CO_2 , foi avaliado o efeito da umidade relativa no raio da gotícula e na concentração de gás. Observou-se que, no modelo dissipador perfeito, o maior impacto da atmosfera ocorreu nas gotículas com raio inicial de $30\mu\text{m}$, pois são mais leves do que as gotículas com raio de $200\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$, e permanecem por mais tempo na atmosfera, sofrendo ação da umidade relativa que causa uma diminuição do seu raio e conseqüentemente aumento da concentração. As gotículas com raio inicial de $200\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$ apresentaram alterações menores do que 1% tanto no seu raio quanto em sua concentração de CO_2 . No modelo dissipador bem misturado, o efeito da umidade relativa é desprezível para as três gotículas analisadas.

1 INTRODUÇÃO

A atmosfera é uma camada relativamente fina de gases e material particulado (aerossóis) que envolve a Terra, sendo essencial para a vida e o funcionamento ordenado dos processos físicos e biológicos sobre a Terra. Ela protege os organismos da exposição a níveis arriscados de radiação ultravioleta, além de conter gases necessários para os processos vitais de respiração celular e fotossíntese (GRIMM, 1999).

A atmosfera é composta de vários gases (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, etc.), sendo que, entre esses um dos mais importantes é o dióxido de carbono (CO_2), pois a sua emissão em massa contribui para a retenção de mais calor na troposfera, causando o aquecimento global (MENDONÇA, 2007).

Segundo Silva e Paula (2009), o aquecimento global é um fenômeno climático de larga extensão que provoca o aumento da temperatura superficial da Terra. Esse aquecimento é causado tanto por fatores internos (atividade solar, composição físico-química da atmosfera, tectonismo, etc.), quanto por fatores externos (emissão de gases de efeito estufa por queima de combustíveis fósseis).

Conforme o relatório do Painel Intergovernamental para as Mudanças Climáticas (IPCC, 2007), a concentração global de CO_2 na atmosfera aumentou de 280ppm em 1750 para 380ppm em 2005. Esse aumento é responsável por grande parte do aquecimento do planeta observado durante os últimos 50 anos.

Desse modo, como a concentração de CO_2 na atmosfera está em constante aumento e tem potencial para modificar a temperatura da Terra, é de suma importância quantificar os fluxos de CO_2 (de pequena e/ou larga escala) que ocorrem no sistema terrestre e implementá-los em modelos de previsão de tempo, de modo a ser possível avaliar a temperatura da terra com maior acurácia.

Nesse sentido, buscando quantificar o fluxo de CO_2 , foi observado através de experimentos observacionais que os oceanos funcionam como um grande sumidouro de CO_2 (Bopp e Quèrè, 2009). Diante disso, o interesse em compreender os processos que ocorrem na interface ar-mar vêm aumentando nos últimos anos, pois as trocas gasosas nessa superfície têm potencial para modificar as previsões de tempo e clima.

De modo geral, o fluxo de CO_2 na superfície do mar é quantificado pelo produto do gradiente de concentração de gás na interface ar-mar por uma constante K_{vt} , denominada velocidade de transferência. Tal constante foi obtida através de experimentos e observações de campo. Liss e Merlivat (1986), encontraram que K_{vt} dependia da velocidade do vento. Mais tarde, Wanninkhof e McGills (1999) concluíram que K_{vt} também dependia da temperatura do mar, melhorando assim o valor da constante. Woof (2005) propôs separar a relação para K_{vt} em duas partes, uma dependendo da altura significativa da onda (H_s) e outra dependendo do vento.

Entretanto, existem processos de pequena escala que também podem influenciar essa transferência. Um desses processos é a difusão de gás através da área de superfície das gotículas geradas pela quebra de ondas. Em condições de ventos com velocidade maior

do que 30 ms^{-1} , essa produção de gotas pode influenciar o balanço de CO_2 na interface ar-mar (GONÇALVES, 2014).

Embora as formulações utilizadas para definir K_{vt} incluem a atividade das ondas, nenhuma faz uma referência explícita a produção de gotas. No entanto, devido à quebra das ondas, a atmosfera é pulverizada por gotículas, a qual interage com o ar antes de retornar para o mar. Assim, um processo de troca de gases é esperado: a difusão de gás através da superfície da gotícula. Portanto, é possível perceber que esse processo não é devidamente representado em um modelo numérico, quando é utilizado qualquer formulação para K_{vt} .

Diante do exposto, o problema a ser analisado nesse trabalho consiste em avaliar numericamente a difusão de CO_2 na superfície de gotículas geradas pela quebra de ondas através de dois modelos: o modelo dissipador perfeito e o modelo dissipador bem misturado.

Segundo Prupparker e Klept (1978), o modelo dissipador perfeito é mais simples para descrever a capacidade infinita de absorção de um gás por uma gota. No modelo bem misturado, a fim de torná-lo mais realista, Prupparker e Klept (1978) supõem que a capacidade de absorção de gás da gota é limitada e determinada pela lei de Fick.¹

Estudar esse problema é muito importante porque, ao considerar a quebra de ondas na dinâmica da atmosfera, os processos à interface ar-mar serão melhores quantificados, sendo essencial para compreender o desenvolvimento do sistema terrestre.

1.1 Objetivos

O objetivo dessa pesquisa consiste em estudar, através de simulações numéricas, a difusão de gás na superfície de gotículas geradas pela quebra de ondas oceânicas.

1.1.1 Objetivos específicos

- Calcular a evolução do raio da gota.
- Calcular o tempo de permanência da gotícula na atmosfera.
- Construir rotinas computacionais para avaliar a difusão de gás na superfície da gotícula.
- Avaliar o efeito da agitação marítima na difusão de CO_2 na superfície da gotícula.
- Estudar o efeito do raio da gota na difusão de gás na superfície da gotícula.
- Avaliar o efeito da evaporação da gota na difusão na superfície da gotícula.

¹Para processos de difusão em estado estacionário, a equação que correlaciona o fluxo de difusão com o gradiente de concentração é chamada de Primeira Lei de Fick. (BERGMAN et al., 2002).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, serão descritos uma fundamentação teórica sobre a geração de ondas, o mecanismo físico da produção de gotículas, assim como a física da evolução do raio da gota. Por fim, serão apresentados o método de Newton e o método de Diferenças Finitas, ambos utilizados no cálculo de algumas variáveis do problema.

2.1 Geração de ondas pelo vento

O oceano está sujeito a forças externas da natureza, as quais geram certos tipos de ondas nesse ambiente. As forças naturais que influenciam no oceano são predominantemente: a força gradiente de pressão exercida pela atmosfera, os terremotos, a força gravitacional exercida pela Terra e por outros corpos celestes, além da força de Coriolis ² e a tensão superficial (MASSEL, 1996). Segundo Massel (1996), a causa mais comum da formação das ondas na superfície dos oceanos é a ação do vento.

As ondas oceânicas podem ser classificadas como: ondas sonoras, capilares, de gravidade, interna e planetária. Todas essas ondas podem ocorrer simultaneamente produzindo padrões de oscilações bem complexos.

Na Figura 1, é ilustrado alguns tipos de ondas que ocorrem no oceano e suas frequências.

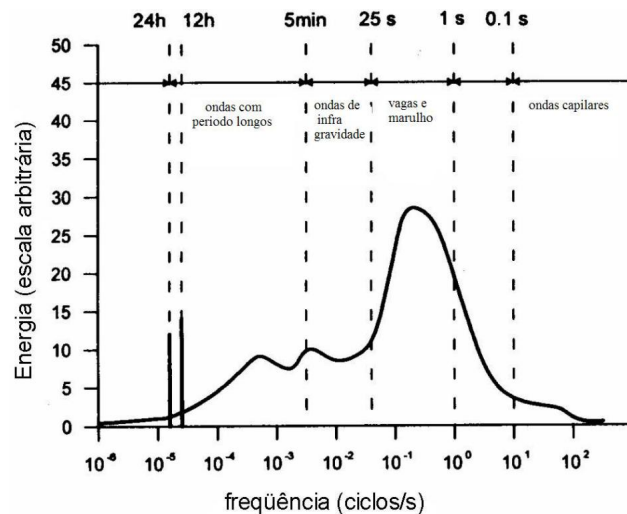


Figura 1: Distribuição de energia espectral de onda por frequência.
Fonte: Adaptada de Massel (1996)

²Força inercial que influencia o movimento das massas de ar (CORIOLIS, 1832).

O intervalo de frequência associado às forças externas é bem amplo e a resposta da superfície do oceano detém um intervalo extraordinariamente amplo de comprimentos e períodos de onda, desde ondas capilares com períodos menores do que um segundo, passando por ondas induzidas pelo vento com períodos de ordem de poucos segundos até oscilações de maré com períodos da ordem de muitas horas e dias (MASSEL, 1996).

As ondas de gravidade, formadas pelo vento, estão quase sempre presentes nos oceanos e afetam várias atividades, tais como navegação, pesca, recreação e o gerenciamento costeiro. Essas ondas podem ser geradas por ventos locais, ou por ventos que distam milhares de quilômetros do local de formação. Segundo Wmo (1998), elas também são importantes nos processos climáticos, atuando nos fluxos de calor, energia, gases e partículas entre os oceanos e a atmosfera.

A geração de ondas pelo vento pode ser explicada da seguinte maneira: suponha um mar sem nenhuma rugosidade (isto é, uma superfície lisa), no qual começa atuar um vento com velocidade constante. A partir daí, Holthuijsen (2007), identifica três processos físicos diferentes:

- **Fonte de energia do vento:** no estágio inicial da geração de ondas, a turbulência do vento produz flutuações aleatórias da pressão sobre a superfície do mar originando pequenas ondas de forma quase regular, com comprimentos de ondas de alguns centímetros, conhecida como ondas capilares (PHILLIPS, 1957).
- **Interação não linear:** o vento produz diferenças de pressão ao longo do perfil da onda, o que faz com que esta cresça. O processo é instável porque a medida que a onda cresce, a diferença de pressão aumenta, acelerando o processo de crescimento. A instabilidade faz com que o crescimento seja exponencial (MILES, 1957).
- **Dissipação:** quebra da onda relacionada ao seu próprio crescimento, à interação com o fundo ou à resistência do ar (KOMEN et al., 1994; PARK, 2009).

2.2 Geração de gotas

Quando o vento atua sobre a superfície oceânica, ocorre uma transferência de energia da atmosfera para o oceano, isto é, transferência de *momentum*. Essa transferência de energia cria uma rugosidade na superfície do mar o que a faz caracterizar um campo de onda. Toba et al. (2006) avaliaram a evolução do campo de onda através do número de Reynolds (R_β):

$$R_\beta = \frac{u_*^2}{\nu_a \Phi}, \quad (2.1)$$

onde Φ é a frequência angular do pico do espectro de onda, u_* é a velocidade de fricção e ν_a é a viscosidade cinemática do ar. Quando R_β excede o valor de 10^3 , o empinamento da onda³ aumenta até que, ao chegar a um valor maior do que $1/7$ do seu tamanho, as ondas tornam-se íngremes e começam a quebrar, levando a uma maior turbulência próximo à crista implicando em maior cisalhamento e um aumento na transferência de gás na interface ar-mar (ZHAO, TOBA, 2001).

³Razão entre a altura e o comprimento da onda.

A quebra dessas ondas ou o cisalhamento de suas cristas gera gotículas (do inglês, *Sea-Spray*) que influênciam diretamente as trocas de gás, calor e de umidade na interface ar-mar (ANDREAS, 1989; GONÇALVES, 2014). Essas gotículas são classificadas como: filme, jato ou espuma.

As gotículas filme possuem raio menor do que $3\mu\text{m}$ (WOOLF et al. 1987), e representam gotículas geradas pela ruptura de bolhas de ar na superfície do mar. Já as gotículas jato são aquelas lançadas por uma coluna de água microscópica que se eleva para fora do centro da cavidade deixada após a ruptura da bolha de ar na interface, como observado na Figura 2, a qual ilustra a geração de gotas filme e jato.

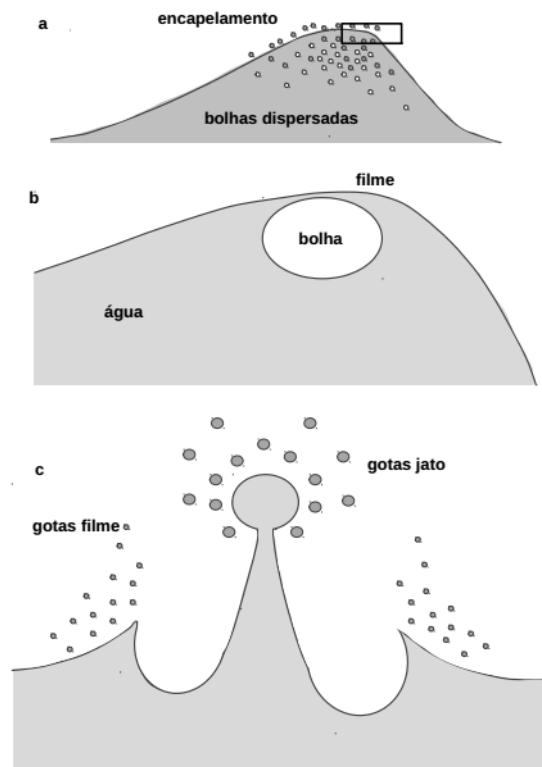


Figura 2: Esquema de produção de gotículas: a) entranhamento de bolhas de ar; b) bolhas de ar aproximando-se da superfície; c) produção de gotículas filme e jato.

Fonte: Adaptada de Massel (2007).

Através de experimentos em laboratório, Hayami e Toba (1957) indicaram que o raio das gotículas jato é cerca de $1/10$ a $1/15$ do raio da bolha que se rompeu na superfície.

Por outro lado, as gotículas espuma são formadas pelo cisalhamento da crista da onda induzido pela fricção do vento, como é ilustrado na Figura 3.

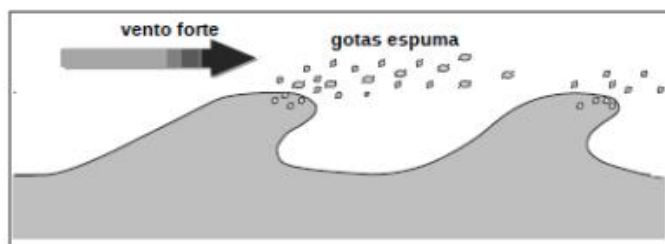


Figura 3: Esquema de produção das gotículas espuma
Fonte: Adaptada de Massel (2007).

Preobrazhenskii (1973), durante medições no Atlântico Norte sob ventos com velocidades de 25 m/s, foi o primeiro a relatar a existência das gotículas espumas, as quais foram observadas próximas à crista da onda com raio de $200\mu\text{m}$.

Segundo Andreas (2002), as gotículas filme, jato e espuma, possuem raios variando entre 0,1 e $50\mu\text{m}$; 1 a $100\mu\text{m}$ e 20 a $500\mu\text{m}$, respectivamente.

Apesar da produção de gotículas espuma ser em menor quantidade quando comparada com a produção de gotículas filme e jato, elas são mais importantes porque possuem raio maior e são capazes de influenciar os mecanismos de troca de momentum, calor e umidade à interface ar-mar (ANDREAS, 2002).

2.3 Evolução do raio da gota

A gotícula, quando lançada na atmosfera, possui a mesma temperatura e salinidade da superfície do mar. Uma vez formada, evolui para um equilíbrio térmico com a atmosfera. Após entrar em equilíbrio térmico, é iniciada uma troca de calor latente que é relacionada com duas escalas de tempo: (i) o tempo de decaimento do raio da gota (τ_f), isto é, o tempo necessário para a gotícula reduzir o seu raio em mais de 63%, e (ii) o tempo de residência na atmosfera (τ_r), ou seja, o tempo total que a gotícula permanece suspensa no ar. Quando $\tau_r < \tau_f$, a gotícula retorna para o mar antes de transferir todo o seu calor latente para a atmosfera, do contrário, ela transfere todo o seu calor latente e sensível para a atmosfera antes de retornar para o oceano (ANDREAS, 1989; ANDREAS, 2005).

Andreas (1992) apresenta uma fórmula onde é possível calcular o raio de uma gotícula em função do tempo que ela fica suspensa no ar. Tal fórmula é descrita por:

$$r(t) = r_{eq} + (r_0 - r_{eq})\exp(-t/\tau_f), \quad (2.2)$$

em que r_{eq} e r_0 são, respectivamente, o raio de equilíbrio e o raio inicial da gotícula, considerando a umidade do ar abaixo de 98%.

Observe que se $t = \tau_f$, pode-se obter a seguinte relação:

$$r(\tau_f) = r_{eq} + (r_0 - r_{eq})\exp(-\tau_f/\tau_f) \quad (2.3)$$

$$r(\tau_f) = r_{eq} + (r_0 - r_{eq})e^{-1} \quad (2.4)$$

$$\frac{r(\tau_f) - r_{eq}}{r_0 - r_{eq}} = \frac{1}{e}, \quad (2.5)$$

ou seja, após o tempo τ_f , de fato a gota diminuiu em torno de 63% do seu raio inicial.

2.3.1 O tempo de residência τ_r .

Segundo Andreas (1992), o tempo de residência τ_r depende da altura (Z) em que a gotícula é lançada na atmosfera e da velocidade terminal de sua queda (U_f), e pode ser expressa por:

$$\tau_r = \frac{Z}{U_f}. \quad (2.6)$$

Tradicionalmente, é assumido que as gotículas espumas são lançadas na altura da onda (H_s) (Andreas, 1989; Andreas, 1992; Innocentini; Gonçalves, 2010; Gonçalves, 2014). Então, nessa pesquisa será considerado $Z = H_s$.

Para estimar a velocidade terminal U_f , supõe-se que a gotícula é lançada em uma atmosfera em repouso ⁴. Sob essas condições, três forças atuam sobre a gotícula: força peso (F_p), força de flutuabilidade (do inglês, *buoyancy force*)(F_f) e a força de arrasto do ar gerada pelo movimento da gotícula (F_a).

Na Figura 4, as forças atuantes sobre essa gotícula são ilustradas:

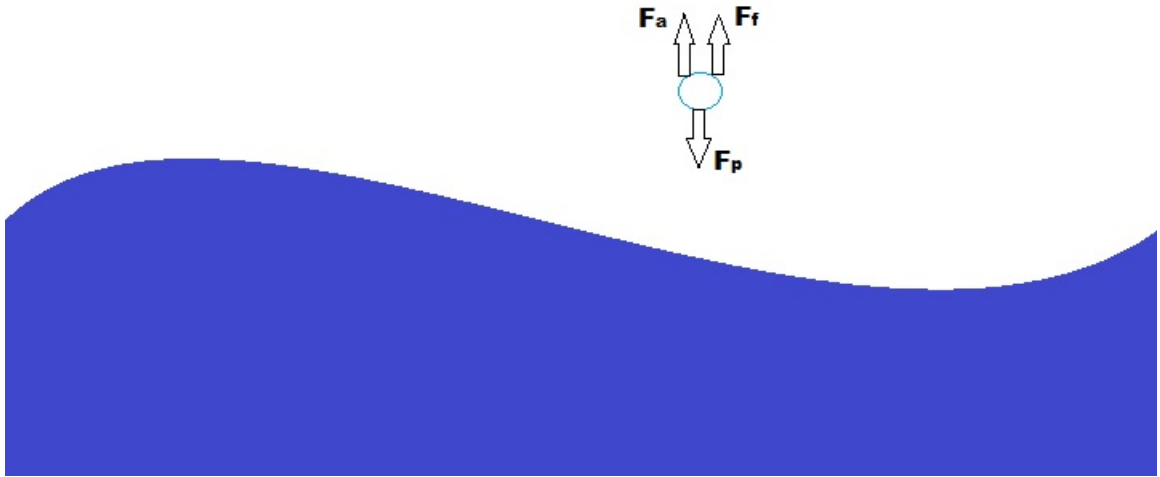


Figura 4: Diagrama das forças que atuam sobre uma gotícula suspensa no ar em uma atmosfera em repouso.

⁴Aqui é utilizado o princípio físico da independência dos deslocamentos vertical e horizontal em um movimento bidimensional (HALLIDAY et al., 2001, pag. 53)

Considerando que a gota é esférica, pode-se expressar F_p como:

$$F_p = m_g g = \frac{4\pi r^3 \rho_m}{3} g, \quad (2.7)$$

em que ρ_m é a densidade do mar.

Por outro lado, as forças F_f e F_a são expressas como

$$F_f = \frac{4\pi r^3 \rho_a}{3} g \quad (2.8)$$

e

$$F_a = C_a \rho_a \pi r^2 U^2 \quad (2.9)$$

em que ρ_a é a densidade do ar, U é a velocidade de queda da gotícula, e C_a é o coeficiente de arrasto de uma gotícula esférica, o qual Friendlander (1977) define por:

$$C_a = \frac{6\nu_a}{Ur} (1 + 0,158\varsigma^{2/3}) \quad (2.10)$$

sendo

$$\varsigma = \frac{2rU}{\nu_a},$$

em que ν_a representa a viscosidade do ar.

Aplicando a segunda lei de Newton nesse sistema de forças, tem-se:

$$\sum F_{ext} = m_g a_g, \quad (2.11)$$

onde F_{ext} , m_g e a_g representam as forças externas que atuam sobre a gotícula, a massa e a aceleração da gota, respectivamente. Com isso,

$$F_g - (F_f + F_a) = m_g a_g.$$

Substituindo os valores de F_p , F_f e F_a , tem-se:

$$\frac{4\pi r^3}{3} g(\rho_m - \rho_a) - C_a \rho_a (\pi r^2) U^2 = \frac{4\pi r^3 \rho_m}{3} a_g.$$

Note que quando a gotícula atinge a velocidade terminal ($U=U_f$), ou seja, quando ela retorna ao mar, tem-se $a_g = 0$. Dessa forma, a equação acima pode ser reescrita como,

$$\frac{4\pi r^3}{3} g(\rho_m - \rho_a) - C_a \rho_a (\pi r^2) U_f^2 = 0.$$

Isolando U_f^2 , tem-se

$$U_f^2 = \frac{4r g(\rho_m - \rho_a)}{3C_a \rho_a}.$$

Substituindo C_a e fazendo algumas manipulações algébricas, obtém-se

$$U_f^2 = \frac{2r^2 g(\rho_m - \rho_a)}{\frac{9\nu_a}{U_f} \left(1 + 0,158 \left[\frac{2rU_f}{\nu_a} \right]^{2/3} \right) \rho_a}. \quad (2.12)$$

Note que a Equação (2.12) é não linear, logo U_f pode ser obtido através de um procedimento numérico.

Desse modo, dado o raio da gota, a densidade do ar e do mar e a viscosidade do ar, calcula-se a velocidade terminal U_f (Eq. 2.12). Consequentemente, obtém-se o tempo de residência pela Equação (2.6).

2.3.2 Variação temporal do raio da gota

Conforme descrito por Pruppacher e Klett (1978), a variação temporal do raio de uma gotícula ($\partial r / \partial t$) suspensa no ar é descrita por

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{\Gamma}{\varphi r}, \quad (2.13)$$

em que

$$\Gamma = (f_{ur} - 1) - \sigma(r), \quad (2.14)$$

$$\varphi = \frac{\rho_m R T_a}{D'_w M_m e_{sat}(T_a)} + \frac{\rho_m L_v}{k'_a T_a} \left[\frac{L_v M_m}{R T_a} - 1 \right], \quad (2.15)$$

$$\sigma(r) = \frac{2M_m \delta_s}{R T_a \rho_{ap} r} - \frac{\gamma \Theta_s m_s (M_m / M_s)}{[m_g - m_s]}, \quad (2.16)$$

sendo

r , raio instantâneo da gota;

$\rho_m = 1028 \text{ Kg m}^{-3}$, densidade da água do mar;

$\rho_{ap} = 1000 \text{ Kg m}^{-3}$, densidade da água pura;

m_s , massa de sal na gota (Kg);

$m_g = \frac{4}{3} \pi \rho_m r^3$, massa da gota;

D'_w , Difusividade molecular do vapor de água no ar modificado pela curvatura ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$);

k'_a , condutividade térmica do ar modificada pela curvatura ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

$R = 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, constante universal dos gases;

L_v , calor latente de vaporização (J Kg^{-1});

$M_m = 18,0160 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1}$, peso molecular da água;

$M_s=58,443 \times 10^{-3} \text{Kg mol}^{-1}$, peso molecular do cloreto de sódio (NaCl);

T_a , temperatura do ambiente em Kelvin;

f_{ur} , fração da umidade relativa ($0 \leq f_{ur} \leq 1$);

e_{sat} , pressão de saturação (hPa);

δ_s , tensão superficial da água do mar (Jm^{-2});

Θ_s , coeficiente de osmose da gota;

$\gamma=2$, número de íons no qual uma molécula de sal dissocia na gota.

Andreas (1989) derivou a seguinte expressão para Θ_s ,

$$\Theta_s = A - Bm + Cm^2 - Dm^3 + Em^4 \quad (2.17)$$

em que A, B, C, D são constantes, $A=0,9270$, $B=2,164 \times 10^{-2}$, $C=3,486 \times 10^{-2}$, $D=5,956 \times 10^{-3}$, $E=3,911 \times 10^{-4}$, m é a molalidade,

$$m = \frac{m_s}{M_s m_{ap}}, \quad (0 < m < 6) \quad (2.18)$$

onde $m_{ap} \approx \frac{4}{3} \pi \rho_{ap} r_0^3$ é a massa de água pura na gota.

Sabendo que a salinidade da superfície do mar (s) é dada por

$$s = \frac{m_s}{m_{ap} + m_s}, \quad (2.19)$$

então massa de sal na gotícula pode ser obtida pela igualdade

$$m_s = \left(\frac{s}{1-s} \right) m_{ap}. \quad (2.20)$$

Desse modo, tem-se que a massa de sal na gotícula é

$$m_s \approx \frac{4}{3} \pi \rho_{ap} r_0^3 \left(\frac{s}{1-s} \right). \quad (2.21)$$

Pruppacher e Klett (1978) apresentaram as seguintes equações para D'_w e k'_a :

$$D'_w = \frac{D_w}{\frac{r_0}{r_0 + \Delta_w} + \frac{D_w}{r_0 \alpha_c} \sqrt{\frac{2\pi M_m}{RT_a}}} \quad (2.22)$$

e

$$k'_a = \frac{k_a}{\frac{r_0}{r_0 + \Delta_t} + \frac{k_a}{r_0 \alpha_t \rho_a c_{ap}} \sqrt{\frac{2\pi M_a}{RT_a}}}, \quad (2.23)$$

sendo

r_0 , raio de formação da gota em metro;

$\Delta_t=2,16 \times 10^{-7}$, constante empírica;

$\alpha_t=7 \times 10^{-1}$, constante empírica;

ρ_a , densidade do ar (Kg m^{-3});

c_{pa} , calor específico do ar ($\text{JKg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$);

$M_a=28,9644 \times 10^{-3} \text{ Kg.mol}^{-1}$, peso molecular do ar seco;

T_a , temperatura do ar em graus Kelvin;

k_a , condutividade térmica do ar ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$);

$\Delta_w=8 \times 10^{-8}$, constante empírica;

$\alpha_c=3,6 \times 10^{-2}$, constante empírica;

D_w , difusividade do vapor de ar ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Andreas (1989), baseando-se em Pruppacher e Klett (1978), propôs as seguintes formulações para k_a e D_w :

$$k_a = 2,411 \times 10^{-2} (1 + 3,309 \times 10^{-3} T_a - 1,441 \times 10^{-6} T_a^2), \quad (2.24)$$

com T_a em graus Celsius,

$$D_w = 2,11 \times 10^{-5} \left(\frac{T_a}{T_0} \right)^{1,94} \left(\frac{P_0}{P} \right), \quad (2.25)$$

em que T_0 e P_0 representam a temperatura e a pressão de referência, respectivamente. Nesse caso, T_a é dado em Kelvin e P em milibar.

Para calcular a tensão da superfície do mar, Pruppacher e Klett (1978) utilizam:

$$\delta_s = \delta_{ap} + 2,77 \times 10^{-2} \left(\frac{s}{1-s} \right), \quad (2.26)$$

sendo $\delta_{ap} = 7,610 \times 10^{-2} - 1,55 \times 10^{-4} T_m$, dada em J m^{-2} , a tensão da superfície da água pura, desde que $0 < s < 260\%$ e $-40^\circ\text{C} < T_m < 40^\circ\text{C}$.

2.4 Métodos matemáticos

Nesta seção, será feita uma abordagem teórica sobre o método de Newton e o método de Diferenças Finitas. Ambos os métodos serão utilizados para auxiliar o cálculo de algumas variáveis do problema proposto, como será descrito no Capítulo 3.

2.4.1 Método de Newton

Conforme Franco (2006), o método de Newton é um dos mais populares para determinar raízes de equações não lineares. Existem várias maneiras de deduzir o método de Newton. A que será apresentada aqui é baseada no método de iteração linear. Antes da dedução do método de Newton, será feita uma breve abordagem sobre o método de iteração linear.

Segundo Martins (2005), o método de iteração linear é utilizado para calcular a raiz da equação

$$f(x) = 0, \quad (2.27)$$

onde $f(x)$ é uma função real contínua no intervalo $[a, b]$ que contém uma raiz de $f(x)$. O método inicia-se reescrevendo a função $f(x)$ como

$$f(x) = \varphi(x) - x. \quad (2.28)$$

Essa forma de escrever $f(x)$ é bastante útil, pois quando $f(x) = 0$, tem-se

$$f(x) = \varphi(x) - x = 0 \quad \text{e} \quad (2.29)$$

$$\varphi(x) = x, \quad (2.30)$$

ou seja, quando é substituído o valor de x na função $\varphi(x)$, obtém-se como resultado o próprio x . Portanto, a raiz de $f(x)$ é denominada de ponto fixo de $\varphi(x)$.

Desse modo, para encontrar a raiz de $f(x)$, é necessário encontrar um valor numérico que ao ser substituído em $\varphi(x)$ resulta no próprio valor de x . O valor de x é encontrado a partir de um método iterativo, onde começa a calcular o valor de $\varphi(x)$ com um valor inicial para x e recalcula o valor de $\varphi(x)$ sempre utilizando o último resultado como a nova estimativa de x , ou seja,

$$X_{k+1} = \varphi(X_k), \quad (2.31)$$

onde $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ é a ordem de iteração do método. Esse processo de iteração é nomeado método do ponto fixo.

No método de Newton, a função de iteração $\varphi(x)$ pode ser escrita de forma geral como

$$\varphi(x) = x + A(x)f(x), \quad (2.32)$$

com a condição que em ξ , ponto fixo de $\varphi(x)$, tenha-se $A(\xi) \neq 0$.

Para mostrar que a função $\varphi(x)$ é de iteração, devemos provar a seguinte proposição:

Proposição 1 $f(\xi) = 0$ se, e somente se, $\varphi(\xi) = \xi$.

Prova:

\Rightarrow) Tome ξ tal que $f(\xi) = 0$. Com isso,

$$\varphi(\xi) = \xi + A(\xi)f(\xi).$$

Como $f(\xi) = 0$, tem-se $\varphi(\xi) = \xi$.

\Leftarrow) Por outro lado, se $\varphi(\xi) = \xi$, tem-se:

$$\varphi(\xi) = \xi \implies \xi + A(\xi)f(\xi) = \xi$$

$$A(\xi)f(\xi) = 0.$$

Como, por hipótese, $A(\xi) \neq 0$, então $f(\xi) = 0$. O que conclui a demonstração.

Conforme o teorema apresentado por Ruggiero e Lopes (1996, pg. 58), uma condição necessária para garantir a convergência do método do ponto fixo é que $|\varphi'(x)| \leq M < 1$, para todo x pertencente a um intervalo centrado na raiz de $f(x)$. No método de Newton, com a intenção de acelerar a convergência do método do ponto fixo, é escolhido uma a função de iteração $\varphi(x)$ de tal modo que $\varphi'(x) = 0$.

Assim, se $f(x) = 0$ e partindo da Equação (2.32), é possível obter a função $A(x)$ tal que $\varphi'(\xi) = 0$. Derivando a função de iteração em relação a x , tem-se:

$$\varphi'(x) = 1 + A'(x)f(x) + A(x)f'(x).$$

Fazendo $x = \xi$, segue que:

$$\varphi'(\xi) = 1 + A(\xi)f'(\xi),$$

pois $f(\xi) = 0$.

Colocando $\varphi'(\xi) = 0$, obtém-se $A(\xi) = -\frac{1}{f'(\xi)} \neq 0$ desde que $f'(\xi) \neq 0$.

Com isso, dado $f(x)$ e tomando $A(x) = -\frac{1}{f'(x)}$, a função de iteração $\varphi(x) = x - \frac{f(x)}{f'(x)}$ será tal que $\varphi'(\xi) = 0$.

Com isso, escolhendo um x_0 , a sequência x_k com $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ é definida por:

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}. \quad (2.33)$$

Essa sequência é denominada função de iteração do método de Newton.

Um ponto importante a ser levado em conta é a convergência do método, abordada no teorema a seguir (FRANCO, 2006).

Teorema 1 (Convergência) *Sejam $f(x)$, $f'(x)$ e $f''(x)$ contínuas num intervalo I que contém a raiz $x = \xi$ da função $f(x) = 0$. Suponha que $f'(\xi) \neq 0$.*

Então, existe um intervalo $\bar{I} \subset I$, contendo a raiz ξ , tal que se $x_0 \in \bar{I}$, a sequência

x_k gerada pela fórmula $x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}$ convergirá para a raiz.

Prova: Para provar a convergência do método, basta provar que existe $\bar{I} \subset I$ centrado em ξ tal que:

- $\varphi(x)$ e $\varphi'(x)$ são contínuas em \bar{I} ;
- $|\varphi'(x)| \leq M < 1$, para todo $x \in \bar{I}$.

De fato, seja $\varphi(x) = x - \frac{f(x)}{f'(x)}$ a função de iteração do método de Newton, cuja derivada é $\varphi'(x) = \frac{f(x)f''(x)}{[f'(x)]^2}$

Por hipótese, como $f'(\xi) \neq 0$ e $f'(x)$ é contínua em I , então é possível obter um $I_1 \subset I$ tal que $f'(x) \neq 0$, para todo $x \in I_1$.

Assim, no intervalo $I_1 \subset I$, tem-se que $f(x)$, $f'(x)$ e $f''(x)$ são contínuas e $f'(x) \neq 0$.

Portanto, $\varphi(x)$ e $\varphi'(x)$ são contínuas em \bar{I} .

Agora, $\varphi'(x) = \frac{f(x)f''(x)}{[f'(x)]^2}$. Como $\varphi(x)$ é contínua em I_1 e $\varphi(\xi) = 0$ é possível escolher um $I_2 \subset I_1$ tal que $|\varphi'(x)| < 1$, para todo $x \in \bar{I}_2$ e, ainda mais, I_2 pode ser escolhido de tal forma que ξ seja seu centro.

Deste modo, é possível obter um intervalo $I_2 \subset I$, centrado em ξ , tal que $\varphi(x)$ e $\varphi'(x)$ sejam contínuas em I_2 e $|\varphi'(x)| < 1$, para todo $x \in \bar{I}_2$. Assim $\bar{I} = I_2$.

Portanto, se $x_0 \in \bar{I}$, a sequência x_k gerada pelo processo iterativo $x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}$ converge para a raiz ξ .

Em geral, o método de Newton converge desde que x_0 seja escolhido suficientemente próximo da raiz ξ .

2.4.2 Método de Diferenças Finitas

O método de diferenças finitas é um método numérico que permite encontrar soluções de equações diferenciais. O método consiste em substituir as derivadas presentes na equação diferencial por aproximações envolvendo apenas valores numéricos da função (FRANCO, 2013).

A ferramenta matemática básica para calcular as aproximações para as derivadas é a fórmula de Taylor, ou o método de Taylor de ordem q .

Considere uma função $y=f(x)$ contínua e suficientemente derivável em relação a x . A expansão em série de Taylor para $y(x_n + h)$ em torno do ponto x_n é representada por:

$$y(x_n + h) = y(x_n) + hy'(x_n) + \frac{h^2}{2!}y''(x_n) + \dots + \frac{h^q}{q!}y^{(q)}(x_n) + \frac{h^{q+1}}{(q+1)!}y^{(q+1)}(\xi_n), \quad (2.34)$$

onde $x_n < \xi_n < x_n + h$. O último termo da equação acima é chamado de erro de truncamento local.

Uma vez que f é suficientemente derivável, as derivadas na expansão (2.34), que não são conhecidas explicitamente, podem ser obtidas considerando-se a derivada $y' = f(x, y)$ com respeito a x , em que y é função de x .

Porém, a menos que $f(x, y)$ seja uma função simples, as derivadas de ordem mais superiores se tornam cada vez mais complexas, por esse motivo, limita-se o número de termos na expansão (2.34) truncando a partir do termo $(q + 1)$. Obtém-se assim,

$$y(x_n + h) = y(x_n) + hy'(x_n) + \frac{h^2}{2!}y''(x_n) + \dots + \frac{h^q}{q!}y^{(q)}(x_n). \quad (2.35)$$

Substituindo $y(x_n)$ por y_n e $y^{(j)}(x_n)$ por $f_n^{(j)}$, onde $j = 1, 2, \dots, q$, obtém-se

$$y_{n+1} = y_n + hf_n + \frac{h^2}{2!}f_n' + \dots + \frac{h^q}{q!}f_n^{(q)}, \quad (2.36)$$

que é conhecido como Método de Taylor de ordem q .

Em (2.34), se $q = 1$, teremos a fórmula progressiva que utiliza a diferença progressiva ($\Delta y(x)$) e seu erro, ou seja,

$$\begin{aligned} y(x+h) &= y(x) + hy'(x) + \frac{h^2}{2!}y''(\xi) \Rightarrow \\ y'(x) &= \frac{y(x+h) - y(x)}{h} - \frac{h}{2}y''(\xi) \Rightarrow \\ y'(x) &= \frac{1}{h}\Delta y(x) - \frac{h}{2}y''(\xi), \quad \xi \in (x, x+h). \end{aligned} \quad (2.37)$$

De modo análogo, tomando $-h$ em (2.34), ainda com $q = 1$, obtém-se a fórmula regressiva que utiliza a diferença regressiva ($\nabla y(x)$) e seu erro, conforme mostrado abaixo:

$$y'(x) = \frac{1}{h}\nabla y(x) + \frac{h}{2}y''(\xi), \quad \xi \in (x-h, x).$$

Com isso, a partir da substituição das derivadas por aproximações envolvendo valores numéricos, é possível transformar equações diferenciais em problemas lineares. Para isso, é necessário ignorar o termo de erro e tornar h um número suficientemente pequeno.

2.5 Modelos de difusão de gás em superfície esférica

Pruppacher e Klett (1978) apresentam três modelos que descrevem a difusão de gás em corpos com superfície esférica. Esses modelos são: o modelo dissipador perfeito, o modelo dissipador bem misturado e o modelo de circulação interna.

Neste trabalho, serão abordados apenas os modelos dissipador perfeito e o modelo dissipador bem misturado, visto que o modelo de circulação interna possui um nível de dificuldade mais elevado e foge dos princípios desse trabalho.

2.5.1 Modelo dissipador perfeito

O modelo dissipador perfeito é um modelo simplificado que descreve a absorção de um gás por uma gotícula assumindo que a gotícula esteja em repouso e tenha capacidade infinita para acomodar tal gás.

Segundo Pruppacher e Klett (1978), o fluxo de densidade radial (j_g) na superfície da gotícula é calculado como

$$j_g = -\frac{D_g c_{ar}}{r} \left(1 + \frac{r}{(\pi D_g t)^{1/2}} \right).$$

Integrando j_g em toda superfície da gota, tem-se o fluxo total J_g ,

$$J_g = \int_S j_g \, dS. \quad (2.38)$$

Resolvendo a integral (2.38), obtém-se:

$$J_g = -4\pi r D_g c_{ar} \left(1 + \frac{r}{(\pi D_g t)^{1/2}} \right)$$

Com isso, conclui-se que a taxa no qual uma gotícula estacionária absorve um certo gás da atmosfera é descrita por:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right) = \frac{-3J_g}{4\pi r^3} = \frac{3D_g c_{ar}}{r^2} \left(1 + \frac{r}{(\pi D_g t)^{1/2}} \right), \quad (2.39)$$

onde $D_g = 0,16\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ é o coeficiente de difusão molecular do CO_2 no ar (Sherwood et al., 1975), c_{ar} a concentração de CO_2 na atmosfera, r o raio da gotícula e t o tempo.

Observe que a relação (2.39) é uma Equação Diferencial Ordinária (EDO) de primeira ordem. Se for considerado o raio variando com o tempo, a EDO se tornará não linear, com isso, a solução analítica passa a ser difícil de ser encontrada, pois dependerá de várias variáveis como: temperatura, umidade relativa, altura da onda, raio da gota, concentração inicial, temperatura do mar. Por isso, para resolver essa equação será utilizado o método de Diferenças Finitas. Tal solução será apresentada no Capítulo 3.

2.5.2 O modelo dissipador bem misturado

A fim de obter um modelo mais realístico, Pruppacher e Klett (1978) supuseram que a capacidade de absorção de gás pela gotícula é limitada e determinada pela lei de Fick. Desse modo, o fluxo de densidade radial (p_g) na superfície da gota é dado por

$$p_g = \frac{D_g^*}{r} \left(\frac{c_l}{K_h^* RT} - c_{ar} \right), \quad (2.40)$$

onde c_l é a concentração uniforme de CO_2 na gota, D_g^* é o coeficiente de difusão molecular modificado, K_h^* é o coeficiente da lei de Henry modificado devido à inclusão dos efeitos

de dissociação iônica. O coeficiente de difusão molecular modificado é expresso como

$$D_g^* = \frac{D_g}{1 + \frac{4D_g}{r\alpha_g v_g}},$$

sendo $\alpha_g = 14 \times 10^{-5}$ o coeficiente de acomodação das moléculas de CO_2 na superfície da gota (Bonngartz and Schuhrath, 1992), e v_g a velocidade média das moléculas de CO_2 ,

$$v_g = \frac{8RT}{\pi M_g},$$

em que $M_g = 0,44 \text{ kg mol}^{-1}$ é o peso molecular de CO_2 .

Considerando a solução e a dissociação de CO_2 na água, o coeficiente da lei de Henry modificado é computado por (Weiss, 1974)

$$K_l^* = e^{G_1 + G_2},$$

onde $G_1 = \alpha_1 + \alpha_2(100/T) + \alpha_3 \ln(T/100)$ e $G_2 = s[\beta_1 + \beta_2(T/100) + \beta_3(T/100)^2]$, com $\alpha_1 = -58,0931$, $\alpha_2 = 90,5069$, $\alpha_3 = 22,2940$, $\beta_1 = 0,027766$, $\beta_2 = -0,025888$ e $\beta_3 = 0,0050578$. Logo, o fluxo ($\text{mol/m}^2\text{s}$) em toda a gota é:

$$P_g = \int_S p_g \, dS = 4\pi r D_g^* \left(\frac{c_l}{K_h^* RT} - c_{ar} \right) \quad (2.41)$$

Assim, taxa de variação da concentração interna da gota será

$$\left(\frac{dc_l}{dt} \right) = \frac{-3P_g}{4\pi r^3} = \frac{3D_g^*}{r^2} \left(c_{ar} - \frac{c_l}{K_h^* RT} \right), \quad (2.42)$$

Assim como no modelo dissipador perfeito, a relação (2.42) é uma EDO de primeira ordem, cuja solução analítica é difícil de ser encontrada se considerar o raio da gotícula variando com o tempo, pois também dependerá de várias variáveis. Por isso, para resolver essa equação será utilizado o método de Diferenças Finitas. Tal solução será apresentada no Capítulo 3.

3 METODOLOGIA

3.1 Modelo de difusão discretizado

Para avaliar a difusão de gás na superfície das gotículas, foram utilizados os dois modelos descritos pela Seção (2.5).

No modelo dissipador perfeito, a difusão de CO₂ na superfície da gotícula é descrito pela equação

$$\left(\frac{dc_l}{dt}\right) = \frac{3D_g c_{ar}}{r^2} \left(1 + \frac{r}{(\pi D_g t)^{1/2}}\right), \quad (3.1)$$

e no modelo dissipador bem misturado, é descrito por

$$\left(\frac{dc_l}{dt}\right) = \frac{3D_g^*}{r^2} \left(c_{ar} - \frac{c_l}{K_h^* RT}\right). \quad (3.2)$$

Em ambos os modelos, considera-se o raio variando, tornando difícil a obtenção das soluções analíticas. Por esse motivo, será necessário utilizar o método de diferenças finitas para discretizar ambas as equações no tempo.

Utilizando a fórmula progressiva do método de diferenças finitas [Eq. (2.37)] e desconsiderando o erro, as Equações (3.1) e (3.2) discretizadas no tempo são reescritas como

$$\begin{aligned} \left(\frac{dc_l}{dt}\right) &= \frac{c_l(n+1) - c_l(n)}{\Delta t} = \frac{3D_g c_{ar}}{r(n)^2} \left(1 + \frac{r(n)}{(\pi D_g t)^{1/2}}\right) \\ \Rightarrow c_l(n+1) &= \frac{3D_g c_{ar}}{r(n)^2} \left(1 + \frac{r(n)}{(\pi D_g t)^{1/2}}\right) \Delta t + c_l(n). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Utilizando a mesma fórmula progressiva no modelo dissipador bem misturado, obtém-se

$$\begin{aligned} \left(\frac{dc_l}{dt}\right) &= \frac{c_l(n+1) - c_l(n)}{\Delta t} = \frac{3D_g^*}{r^2} \left(c_{ar} - \frac{c_l}{K_h^* RT}\right) \\ \Rightarrow c_l(n+1) &= \frac{3D_g^*}{r(n)^2} \left(c_{ar} - \frac{c_l}{K_h^* RT}\right) \Delta t + c_l(n), \end{aligned} \quad (3.4)$$

Desse modo, a solução dos dois modelos é obtida pelas Equações (3.3) e (3.4). Entretanto, em cada passo de tempo é necessário calcular o raio da gota, o qual será computado por

$$r(t) = r_{eq} + (r_0 - r_{eq})\exp(-t/\tau_f).$$

Note que, para obter o raio instantâneo da gota, é necessário calcular o raio de equilíbrio (r_{eq}) da gota, o tempo de decaimento (τ_f) do raio e o tempo de residência (τ_r) da gota na atmosfera. O procedimento numérico para computar esses três parâmetros são descritos nas próximas subseções.

3.2 Cálculo do raio de equilíbrio da gota.

O raio de equilíbrio é obtido quando a gota chega em equilíbrio termodinâmico com o meio, isto é, quando

$$\frac{\partial r}{\partial t} = 0 \quad (3.5)$$

Logo, da Equação (2.14), tem-se $(f_{ur} - 1) - \sigma(r) = 0$.

Observe que $\sigma(r) = \frac{2M_m\delta_s}{RT_a\rho_{ap}r} - \frac{\gamma\Theta_s m_s(M_m/M_s)}{[m_g - m_s]}$ é equivalente a uma equação de quarto grau em r . Desse modo, é necessário utilizar um método iterativo para computar o raio de equilíbrio da gotícula. Assim, utilizaremos o método iterativo de Newton para calcular o valor do raio de equilíbrio.

Seja $f(r) = (f_{ur} - 1) - \sigma(r) = 0$. Para aplicar o método de Newton, deve-se encontrar uma função de iteração $\varphi(r)$.

Da seção (2.4.1), sabe-se que a função de iteração é definida por

$$\varphi(r) = r - \frac{f(r)}{f'(r)},$$

em que,

$$f'(r) = \frac{\partial \sigma}{\partial r} = \left(\frac{2M_m\delta_s}{RT_a\rho_{ap}r^2} \right) - \frac{\gamma\Theta_s m_s(M_m/M_s)(4\pi r^2 \rho_m)}{\left(\frac{4\pi r^3 \rho_m}{3} - m_s \right)^2}. \quad (3.6)$$

Considerando $r = r_0$ e aplicando a iteração do método de Newton, obtém-se

$$\begin{aligned} r &= r_0, \\ r_1 &= r_0 - \frac{(f_{ur} - 1) - \sigma(r_0)}{(\partial\sigma/\partial r)|_{r_0}}, \\ r_2 &= r_1 - \frac{(f_{ur} - 1) - \sigma(r_1)}{(\partial\sigma/\partial r)|_{r_1}}, \\ &\vdots \\ r_n &= r_{n-1} - \frac{(f_{ur} - 1) - \sigma(r_{n-1})}{(\partial\sigma/\partial r)|_{r_{n-1}}}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Considerando $|r_{n-1} - r_n| \leq 10^{-9}$ como o critério de parada para tal iteração, é possível obter um valor para r_n . A esse valor, denomina-se raio de equilíbrio da gotícula.

Ao analisar a Equação (3.6), é notado uma descontinuidade quando

$$\frac{4\pi r^3 \rho_m}{3} = m_s, \quad (3.8)$$

ou seja,

$$r = \sqrt[3]{\left(\frac{3m_s}{4\pi\rho_m}\right)}. \quad (3.9)$$

Isso significa que o valor inicial do raio é crucial para a convergência do método.

A divergência do método irá ocorrer quando

$$r_0 < \sqrt[3]{\left(\frac{3m_s}{4\pi\rho_m}\right)}. \quad (3.10)$$

Para evitar esse problema, Gonçalves (2014) sugere que o valor inicial estimado seja $(r_0 + 0, 1r_0)$, onde r_0 está definido pela Equação (3.9).

Desse modo, dada a temperatura do ar e do mar, a salinidade, a umidade relativa e a densidade do mar, pode-se obter o raio de equilíbrio de cada gota utilizando a Equação (3.7)

3.3 Cálculo do tempo de decaimento do raio da gota.

Para calcular o tempo de decaimento τ_f do raio da gota, assumimos a Equação (2.4). Resolvendo-a para $t = \tau_f$, segue

$$\begin{aligned} e^{(-t/\tau_f)} &= \frac{r(t) - r_{eq}}{r_0 - r_{eq}} \implies \\ \ln [e^{(-t/\tau_f)}] &= \ln \left[\frac{r(t) - r_{eq}}{r_0 - r_{eq}} \right] \implies \\ -\frac{t}{\tau_f} &= \ln \left[\frac{r(t) - r_{eq}}{r_0 - r_{eq}} \right]. \end{aligned}$$

Seja $X(t) = -\frac{t}{\tau_f}$, com isso,

$$X(t) = \ln \left[\frac{r(t) - r_{eq}}{r_0 - r_{eq}} \right]. \quad (3.11)$$

Expandindo a Equação (3.11) em séries de Taylor centradas em $t = \frac{\tau_f}{2}$, tem-se:

$$\begin{aligned} X(0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{\tau_f}{2}\right)^n \frac{f^{(n)}(\tau_f/2)}{n!} \\ &= X(\tau_f/2) - \left(\frac{\tau_f}{2}\right) \frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\tau_f}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} \Big|_{\tau_f/2} - \dots \\ X(\tau_f) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\tau_f - \frac{\tau_f}{2}\right)^n \frac{f^{(n)}(\tau_f/2)}{n!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\tau_f}{2}\right)^n \frac{f^{(n)}(\tau_f/2)}{n!} \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$= X(\tau_f/2) + \left(\frac{\tau_f}{2}\right) \frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\tau_f}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} \Big|_{\tau_f/2} + \dots \quad (3.13)$$

Truncando as Equações (3.12) e (3.13) nos termos de segunda ordem e subtraindo (3.12) de (3.13) obtém-se:

$$\begin{aligned} X(\tau_f) - X(0) &= \left[X(\tau_f/2) + \left(\frac{\tau_f}{2}\right) \frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\tau_f}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} \Big|_{\tau_f/2} \right] \\ &\quad - \left[X(\tau_f/2) - \left(\frac{\tau_f}{2}\right) \frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\tau_f}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} \Big|_{\tau_f/2} \right] \\ &= 2 \left(\frac{\tau_f}{2}\right) \frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2} = \tau_f \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2} \end{aligned}$$

Por outro lado, $X(\tau_f) = -1$ e $X(0) = 0$, com isso $X(\tau_f) - X(0) = -1$, ou seja,

$$\tau_f \left(\frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2} \right) = -1$$

Logo,

$$\tau_f = - \left(\frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2} \right)^{-1} \quad (3.14)$$

Derivando a equação (3.11) em relação a $t = \tau_f/2$, tem-se:

$$\frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2} = \frac{r_0 - r_{eq}}{r(\tau_f/2) - r_{eq}} \frac{\partial r}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2}, \quad (3.15)$$

onde $\frac{\partial r}{\partial t}$ está definido pela equação (3.1).

Deste modo, para computar $\frac{\partial X}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2}$ é necessário saber $r(\tau_f/2)$ e $\frac{\partial r}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2}$.

Uma vez $X(t) = -\frac{t}{\tau_f}$, é razoável assumir que $X(t)$ é linear e que $X(\tau_f/2) = -1/2$.

Logo,

$$\begin{aligned} e^{-\frac{1}{2}} &= \frac{r(\tau_f/2) - r_{eq}}{r_0 - r_{eq}} \implies \\ \frac{1}{\sqrt{e}} &= \frac{r(\tau_f/2) - r_{eq}}{r_0 - r_{eq}}. \end{aligned}$$

Assim,

$$r(\tau_f/2) = \frac{1}{\sqrt{e}}(r_0 - r_{eq}) + r_{eq}. \quad (3.16)$$

Com isso, $r(\tau_f/2)$ calculado pela equação anterior permite avaliar $\frac{\partial r}{\partial t} \Big|_{\tau_f/2}$.

Assim, τ_f poderá ser calculado conforme a equação (3.14).

3.4 Cálculo do tempo de residência τ_r

Como apresentado na Seção (2.3.1), o tempo de residência é computado por

$$\tau_r = \frac{Z}{U_f}.$$

Assumindo que as gotas são lançadas de $Z=H_s$, então, basta calcular U_f .

Sabe-se que U_f é calculada por

$$U_f^2 = \frac{2r^2 g(\rho_m - \rho_a)}{\frac{9\nu_a}{U_f} \left(1 + 0,158 \left[\frac{2rU_f}{\nu_a} \right]^{2/3} \right) \rho_a}.$$

Assim, a velocidade final será computada utilizando o método iterativo de Newton. Para isso, a Equação (2.12) será reescrita como

$$9\nu_a U_f + 1,422\nu_a \left[\frac{2r}{\nu_a} \right]^{2/3} U_f^{5/3} - 2r^2 g \left(\frac{\rho_m}{\rho_a} - 1 \right) = 0. \quad (3.17)$$

definindo,

$$W(U_f) = 9\nu_a U_f + 1,422\nu_a \left[\frac{2r}{\nu_a} \right]^{2/3} U_f^{5/3} - 2r^2 g \left(\frac{\rho_m}{\rho_a} - 1 \right). \quad (3.18)$$

Deste modo, a recursividade definida pelo método de Newton para a este caso será

$$U_{f_{k+1}} = U_{f_k} - \frac{W(U_{f_k})}{\left. \frac{\partial W}{\partial U_f} \right|_{U_{f_k}}}, \quad (3.19)$$

sendo

$$\frac{\partial W}{\partial U_f} = 9\nu_a + 1,422\nu_a \left[\frac{2r}{\nu_a} \right]^{2/3} \frac{5}{3} U_f^{2/3}.$$

Portanto, dado a densidade do ar e do mar, a viscosidade do ar e o raio inicial da gotícula e considerando a gota esférica e uma atmosférica em repouso, computa-se a velocidade terminal.

Logo, com U_f estimado, obtêm-se τ_r .

3.5 Descrição dos experimentos numéricos

Para verificar o comportamento da difusão de CO_2 em uma gotícula produzida pela quebra de ondas oceânicas, serão feitas três simulações numéricas utilizando as Equações (3.1) e (3.2). Para isso, foi idealizada uma atmosfera com concentração de CO_2 constante ($C_{ar}=2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$) e o oceano com temperatura de 285K e concentração de CO_2 nula.

- Simulação SH1UR75: a gotícula é ejetada por uma onda com altura significativa de 1 metro em uma atmosfera com temperatura de 280K e umidade relativa de 75%.

- Simulação SH6UR75: a gotícula é ejetada por uma onda com altura significativa de 6 metros em uma atmosfera com temperatura de 280K e umidade relativa de 75%.
- Simulação SH6UR95: a gotícula será ejetada por uma onda com altura significativa de 6 metros em uma atmosfera com temperatura de 280K e umidade relativa de 95%.

Em todas as simulações, serão consideradas gotículas com raio inicial de $30\mu m$, $200\mu m$ e $500\mu m$. Além disso, para calcular as Equações (3.3) e (3.4) será utilizado um passo de tempo $\Delta t = \frac{\tau_r}{500}$.

As simulações encontram-se resumidas na tabela (1):

Tabela 1: Simulações numéricas para calcular a concentração de CO_2 no interior de gotículas com raio inicial de $30\mu m$, $200\mu m$ e $500\mu m$ utilizando as Equações (3.3) e (3.4).

Simulação	Temperatura	Umidade Relativa	Altura da onda
SH1UR75	280K	75%	1 metro
SH6UR75	280K	75%	6 metros
SH6UR95	280K	95%	6 metros

A realização das simulações SH1UR75 e SH6UR75, permite avaliar o efeito da altura da onda na difusão de CO_2 através da superfície das gotículas. Além disso, através das simulações SH6UR75 e SH6UR95 será possível analisar os efeitos causados pela evaporação da gotícula.

Os valores para a altura da onda foram escolhidos de modo que fosse possível avaliar a difusão de CO_2 em gotículas produzidas por ondas em um mar mais agitado e menos agitado. Do mesmo modo, os valores para a umidade relativa foram escolhidos da tal forma que fosse possível avaliar uma maior e menor troca de calor latente e sensível da gotícula com a atmosfera.

Na próxima seção, será realizada uma análise dos resultados obtidos com as simulações numéricas.

4 RESULTADOS

Após obter os resultados dos experimentos numéricos descritos na Seção (3.4), acerca da concentração de CO_2 no interior de uma gotícula através dos modelos dissipador perfeito e dissipador bem misturado, foi analisado o comportamento da difusão de gás nas gotículas considerando a altura da onda que elas foram ejetadas e a umidade relativa do ar.

4.1 Efeito da agitação do mar na difusão de CO_2

Nesta seção, foi avaliado o efeito do estado do mar na difusão de CO_2 que ocorre na superfície das gotículas. De fato, à medida que a velocidade do vento aumenta, o mar fica bem agitado, apresentando ondas com maior altura. Nesse sentido, analisou-se o efeito da altura da onda (em que as gotículas foram ejetadas na atmosfera) na difusão de CO_2 . A análise é realizada com base nos experimentos SH1UR75 e SH6UR75, para os modelos dissipador perfeito e bem misturado .

1) Modelo dissipador perfeito.

Nas Figuras 5, 6 e 7, é ilustrada a concentração de CO_2 no interior da gotícula (c_l) como uma função do tempo de vida τ_r , isto é, do tempo que a mesma permanece na atmosfera, para gotas com raio de $30\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$, respectivamente, ejetadas de ondas com altura de 1 e 6 metros, considerando uma atmosfera com umidade relativa de 75%. Como pode ser observado na Figura 5, a medida que a gota permanece na atmosfera, sua concentração aumenta. Comparando as simulações SH1UR75 e SH6UR75, nota-se que, ao aumentar a altura da onda de 1 para 6 metros, a concentração da gota após todo seu ciclo de vida cresce cerca de 586%.

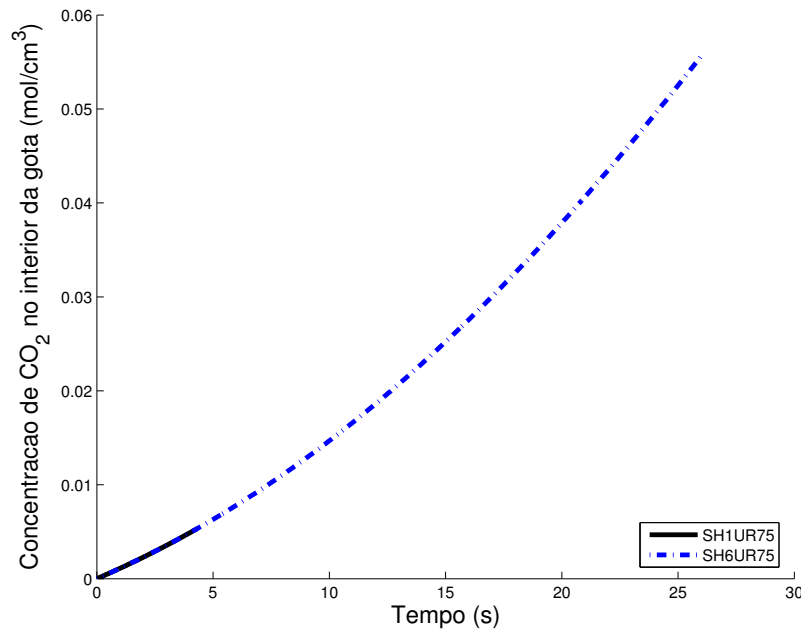


Figura 5: Variação da concentração de CO_2 no interior da gota (c_l) em função do tempo de vida τ_r , para uma gota com raio inicial de $30\mu\text{m}$ ejetadas de ondas com 1 metro (simulação SH1UR75) e 6 metros (simulação SH6UR75) de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75%, obtida através do modelo dissipador perfeito.

Para as gotículas com raio de $200\mu m$, ejetadas por ondas com altura de 1 metro (Figura 6) nota-se que o tempo de residência é de 0,29 segundos, enquanto as mesmas gotículas ejetadas por ondas de 6 metros possui um tempo de residência de 1,72 segundos. Consequentemente, a gota ejetada na altura de 6 metros possui uma concentração maior. Quando a altura aumenta de 1 para 6 metros, a concentração c_l cresce aproximadamente 407%.

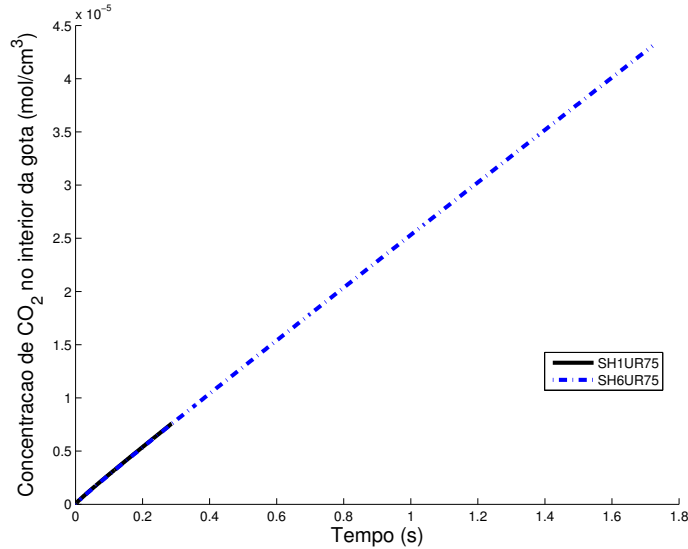


Figura 6: Como na Figura 5, porém para $r_0=200\mu m$.

Por fim, as gotículas com raio de $500\mu m$ (Figura 7) ejetadas de uma onda com altura de 1 metro, possuem um tempo de residência na atmosfera de 0,12 segundos, enquanto as mesmas gotículas ejetadas por onda de 6 metros de altura possui um tempo de residência de 0,72 segundos. Com isso, verifica-se que a concentração de CO_2 no interior das gotículas ejetadas por ondas de 6 metros de altura aumenta cerca de 308%, comparando com as mesmas gotículas ejetadas de ondas com 1 metro de altura.

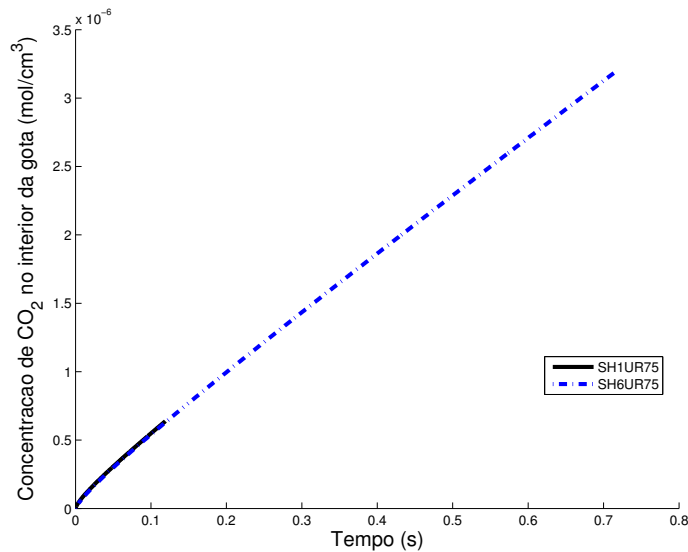


Figura 7: Como na Figura 5, mas para $r_0=500\mu m$.

Analisando a concentração (c_l) para gotas com raio de $30\mu m$, $200\mu m$ e $500\mu m$ (Figuras 5, 6 e 7 respectivamente), nota-se que a maior concentração de CO_2 ocorre em gotículas com o menor raio. Isso acontece porque as gotículas com raio inicial de $200\mu m$ e $500\mu m$ são mais pesadas, em relação às gotículas de raio inicial de $30\mu m$, e retornam mais rápido para o oceano. Desse modo, ficam menos tempo em contato com a atmosfera, o que resulta em uma menor absorção de CO_2 .

Portanto, conclui-se que a altura da onda é muito importante para quantificar a difusão de CO_2 que ocorre na superfície das gotículas.

2) Modelo dissipador bem misturado.

Diferente do modelo dissipador perfeito, o modelo dissipador bem misturado considera que a superfície da gotícula possui um limite de absorção de CO_2 , ou seja, a gotícula não tem capacidade de absorção infinita.

Nas Figuras 8 e 9, é ilustrada a variação da concentração de CO_2 no interior da gota em função do tempo de vida τ_r , para gotas com raio inicial de $30\mu m$, $200\mu m$ e $500\mu m$, ejetadas por ondas de 1 metro e 6 metros, respectivamente, em uma atmosfera com umidade relativa de 75%. Observa-se que, tanto as gotículas com raio inicial de $30\mu m$, ejetadas por ondas de 1 metro (Figura 8), quanto as ejetadas por ondas de 6 metros (Figura 9), saturaram após 1,61 segundos na atmosfera. As gotículas com raio inicial de $200\mu m$ ejetadas por ondas de 6 metros de altura, possui uma concentração final de CO_2 aproximadamente 295% em relação à simulação com $H_s=1$ metro. Já as gotículas com raio inicial de $500\mu m$ (Figuras 8 e 9), nas mesmas condições, possui um crescimento na concentração final de CO_2 de 521,25%.

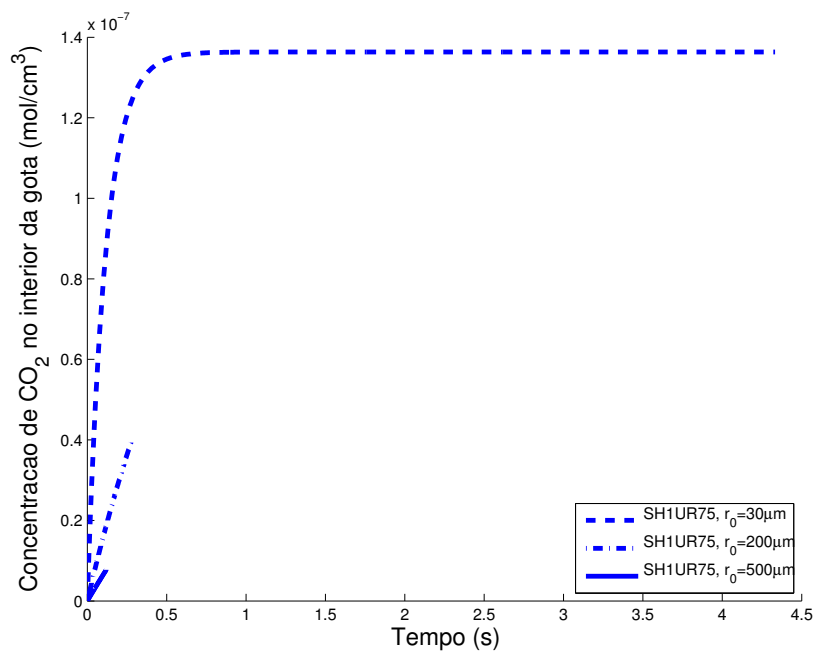


Figura 8: Variação da concentração de CO_2 no interior da gota em função do tempo de vida τ_r , para gotas com raio inicial de $30\mu m$, $200\mu m$ e $500\mu m$, ejetadas de ondas com 1 metro (simulação SH1UR75) de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75%.

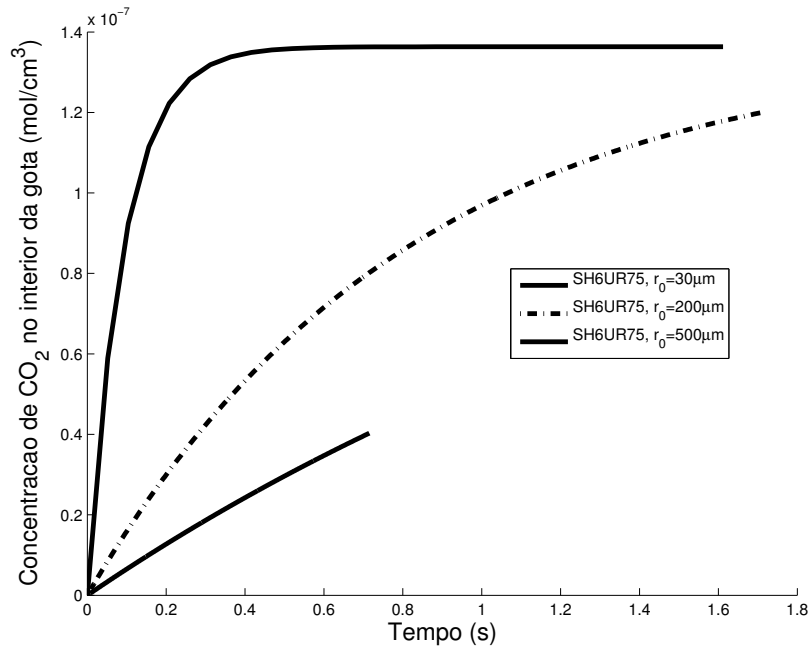


Figura 9: Como na Figura 8, porém para gotículas ejetadas de ondas com 6 metros (simulação SH6UR75).

Portanto, a partir das Figuras 8 e 9, observa-se que o estado do mar não tem uma influência significativa na difusão de gás na superfície de gotas com raio de $30\mu m$, porque essas gotas atingem a saturação em frações de segundos, logo o tempo de vida não afeta a difusão em suas superfícies. Por outro lado, para gotas de $200\mu m$ e $500\mu m$ (Figuras 8 e 9), o estado do mar tem efeito significativo na difusão de gás na superfície das gotículas, uma vez que essas gotas demoram a atingir o estado de saturação, então, o tempo que as mesmas permanecem na atmosfera é fundamental para quantificar a absorção de gás através das suas superfícies.

4.1.1 Comparação entre os modelos dissipador perfeito e dissipador bem misturado

A partir dos resultados obtidos na Seção 4.1, foi comparada a diferença da concentração de CO_2 entre o modelo dissipador perfeito e o modelo dissipador bem misturado, analisando cada raio inicial proposto.

Analisando as Figuras 5, 6, 7, 8 e 9, observa-se que há uma discrepância significativa na concentração (c_l) entre os valores simulado pelos dois modelos. A concentração (c_l) das gotículas com raio de $30\mu m$ no modelo dissipador bem misturado é aproximadamente 5 ordens de grandeza menor do que o valor simulado pelo modelo dissipador perfeito. Entretanto, para gotas de $200\mu m$ (Figuras 6 e 8) e $500\mu m$ (Figuras 6 e 9), a diferença entre os valores simulados pelos dois modelos é menor. Por exemplo, para gotas de $200\mu m$ e $500\mu m$, os valores da concentração obtidos no modelo bem misturado, são aproximadamente 2 ordens de grandeza menor do que o observado pelo modelo dissipador perfeito. Quando o raio aumenta, a diferença entre da concentração nos modelos diminui porque as gotículas se tornam mais pesadas e retornam mais rápido para o mar.

A partir das análises acima, observa-se que o modelo dissipador perfeito superestima o valor de c_l em relação ao modelo bem misturado, para todas as gotículas, independente da altura da onda. Desse modo, caso seja utilizado o modelo perfeito em simulações que quantificam o balanço de CO_2 na interface do mar, o efeito total das gotas será superestimado

4.2 Efeito da atmosfera na difusão de CO_2

Nesta seção, foi avaliado o efeito da atmosfera na difusão de gás na superfície das gotículas. Variações da umidade relativa da atmosfera podem modificar a difusão na superfície das gotículas. De fato, se a umidade relativa é reduzida, então o processo de evaporação das gotículas aumenta, diminuindo a área de superfície das mesmas. Consequentemente, ocorre uma modificação na difusão de gás na superfície das gotículas. A análise foi realizada através dos resultados das simulações SH6UR75 e SH6UR95.

4.2.1 Efeito da umidade relativa no raio da gotícula

Como já mencionado, ao reduzir a umidade relativa da atmosfera, o processo de evaporação das gotículas aumenta. Logo, o raio da gota diminui, implicando em uma redução da área de superfície das mesmas. Por esse motivo, será analisado qual o efeito da umidade relativa na evolução do raio das gotículas.

Na Figura 10, é ilustrada a variação temporal do raio da gota, $r(t)$, em função do tempo de vida, para gotas com raio inicial de $30\mu\text{m}$, ejetadas por uma onda de 6 metros de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75% e 95%. Analisando a figura, nota-se uma redução máxima de 62% no raio da gota quando a umidade é reduzida de 95% para 75%.

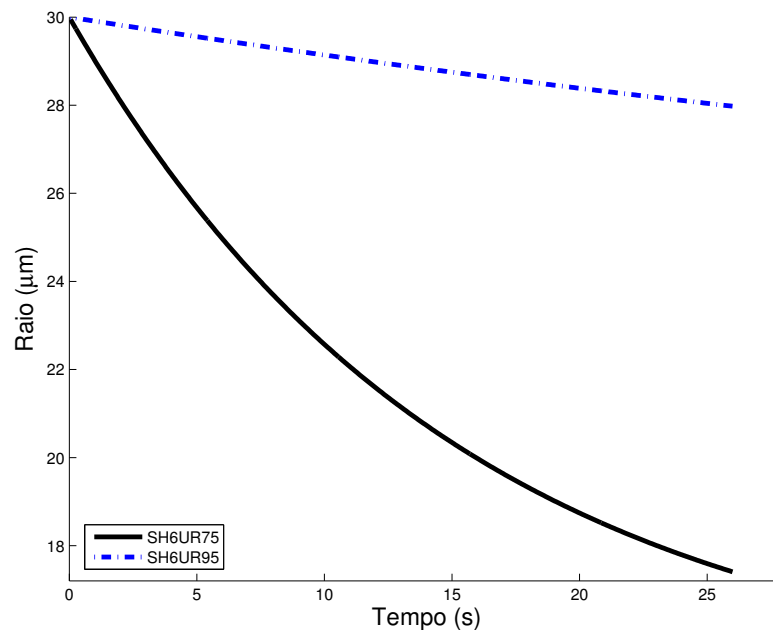


Figura 10: Variação temporal do raio da gota, $r(t)$, em função do tempo de vida, para gotas de $r_0=30\mu\text{m}$, ejetadas por uma onda de 6 metros de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75% e 95%.

O efeito da umidade na evolução do raio para gotículas com raio de $200\mu m$ e $500\mu m$ também foi avaliado, como ilustrado nas Figuras 11 e 12.

Nas gotículas com raio inicial de $200\mu m$ e $500\mu m$, quando a umidade relativa é reduzida de 95% para 75%, há um decréscimo de aproximadamente 1% em seu raio, como observado nas Figuras 11 e 12. Isso acontece porque comparando com a gotícula de raio $30\mu m$, essas gotículas são mais pesadas, logo o tempo de residência na atmosfera é menor. Desse modo, o tempo que as gotículas permanecem na atmosfera, não é suficiente para que ocorra uma mudança considerável no raio.

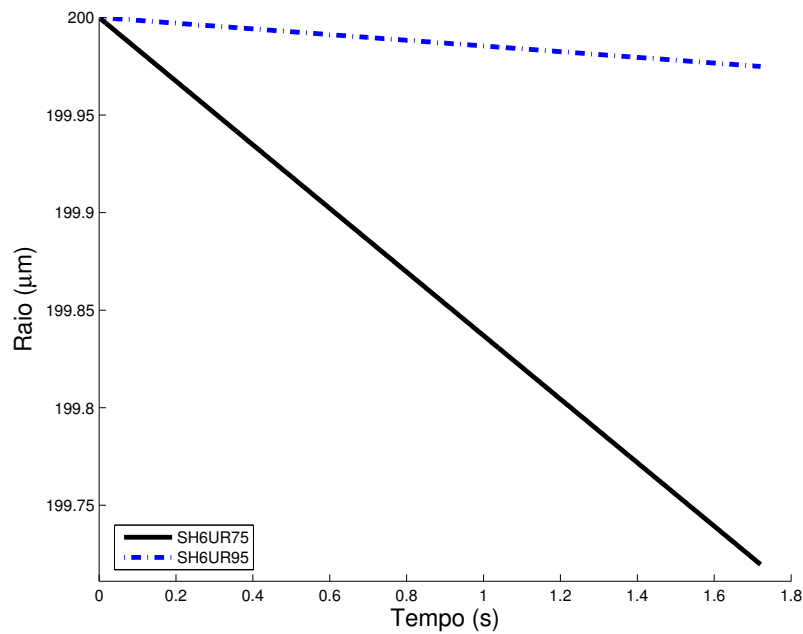


Figura 11: Como a Figura 10, mas para gotículas com $r_0=200\mu m$.

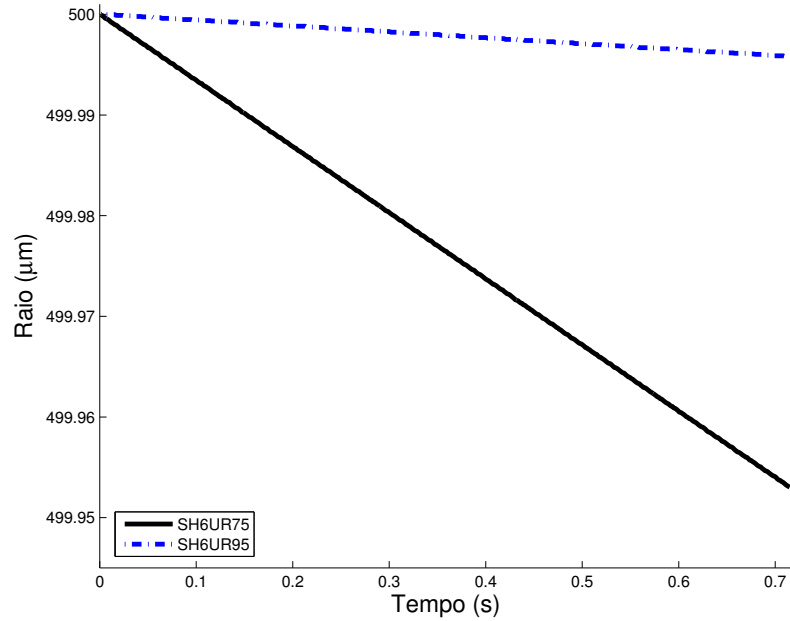


Figura 12: Como a Figura 10, porém para gotículas com $r_0=500\mu m$.

A partir dos resultados acima, percebe-se que o efeito da umidade relativa sobre o raio da gotícula tem uma maior ação nas gotículas com raio inicial de $30\mu m$. Nas gotículas com com raio inicial de $200\mu m$ e $500\mu m$ houve uma modificação do raio menor do que 1%, ou seja, o efeito da umidade relativa sobre o raio inicial de $200\mu m$ e $500\mu m$ é praticamente desprezível.

4.2.2 Efeito da umidade relativa na concentração de CO_2

Nessa seção, avaliou-se, a partir das simulações SH6UR75 e SH6UR95, o efeito da umidade relativa na difusão de CO_2 através da superfície das gotículas tanto no modelo dissipador perfeito, quanto no modelo dissipador bem misturado.

1) Modelo dissipador perfeito.

Na Figura 13, é apresentada a variação da concentração de CO_2 no interior da gota em função do tempo de vida τ_r , para gotas com raio inicial de $30\mu m$ obtida através do modelo dissipador perfeito. Observa-se (Figura 13) que, quando a umidade é reduzida de 95% para 75%, a concentração final da gota aumenta em 86%. Esse crescimento da concentração ocorre devido à redução do raio da gota, como ilustrado na Figura 10. À medida que o raio é reduzido, o volume da gota diminui. Consequentemente maior será a concentração.

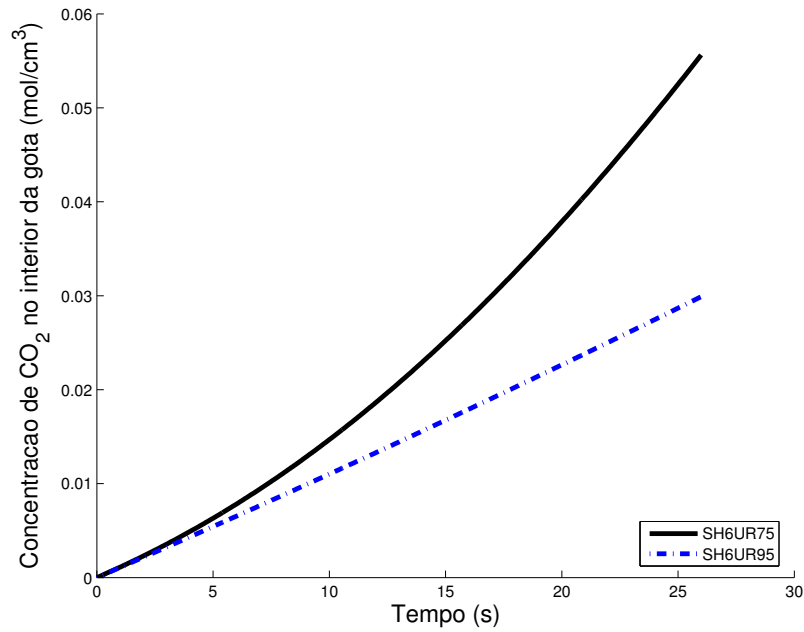


Figura 13: Variação da concentração de CO_2 no interior da gota em função do tempo de vida τ_r , para gotas com raio inicial de $30\mu\text{m}$ ejetadas de ondas com 6 metros de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75% e 95%, obtida através do modelo dissipador perfeito.

Já nas Figuras 14 e 15, é ilustrada a variação da concentração das gotículas com raio de $200\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$, respectivamente, ejetadas de ondas com 6 metros de altura em uma atmosfera com umidade relativa de 75% e 95%, obtida através do modelo dissipador perfeito. Como esperado, para as duas gotículas, o efeito da variação da umidade relativa na evolução da concentração de CO_2 no interior da gota é menor do que 1%. Fisicamente, como a redução da umidade relativa de 75% para 95% não modifica significativamente o raio, então a evolução da concentração de CO_2 não é modificada.

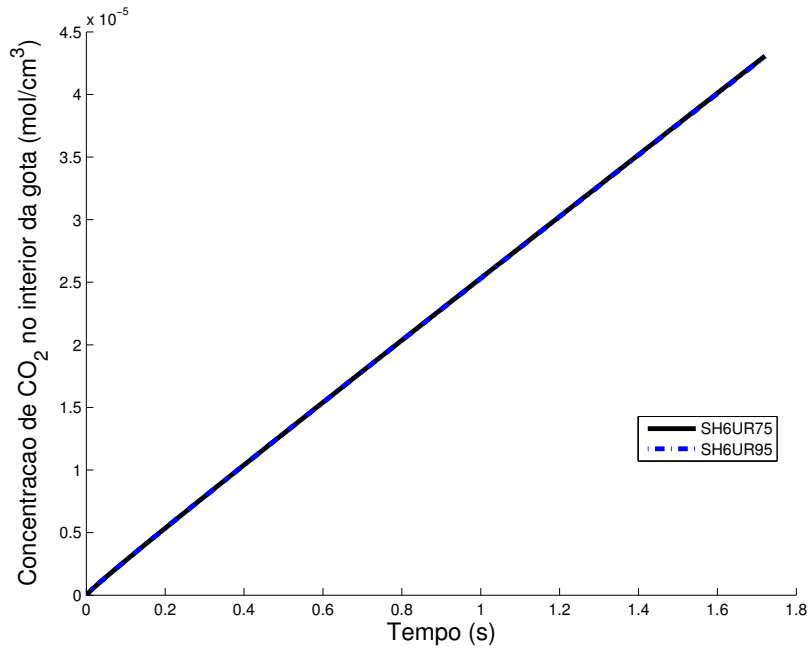


Figura 14: Como na Figura 13, porém para $r=200\mu m$.

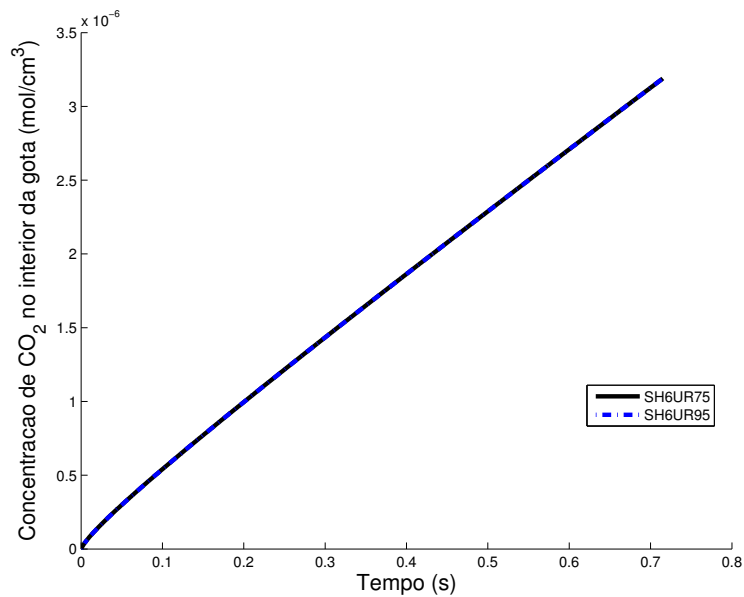


Figura 15: Como na Figura 13, porém para $r=500\mu m$.

Na Subseção 4.2.1, verificou-se que, quando a umidade relativa é reduzida de 95% para 75%, a variação do raio é pequena em todas as gotículas. Sabe-se que a concentração é dada pela razão entre massa de CO₂ absorvida pela gotícula e o volume da gotícula. Se o raio da gotícula varia pouco, como o volume está em função do raio, o volume também irá variar pouco. Por esse motivo, a variação da concentração é quase desprezível, se comparar as gotículas com raio de $200\mu m$ e $500\mu m$ ejetadas em uma atmosfera com umidade relativa de 75% com as mesmas gotículas ejetadas em uma atmosfera com umidade relativa de 95%.

2) Modelo dissipador bem misturado.

Enquanto que no modelo dissipador perfeito, o efeito da variação da umidade relativa modifica apenas gotículas com raio de $30\mu m$, sendo insignificante para gotículas com raio de $200\mu m$ e $500\mu m$, no modelo dissipador bem misturado, o efeito da umidade relativa é desprezível para todas as três gotas analisadas. Esses resultados são ilustrados nas Figuras 16, 17 e 18

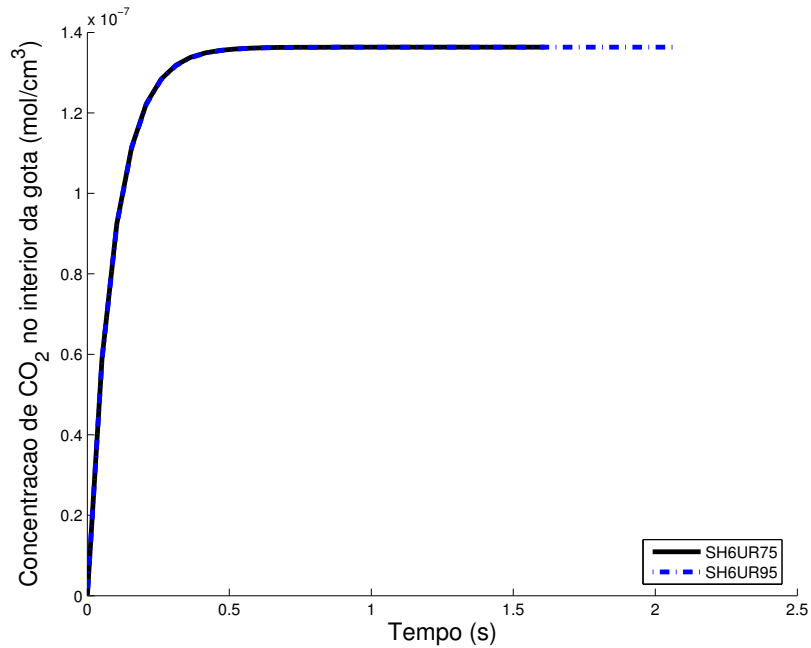


Figura 16: Como na Figura 13, porém para o modelo dissipador bem misturado.

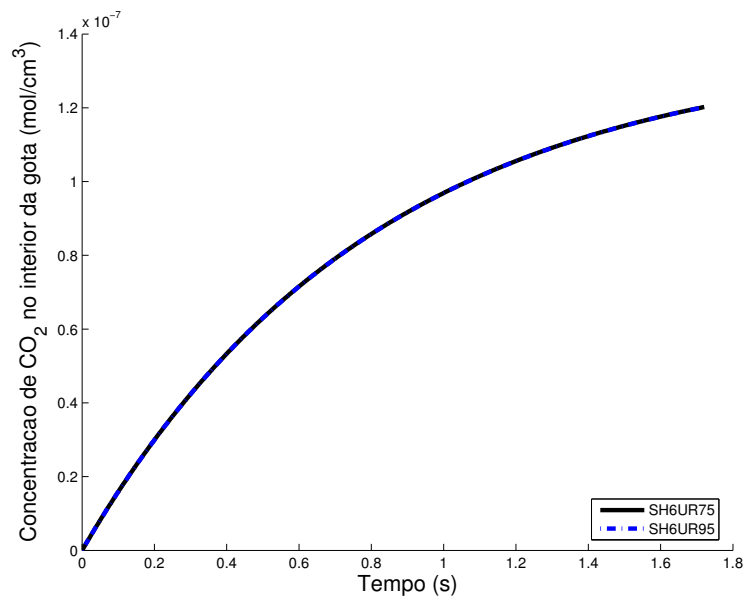


Figura 17: Como na Figura 13, porém para gotículas com raio de $200\mu m$, analisado a partir o modelo dissipador bem misturado.

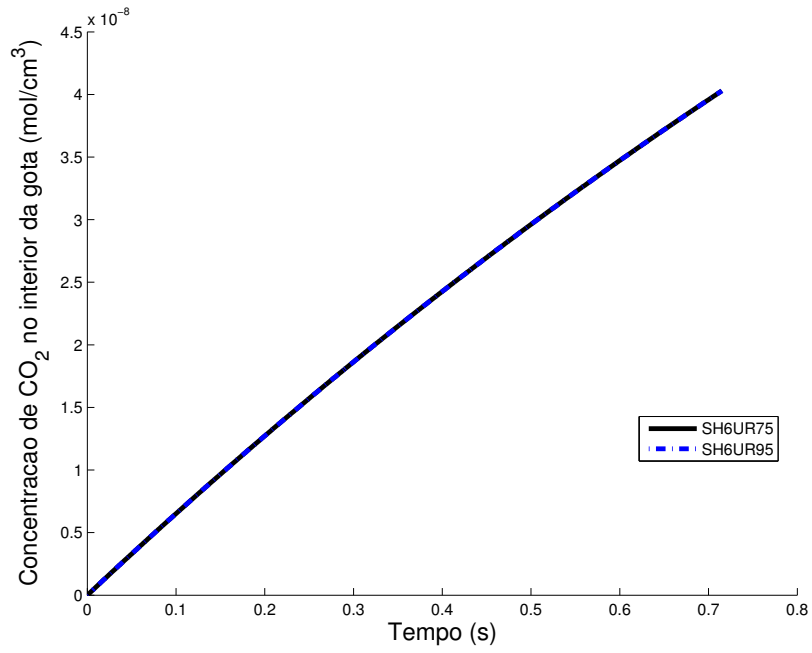


Figura 18: Como na Figura 13, porém para gotículas com raio de $500\mu m$, analisado a partir o modelo dissipador bem misturado.

4.3 Efeito das gotículas no fluxo total de CO₂ na interface do mar

Como analisado nas seções anteriores, as gotículas absorvem uma certa quantidade de gás antes de retornarem para o oceano, ou seja, transportam massa da atmosfera para o oceano. Entretanto, ainda não foi analisado se esse transporte de massa tem potencial para modificar o fluxo total de CO₂ que ocorre na interface do mar. Segundo os trabalhos de Takahashi et al. (2002) e Gonçalves (2014), o fluxo de CO₂ na interface do mar (F_{mar}) é da ordem de $2 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Para quantificar essa relação de impacto, deve-se implementar a formulação de difusão na superfície de gotículas em um modelo complexo de camada limite e avaliar numericamente o efeito no fluxo total de CO₂ que ocorre na interface.

Para pensar um pouco nesse assunto, vamos tomar como exemplo uma gota de raio inicial igual a $200 \mu\text{m}$. Tal gota, após seu ciclo de vida, atinge uma concentração final de $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ (Figura 9).

Em geral, em uma atmosfera com ventos de 30ms^{-1} , o número fluxo (N_f) de gotas com $r_0 = 200 \mu\text{m}$ produzidas por segundo em 1m^2 é de aproximadamente 2×10^6 (ZHAO ET AL., 2006; INNOCENTINI e GONÇALVES, 2010)

Então, para cada segundo, pode-se estimar o fluxo total de massa de CO₂ induzido pelas gotículas $F_{tg} (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$ por

$$\begin{aligned} F_{tg} &= c_l \times \text{Volume da gota} \times N_f \\ F_{tg} &= (1,2 \times 10^{-7}) \left(\frac{4\pi(200 \times 10^{-6} \times 10^2)^3}{3} \right) (2 \times 10^6) \\ &\implies F_{tg} = \frac{64\pi(1,2 \times 10^{-7})}{3} \\ &\implies F_{tg} \approx 8,3 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Portanto, comparando F_{tg} e F_{mar} , o fluxo total das gotas corresponde a aproximadamente 41% do fluxo total da interface. Diante do exposto, é plausível assumir que as gotículas tem potencial para modificar o balanço de CO₂ na interface e consequentemente os resultados das simulações climáticas.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo estudar, através de simulações numéricas, a difusão de gás na superfície de gotículas geradas pela quebra de ondas oceânicas. Para isso, foi necessário calcular a evolução do raio da gotícula e o tempo de permanência da mesma na atmosfera. Logo após, criou-se rotinas computacionais para avaliar a difusão de gás na superfície da gotícula. Com isso, pode-se avaliar: os efeitos da agitação marítima (através da altura da onda) e da atmosfera (através da umidade relativa) na difusão de CO_2 que ocorre na superfície de gotículas geradas pela quebra de ondas oceânicas.

A avaliação da difusão de gás na superfície de gotículas foi realizada através de dois modelos matemáticos propostos por Prupparker e Klept (1978): o modelo dissipador perfeito, em que é assumido que a gotícula tem capacidade infinita para acomodar um gás específico, e o modelo dissipador bem misturado, o qual considera que a gotícula tem capacidade limitada para absorver um certo gás da atmosfera.

Os resultados dos experimentos mostraram que, o modelo dissipador perfeito superestima o valor da concentração de CO_2 . Isso ocorre porque não é considerada a saturação da gotícula. Além disso, concluiu-se que em ambos os modelos, a altura da onda é importante na difusão de CO_2 porque modifica o tempo de residência da gotícula, fazendo com que a mesma permaneça mais tempo na atmosfera absorvendo gás.

No modelo dissipador bem misturado, a altura da onda foi mais eficaz para as gotículas com raio inicial de $200\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$, visto que as gotículas com raio de $30\mu\text{m}$ saturam rapidamente ao entrar em contato com a atmosfera. Já no modelo dissipador perfeito, o efeito da altura da onda foi muito importante para todas as gotículas, visto que as mesmas absorviam CO_2 da atmosfera durante todo o tempo de residência.

Observou-se que no modelo dissipador perfeito, a umidade relativa tem um maior efeito em gotículas com raio inicial de $30\mu\text{m}$. As gotículas com raio de $200\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$, sofrem modificações menores do que 1% no raio, conseqüentemente a alteração da concentração é quase desprezível. Isso acontece porque são mais pesadas e retornam mais rápido para o mar. Já no modelo dissipador bem misturado, o efeito da umidade relativa é desprezível para as três gotículas analisadas, porque a gotícula com raio inicial de $30\mu\text{m}$ satura antes de retornar para o mar, e as outras duas gotículas sofrem alterações menores do que 1% tanto no raio quanto na concentração.

Portanto, conclui-se que as gotículas geradas pela quebra de ondas tem potencial pra absorver gás da atmosfera e depositá-lo no oceano. Desse modo, a difusão de gás na superfície de gotículas é um processo de pequena escala que deve ser incluído na equação do balanço de gás na interface ar-mar.

Como sugestão de trabalho futuros, para avançar nesse tema de pesquisa, seria interessante: (i) incluir o efeito da difusão de gás na superfície de gotículas no balanço do fluxo de CO_2 na interface do mar. Logo, será possível avaliar com maior precisão o efeito do CO_2 em simulações numéricas do tempo; (ii) considerar uma circulação interna na gotícula, porque segundo Prupparker e Klept (1978), assumir que a gotícula seja uma dissipadora bem misturada é justificável para certos tipos de gases, porém alguns outros

gases possuem uma resistência à difusão no interior da gotícula. Desse modo, com essa circulação, a concentração interna da gotícula seria modificada, alterando a difusão na superfície da mesma; (iv) avaliar o efeito da difusão na superfície das gotículas em laboratório, uma vez que não há nenhum estudo tanto numérico quanto observacional na literatura associado à difusão de gás em gotículas geradas pela quebra de ondas oceânicas.

6 REFERÊNCIAS

ANDREAS, E. L. **Thermal and size evolution of sea spray droplets**. Virgínea, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, CRREL-Report 89-11. p. 37. 1989.

ANDREAS, E. L. Sea spray and the turbulent air sea heat fluxes. **Journal of Geophysical Research**, v. 97, p. 11429-11441, 1992.

ANDREAS, E. L. A review of the sea spray generation function for the open ocean. In: PERRIE, W. (Ed.). **Atmosphere Ocean Interaction**. New York: Wit Press, v. 1, p. 1-46. 2002.

BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentals of heat and mass transfer**. Hoboken: J. Wiley and Sons, 2002.

BONNGARTZ, A., and SCHUHRATH, U.; **Proceedings of Eurotrac Symposium**. Federal Republic of Germany: SPB Academic Publishing. p. 29, 1992.

BOPP, L.; QUÉRÉ, C. L. Ocean carbon cycle. In: QUÉRÉ, C. L.; SALTMAN, E. S. (Ed.). **Surface ocean-lower atmosphere processes**. Washington: American Geophysical Union, 2009. p. 181 - 195.

FRANCO, Neide Bertoldi. **Cálculo numérico**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

FRIEDLANDER, S. Smoke, dust and hazer: Fundamentals of aerosol behavior. **The Smithsonian/NASA Astrophysics Data System**, v.1, p. 333, 1977.

GONÇALVES, Iury Ângelo. **Parametrizações dos Efeitos da Quebra de Ondas Oceânicas e Gotículas na Modelagem Numérica dos Processos de Troca de Co₂, Momentum e Calor na Interface Oceano-Atmosfera**. 2014. Tese (Doutorado em Meteorologia). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

GRIMM, Alice Marlene, **Meteorologia Básica: Notas de aula**. Paraná: UFPR, 1999. Disponível em: <http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/>. Acesso em: 31 out. 2015.

HAYAMI, S.; TOBA, Y. Drop production by bursting air bubbles on the sea surface i: Experiments at still water surface. **Journal of the Oceanographical Society of Japan**, v. 14,n. 2, p. 145-150, 1957.

HOLTHUIJSEN, L. H. **Waves in oceanic and coastal waters**. Cambridge: Cambridge University Press, 387 p. 2007.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC. **Climate Change 2007**. The scientific basis. Contribution of working group I to the Fourth Assessment Report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge: Cambridge University Press. 2007.

INNOCENTINI, V.; GONÇALVES, I. A. The impact of spume droplets and wave stress parameterizations on simulated near-surface maritime wind and temperature. **Journal of Physical Oceanography**, v. 40, n. 6, p. 1373 - 1389, 2010.

LISS, P.S.; MERLIVAT, L. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: BUATMENARD, P. (Ed). **The role of air-sea exchange in geochemical cycling**, Bordeaux: D. Reidel, P. 113-127. 1986.

MARTINS, Antonio Cesar Germano; MUNHOZ, Marcelo. **Método das aproximações sucessivas ou método de iteração linear (MIL)**: Apostila. São Paulo: UNESP, 2005. Disponível em : <http://www2.sorocaba.unesp.br/professor/amartins/aulas/numerico/mil.pdf>. Acesso em 26 ago. 2015.

MASSEL, R. Ocean Surface waves: Their Physics and Prediction. Londres: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1996.

MASSEL, S. R. Mechanisms of aerosol production. In: MYSAK, L. A.; HAMILTON, K. (Ed.). **Ocean waves breaking and marine aerosol fluxes**. New York: Springer, v. 38, p. 216-224. 2007.

MENDONÇA, F. **Aquecimento global e suas manifestações regionais e locais**. **Revista Brasileira de Climatologia**, Paraná, n. 2, pg.71-86. 2007

MILES, J. W. On the generation of surface waves by shear flows. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 22, p. 823-827, 1957.

PHILLIPS, O. M. On the generation of wave by turbulence wind. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 2, p. 426-434, 1957.

PREOBRAZHENSII, L. Y. Estimative of the content of spray drops in the near water layer of the atmosphere. **Fluids Mechanics Soviet Research**, v. 2,n. 2, p. 95-100, 1973.

PRUPPACHER, H. R.; KLETT, J. D. **Microphysics of Cloud and Precipitation**. Londres: D. Reidel Publishing Company, 1978.

RUGGIERO, Marcia A. Gomes; LOPES, Vera Lucia da Rocha. **Cálculo numérico: Aspectos teóricos e computacionais (2. ED)**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 1996.

SILVA, R. W. C., PAULA, B. L. Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural. **Terræ Didactica**, 5(1):42-4, 2009. Disponível em: <http://www.ige.unicamp.br/terraedidactica/>. Acessado em 31 out. 2015.

SHERWOOD, T.K., R. L. PIGFORD, and WILKE, C. R. **Mass transfer**. McGraw-Hill Book Company, 677 pp. 1975.

TAKAHASHI, T.; SUTHERLAND, C. S. C.; SWEENEY, C.; POISSON, A.; METZL, N.; TILBROOK, B.; BATES, N.; WANNINKHOF, R.; FEELY, R. A.; SABINE, C.; OLAFS-

SON, J.; NOJIRI, Y. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. **Deep-Sea Research**, v. 49, n. II, p. 1601-1622, 2002.

TOBA, Y.; KOMORI, S.; SUZUKI, Y.; ZHAO, D. Similarity and dissimilarity in air sea momentum and CO₂ transfer: the nondimensional transfer coefficients in light of the wind-sea Reynolds number. In: W., P. (Ed.). **Atmosphere Ocean Interactions**. Southampton: Wit Press, p. 53-82. 2006.

WANNINKHOF, R. and MCGILLIS, W.R. **A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed**. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 13, 1889-1892. 1999.

WEISS, R. F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. **Mar Chemistry**, (2.ED), 203-215. 1974

WMO. Guide to wave analysis and forecasting. **International Journal of Climatology**, v. 2, 1998.

WOOLF, D.; BOWYER, P.; MONAHAN, E. Discriminating between the film drops and jet drops produced by a simulated whitecap. **Journal of Geophysical Research**, v. 92, p. 5142-5150, 1987.

WOOLF, D. K. Parameterization of gas transfer velocities and sea-state-dependent wave breaking. **Tellus**, v. 57, n. B, p. 87-94, 2005.

ZHAO, D.; TOBA, Y. Dependence of whitecap coverage on wind and wind-wave properties. **Journal Oceanography**, v. 57, p. 603-616, 2001.

ZHAO, D.; TOBA, Y.; SUGIOKA, K.; KOMORI, S. New sea spray generation function for spume droplets. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, p. 1-11, 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA APLICADA
LICENCIATURA EM MATEMÁTICA

ALLAN SCHROEFER GOMES DE CARVALHO

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA DIFUSÃO DO GÁS DIÓXIDO DE
CARBONO NA SUPERFÍCIE DE GOTÍCULAS GERADAS PELA
QUEBRA DE ONDAS OCEÂNICAS

SÃO MATEUS,
2015