ISSN:1984-2295

Revista Brasileira de Geografia Física

Homepage: www.ufpe.br/rbgfe

Conceitos e métodos da transferência de gases na interface água-ar

Roseilson Souza Vale. Autor correspondente. E-mail: roseilsondovale@gmail.com. INPA/UEA/UFOPA
Eliane Gomes Alves, Raoni Aquino Santana, Julio Totta, Rodrigo Souza, Scott Miller

Artigo recebido em 13/11/2015 e aceite em 28/12/2015.

R E S U M O

Estudos relacionados com fluxo de gases na interface água-ar tem recebido a atenção da comunidade científica nas últimas décadas. Os primeiros estudos foram iniciados em túneis de vento e logo depois levados para o campo. Os oceanos foram o primeiro alvo de estudo, devido seu papel fundamental no ciclo global do carbono. No entanto, estudos realizados em águas interiores revelaram que estes ambientes desempenham, também, um papel importante no ciclo regional e global do carbono. O avanço nos estudos levou a um melhor entendimento dos processos que controlam a transferência de gás e das estimativas de fluxo na interface água-ar. Este trabalho reúne, dentro de um contexto histórico, os principais e mais relevantes estudos relacionados à transferência de gases na interface água-ar. Esta revisão aborda princípios fundamentais de transferência gasosa na interface água-ar e avanços na teoria de transferência de gases, modelos e técnicas de medição. Com base nesses estudos, apresentamos os conceitos e processos envolvidos no cálculo da velocidade de transferência gasosa e dos fluxos de gases.

Palavras-chave: fluxo de gases, velocidade de transferência e interface água-ar.

Concepts and methods of gas transfer in air-water interface

A B S T R A C T

Studies related to gas fluxes at the water-air interface have been examined by the scientific community during the last decades. Firstly, studies were initiated in wind tunnels and, then, were carried out in the field. The oceans were the first place of study, due to its fundamental role on the global carbon cycle. However, investigations carried out in the continental waters have shown that these environments also have an important role on regional and global carbon cycles. Advances in this topic of research led to a better understanding of the processes that control the gas transfer, which improved the estimates of fluxes at the interface water-air. In a historic context, this study brings together the main and the most important studies related to gas transfer in the interface water-air. Based on these studies, we attempt to show, clearly, the concepts and processes involved in the calculation of the transfer velocity and gas fluxes. This review discusses the fundamental principles of gas transfer at the interface water-air and the advances in the theory of gas transfer, models and techniques of measurements.

Keywords: gas fluxes, transfer velocity and air-water interface.

Introdução

Os primeiros estudos realizados sobre transferência de gases na interface água-ar foram realizados em laboratórios de túneis de vento para tentar simular as condições do ambiente real (Liss, 1973, Broecker *et al*., 1978; Liss e Slater, 1974; Deacon, 1977; Merlivat, 1980). A partir destes estudos, foram desenvolvidas algumas técnicas para medição de transferência de gases em ambientes aquáticos, sendo o principal alvo, os oceanos, depois lagos, reservatórios e rios.

A transferência de gases através da interface água-ar desempenha um papel importante nos processos geofísicos e na engenharia ambiental. As áreas mais problemáticas variam do ciclo geoquímico natural dos materiais, a problemas com a qualidade da água em rios, lagos e águas costeiras e aplicações em instalações industriais (Herlina, 2005). Estas trocas são responsáveis pelo sequestro de dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera para os oceanos, tornando-os um grande sorvedouro de CO_2 e, consequentemente, agentes influenciadores na regulação do clima e atuam como fonte de núcleo de condensação de nuvens através do fluxo oceano-atmosfera de dimetil sulfureto (Wanninkhof *et al*., 2009).

Assim como os oceanos, os lagos naturais e de reservatórios são considerados fontes significantes

de CO_2 e CH_4 para a atmosfera (Cole *et al*., 1994; Richey *et al*., 2002, Rasera *et al*., 2013). Na Amazônia, o efluxo de CO_2 proveniente de águas interiores (0,5 Pg C ano^{-1}) é comparável a taxa de carbono armazenado nas árvores da floresta amazônica (Phillips *et al*., 1998), e muito maior do que o carbono exportado pela Amazônia para os oceanos (0,5 Gt C ano^{-1}) (Richey *et al*., 2002).

Neste contexto, este estudo aborda uma revisão histórica sobre os primeiros e mais relevantes trabalhos sobre a troca gasosa na interface água-atmosfera, baseado em Liss (1973), Liss e Slater (1974), Broecker *et al*. (1978), Deacon (1977), Merlivat (1980), no capítulo escrito por Liss (1983) para a '*Gas transfer: Experiments and geochemical implications*', Liss e Merlivat (1986), MacIntyre, Wanninkhof e Chanton (1995), Jähne e Haubecker (1998), Banerjee e MacIntyre (2004).

Assim, o objetivo deste estudo é proporcionar ao leitor, que trabalha ou pretende trabalhar com fluxos de gases nesta interface, conceitos e processos físicos que fundamentam esta transferência. Além disso, proporcionar uma melhor compreensão do papel da velocidade de transferência de gases (k) e sua relação com o vento e se a transferência é molecular ou turbulenta. Essa fundamentação ajudará no estudo da transferência de gases na interface água-ar, independente do método ou técnica utilizado.

Iniciamos este estudo descrevendo os principais processos físicos envolvidos na transferência gasosa, seguido pelas técnicas de medição que podem ser diretas ou indiretas e finalizamos com os principais modelos usados em estudos relacionados à transferência de gases na interface e na determinação da velocidade de transferência.

Processos físicos da transferência

Os principais estudos em túneis de vento sobre transferência por processos físicos têm sido realizados para gases que possuem a troca controlada pela fase líquida ($r_l >> r_g$), e os resultados podem ser classificados como efeitos do vento, ondas, bolhas e transferência de calor.

Vento

O vento é a forçante principal da camada limite aquosa que controla a troca gasosa. Apesar das diferenças entre as características dos túneis de vento utilizados, os resultados em geral apresentam boa concordância quantitativa, e mostram um claro aumento na velocidade de transferência com a velocidade do vento. No entanto, estudos mais detalhados revelam algumas diferenças. Por exemplo, Kanwisher (1963) encontrou um aumento na velocidade de transferência proporcional ao quadrado da velocidade do vento, enquanto Broecker *et al*. (1978) uma tendência aproximadamente linear para uma velocidade, pelo menos acima de 2-3 m s^{-1}.

Os estudos de Broecker *et al*. (1978) e Kanwisher (1963), bem como a maioria dos outros estudos realizados em laboratórios, foram realizados em túneis de vento. Jähne *et al*. (1979) mostram resultados bi-lineares de um túnel circular com um aumento muito gradual na velocidade de transferência para velocidades do vento acima de 8 m s^{-1}, e um aumento muito mais rápido para valores acima de 8 m s^{-1}. Isso ocorre devido um salto por um fator de 5 na velocidade de transferência próxima a 8 m s^{-1}, concomitante com um aumento similar na velocidade de fricção. Os padrões de onda exibem uma transição abrupta similar, de quase calmas, para abaixo de 8 m s^{-1}, para ondas irregulares de amplitude de vários centímetros, para valores acima desta velocidade. Os autores sugerem que a descontinuidade pode ser causada pela instabilidade de Kelvin-Helmholtz, que se manifesta na forma de ondas na superfície da água devido à diferença de velocidade através da interface entre a água e o ar sobrejacente.

As relações mais comuns usadas entre troca gasosa e velocidade do vento para estudos em campo são de Deacon (1977, 1981), Liss e Merlivat (1986), Wanninkhof (1992), Cole e Caraco (1998) e Wanninkhof e McGillis (1999), os quais serão abordados com mais detalhes adiante.

Ondas

O surgimento de ondas na superfície da água parece ser responsável pelo rápido aumento na velocidade de transferência de gases na interface água-ar (Kanwisher, 1963; Brocker *et al*., 1978; Jähne *et al*., 1979; Jähne *et al*., 1987, Jähne e Haubecker, 1998). Provavelmente, a ideia do aumento da transferência de gases coincide com o surgimento de ondas capilares por causa do aumento da área para troca gasosa devido à superfície ondulada.

Uma superfície coberta com ondulações *Crapper* íngremes pode aumentar a transferência gasosa em 3,5 vezes o valor de superfícies planas (MacIntyre, 1971). No entanto, Hasse e Liss (1980) argumentam que ondas capilares podem aumentar a área no máximo 50%, o que é insignificante quantitativamente. Seguindo esse pensamento, pode-se argumentar que ondas capilares podem não ser a causa do aumento observado na troca gasosa, mas pode atuar como

indicador de uma mudança na natureza do processo de transferência de gases na água próximo a interface, o que pode ou não, ter a mesma origem que as ondulações (Liss, 1983).

Merlivat e Memery (1983) atribuíram o aumento da velocidade de troca a velocidades de ventos variando de 10 a 14 $m.s^{-1}$ pelo aumento de transporte gasoso via bolhas causadas pela quebra de ondas. No entanto, ondas podem também contribuir para a produção de turbulência pela geração de vorticidade (MacIntyre *et al*., 1995). A taxa de troca gasosa sem vento em experimentos realizados em tanques revela um aumento devido à presença de ondas (Kanwisher, 1963).

De acordo com Jähne *et al*. (1987), os experimentos e as considerações teóricas mostram claramente a influência significante de ondas na transferência de massa através da camada superficial aquosa. A presença de ondas na superfície da água tem basicamente dois efeitos: a) as condições limites hidrodinâmicas mudam de tal maneira que ocorre divergência e convergência locais na superfície. Este efeito é indicado pela diminuição no expoente *n* do número de Schmidt de aproximadamente 2/3 para 1/2. b) um ciclo de energia adicional é iniciado. A energia adquirida pelas ondas através da ação do vento é finalmente transferida para a turbulência próxima à superfície.

Bolhas

A principal forma de geração de bolhas em ambientes aquáticos ocorre pela quebra das ondas. As quebras das ondas, tornam-se mais frequentes quando a velocidade do vento aumenta, misturando grandes quantidades de ar dentro da água. A turbulência dispersa esse ar dentro de bolhas. Essas bolhas então sobem em direção a superfície a uma taxa que depende do seu tamanho. Os gases nas bolhas se equilibrarão com a água através da qual estão passando. Devido à pressão hidrostática, a sua pressão e, portanto a sua tensão gasosa, será aumentada de 0,1 atm a cada metro de profundidade. A atmosfera pode ser considerada como um reservatório infinito, em relação aos gases dissolvidos em qualquer superfície de água com a qual ela esteja trocando. Isso significa que sua composição não é alterada por pequenas quantidades de gases entrando e saindo da atmosfera. De maneira análoga, a água também pode ser considerada um reservatório infinito durante o tempo de vida de uma bolha, ou seja, sua pressão não será afetada por pequenas quantidades de gases entrando na solução da bolha. As quantidades relativas de diferentes gases que serão transportados por uma bolha serão diretamente proporcionais as suas diferenças na pressão parcial do ar ou da água (Kanwisher, 1963).

Broecker (1980) investigou os efeitos de bolhas de O_2 e CO_2 sobre a troca gasosa entre a atmosfera e o oceano. Nesse estudo, a velocidade de transferência foi medida em função da velocidade do vento, para o O_2 e CO_2. Para velocidade acima de 2 $m.s^{-1}$, ondas capilares começam a surgir na superfície da água, a velocidade de transferência para ambos os gases aumentam linearmente, acima de 8 $m.s^{-1}$ para o O_2 e 14 $m.s^{-1}$ para o CO_2, quando uma mudança abrupta na inclinação da curva do gráfico ocorre. Essa mudança na inclinação é atribuída à produção de bolhas pela quebra de ondas. Os resultados claramente indicam a importância potencial de bolhas como um trocador de gases. Os efeitos de bolhas são mais pronunciados e ocorrem a uma velocidade de vento mais baixa para O_2 do que para o CO_2, e isso se deve a relativa insolubilidade do oxigênio (H ~30) comparado com o dióxido de carbono (H ~1).

Transferência de calor

No estudo de troca de CO_2 realizado em túnel de vento por Hoover e Berkhire (1969), notou-se que, se a temperatura da água no túnel estivesse abaixo da temperatura de ponto de orvalho do ar, a transferência gasosa seria fortemente inibida. Essa descoberta levou Quinn e Otto (1971) a sugerir a ocorrência do tamponamento da evaporação normal forçada por movimentos convectivos pela condensação dentro da superfície, conduzindo a um aumento da estabilidade térmica da água próximo a superfície.

Os resultados encontrados por Liss *et al*. (1981) levam a duas conclusões no contexto ambiental: a) o movimento convectivo na superfície próximo a água, forçado pelo resfriamento evaporativo, é irrelevante (exceto possivelmente sob condições muito calmas), e deve ser dominado pela turbulência gerada mecanicamente (vento). Mesmo nas mais baixas velocidades de vento usadas no túnel, nenhum efeito na evaporação de O_2 foi observado; b) a redução na velocidade de transferência sob condições de condensação pode ser de alguma importância ambiental. Isto é, embora a evaporação deva dominar sob a condensação para os oceanos como um todo, em alguma área particular o contrário pode acontecer.

Uma alternativa sugere que a troca gasosa é controlada pela dissipação de energia na superfície, mais do que a tensão ou velocidade de fricção (u_*). A implicação prática desta alternativa é que as escalas de dissipação (aproximadamente com o vento elevado ao cubo) dão suporte para dependências fortemente não lineares de *k* em u_{10}

(velocidade do vento corrigida para 10 m de altura) (Wanninkhof *et al*., 2009).

Técnicas de medição

As medições da velocidade de transferência de gases e de fluxos, principalmente para o CO_2, podem ser realizadas de três formas: fluxo direto, balanço de massa e técnicas *proxy*.

Fluxo Direto

Covariância de vórtices turbulentos

A técnica de covariância ou correlação de vórtices turbulentos é considerada uma das mais eficientes para determinar o fluxo, porque ela não depende de considerações sobre as propriedades do gás ou aproximações em relação à estrutura turbulenta da camada limite atmosférica. O fluxo vertical de um escalar de interesse pode ser estimado pelo cálculo da covariância entre a componente da flutuação da velocidade vertical e a concentração do escalar flutuante, medidos simultaneamente em uma determinada altura sobre a interface água-ar. Para esse método, a homogeneidade horizontal é assumida e a decomposição de Reynolds é aplicada. Então, temos o fluxo,

$$F = \overline{w'c'} \quad (1)$$

Para aplicar a método da covariância de vórtices turbulentos, se faz necessário o uso de instrumentos de resposta rápida para capturar a alta frequência das flutuações das concentrações dos gases e a velocidade turbulenta. O uso deste método apresenta alguns desafios quanto às medidas do lado do ar, devido à contaminação do fluxo induzido pelo movimento da plataforma de coleta de dados, incertezas da concentração dos gases devido a mudanças na densidade do ar causado por variações da temperatura e vapor d'água, conhecido como efeito Webb (Webb *et al*., 1980).

A técnica da covariância de vórtices turbulentos apresenta inúmeras vantagens, no entanto, o processamento dos dados brutos mostra que o controle dos dados é necessário para garantir sua qualidade (Foken e Wichura, 1996). Esses controles são relativamente simples desde que todas as funções envolvidas de turbulência sejam válidas e possam ser verificadas em todos os passos pós-processamento (Mann e Lenschow, 1994).

Embora este método seja utilizado há muito tempo sobre plataformas fixas sobre diferentes tipos de solo e relevo, apenas nas duas últimas décadas este tem sido empregado para medição de fluxos turbulentos, principalmente CO_2, CH_4, O_2 e DMS, sobre os oceanos (McGillis *et al*., 2001, Miller *et al*., 2009), lagos (MacIntyre *et al*., 2009, 2010; Polsenaere *et al*., 2013) e rios (Guérin *et al*., 2007, Rasera *et al*., 2013).

Acumulação de vórtices

É um método alternativo da covariância de vórtices turbulentos. A acumulação de vórtices turbulentos foi desenvolvida para gases cuja medição da concentração no ar não pode ser realizada na frequência necessária para medidas de covariância (altas frequências, 10 Hz). O método foi desenvolvido e empregado para estimar o fluxo gasoso separando as medições da concentração do gás ascendentes e descendentes. É expresso matematicamente como

$$F = b\chi\sigma_l(C_a - C_d) \quad (2)$$

Em que σ_l é o desvio padrão da velocidade vertical, C_a e C_d a concentração do gás ascendente e descendente, respectivamente, e $b\chi$ o coeficiente que depende do limite e da característica da escala de comprimento da turbulência (Zemmelink *et al*., 2002 e 2004).

Esse método é atraente, devido não ser necessário uma alta taxa de amostragem para as concentrações do gás (o que não é possível no método da covariância) e é possível retirar a umidade da corrente de ar antes da amostragem do gás, eliminando a necessidade de correções das variações da densidade causada pelo vapor d'água e temperatura (Webb *et al*., 1980).

Câmara flutuante

Dos métodos diretos de medida de fluxo, a câmara flutuante é o mais usado devido seu baixo custo, simplicidade e mobilidade que permite realizar várias amostragens em pontos distintos, levando a uma maior cobertura espacial. Toda metodologia, aqui abordada sobre a câmara flutuante, segue o estudo de Frankignoulle (1988). A metodologia consiste em colocar a câmara flutuante sobre a superfície da água e medir a variação do nível de concentração do gás de interesse dentro da câmara. A pressão parcial do gás contida no ar é medida com um analisador de gás por infravermelho conectado a câmara por uma bomba. O analisador de gás por infravermelho deve ser calibrado de acordo com o gás estudado e especificações técnicas.

O experimento pode ser dividido em dois passos: a) antes da medição do fluxo, a câmara deve ser mantida alguns minutos (até a leitura do analisador de gás estabilizar) acima da superfície da água para limpar todo o sistema com ar fresco da superfície e determinar a pressão parcial do gás; b) a câmara é então colocada na superfície da água e o aumento inicial ou diminuição linear da

concentração do gás atmosférico na câmara nos dá a direção e magnitude do fluxo. O experimento é parado quando a mudança torna-se não linear. Uma medição de fluxo precisa cerca de 15 minutos, dependendo dos parâmetros dos fluxos.
O fluxo através da superfície d'água é calculado pela equação,

$$F = (\delta P_{gás}/\delta t)(V/RTS) \quad (3)$$

Em que F é o fluxo (mol.m^{-2}.s^{-1}), $\delta P_{gás}/\delta t$ a inclinação (ppm.s^{-1}) da variação inicial da pressão parcial do gás na câmara calculado de acordo com calibração do analisador de gás por infravermelho, V é o volume (m^3) do sistema experimental (câmara), R a constante dos gases (atm.m^{-3}.mol^{-1}.K^{-1}), T a temperatura do ar (K) e S a área da superfície da água na câmara (m^2). A estabilidade do analisador por infravermelho tem sido verificada na ausência de qualquer fluxo, e o limite da detecção do fluxo para o CO_2 é < 10^{-8} mol.CO_2.m^{-2}.s^{-1}.

Alguns erros nas medições são difíceis de serem identificados, porque eles estão relacionados a muitos fatores que não são fáceis de quantificar. O fluxo da câmara substancialmente altera o regime de turbulência tanto na água quanto no ar, tanto quanto as interações que ocorrem entre eles e existe uma grande dificuldade em entender tais estruturas no mar sob qualquer outra condição que não a de condições calmas (Liss, 1983).

Fluxo Gradiente

O fluxo do gás através da camada limite é diretamente proporcional ao gradiente de concentração que existe dentro da camada. O fluxo de massa através da camada limite de massa aquosa e de ar na interface água-ar são equivalentes em condições de equilíbrio, apesar disso o gradiente pode ser controlado em cada lado dependendo da solubilidade e da taxa de transferência do gás (Liss, 1973; Liss e Slater, 1974). O que implica que o fluxo da superfície água-ar deve estar em equilíbrio com o fluxo através da camada superficial atmosférica sob condições de homogeneidade (Panofsky e Dutton, 1984).

Segundo Zappa *et al*. (2003) a técnica do fluxo gradiente usa perfis verticais da concentração média do CO_2, $\bar{c}$, na camada superficial atmosférica para estimar o fluxo de CO_2 através da interface água-ar. Nesta técnica, o fluxo é obtido multiplicando o gradiente vertical médio de CO_2 na camada superficial atmosférica pela difusividade de vórtice turbulento, K_c, então temos

$$F = K_c \frac{\partial \bar{c}}{\partial_z} \quad (4)$$

Em que z é altura acima da superfície média da água. A difusividade de vórtice significa a eficiência do transporte através da camada superficial atmosférica, que possui espessura da ordem de 1-10 m. Relações empíricas sobre o continente e os oceanos indica que existe uma similaridade entre os gradientes de quantidades escalares tais como temperatura, umidade especifica e escalares traços como CO_2. Isso significa que a difusividade de vórtices para essas quantidades comportam-se similarmente, e que a difusividade de vórtice para o CO_2, K_c, pode ser estimada a partir da difusividade de outros escalares que são medidos dentro da camada superficial atmosférica. O K_c para o CO_2 é dependente da estabilidade e da altura (z) dentro da camada superficial atmosférica e da velocidade do vento, resultando em um perfil semi-logarítmico de $\bar{c}$ quando utilizada a equação (4). O fluxo de CO_2 é determinado pelo gradiente de concentração semi-logarítmico de acordo com a equação (4).

A técnica é mais eficiente quando o vento é moderado e a estratificação dentro da camada superficial atmosférica é mínima. E existe maior incerteza em regimes de ventos fracos onde a difusividade de vórtices não é bem compreendida. As fontes e sumidouros dentro da camada superficial atmosférica violam a base em que a relação fluxo de perfil foi construída e ainda não tem sido testada de forma confiável. Interações de outros gases traços e contaminantes oceânicos podem levar a vieses induzidos pelo tubo que causam erros nas estimativas de fluxos (Fairall *et al*., 2000).

Balanço de Massa

A técnica do balanço de massa baseia-se em medir a taxa de mudança de concentração devido à transferência gasosa na interface água-ar, para condições de equilíbrio após uma perturbação dos gases na água. O princípio básico desta técnica pode ser obtido na equação (5) e, reconhecendo que no caso onde o volume de água exposto à atmosfera é constante, F é igual à mudança na massa do gás, M, dividido pela superfície da área, A,

$$F = \left(\frac{\partial M}{\partial t}\right) A^{-1} \quad (5)$$

Assim, F pode ser determinado e k pode ser estimado se a diferença de concentração na interface água-ar e a massa que diminuem com o

tempo for conhecida e bem caracterizada. Vários diferentes métodos de perturbação de concentração podem ser utilizados (Wanninkhof *et al*., 2009).

Decaimento radioativo

O método por decaimento radioativo, usando os elementos químicos Rádio (^{226}Ra) e o isótopo Radônio (^{222}Rn), foi inicialmente realizado para estudos sobre o oceano por Broecker (1965) e Broecker e Peng (1974). O ^{222}Rn é o isótopo mais estável e também o mais abundante e é produto da desintegração do ^{226}Ra. Nos oceanos, longe da interface água-ar ou água-sedimento, o isótopo ^{226}Ra (meia vida de 1622 anos) e o ^{222}Rn (meia vida de 3,8 dias) são encontrados em equilíbrio radioativo. No entanto, uma vez que o Rn ocorre como um gás e a água do mar é supersaturada em relação à atividade do ^{222}Rn encontrado na atmosfera, este isótopo tenderá a ser perdido ao cruzar a interface oceano-atmosfera. Nas profundidades mais rasas existe uma deficiência de ^{222}Rn relativo à sua aparente atividade de ^{226}Ra, o radônio perdido escapa para a atmosfera através da superfície do mar (Liss, 1983).

Segundo Wanninkhof *et al*. (2009), na ausência de transferência gasosa o ^{222}Rn estará em equilíbrio com o ^{226}Ra, em termos de atividade, o que é observado abaixo da camada de mistura superfície da água. Dentro da camada de mistura da água, uma pequena fração de ^{222}Rn escapará devido à transferência gasosa tal que a magnitude do desequilíbrio de ^{222}Rn e do ^{226}Ra na camada de mistura é diretamente proporcional à taxa de transferência gasosa. As equações para determinar a velocidade de transferência são exibidas abaixo,

$$F_{222Rn} = k(222Rn_l - \alpha 222Rn_a) \approx k(222Rn_l) \quad (6)$$

Em que o primeiro termo do lado esquerdo representa o fluxo de Radônio através da interface e os termos $222\mathrm{Rn_l}$ e $222\mathrm{Rn_a}$ representam o radônio na água e no ar, respectivamente. A concentração de ^{222}Rn no ar é considerada zero. Se o sistema está em estado de equilíbrio (condições de homogeneidade e estacionariedade na camada de mistura da água), a perda devido o decaimento radioativo deve ser igual ao fluxo,

$$F_{222Rn} = \lambda I \quad (7)$$

Em que λ é o decaimento constante ($2{,}1.10^{-6}$ s^{-1} ou 0,18 dia^{-1}) e I é o déficit de ^{222}Rn relativo ao ^{226}Ra na camada de mistura (em termos da atividade, A) de forma que,

$$k = \lambda I / A_{222Rnl} \quad (8)$$

O tempo de resposta do método será diretamente proporcional a meia vida do ^{222}Rn de quatro dias.

Injeção de traços

Várias das deficiências do método de traços naturais, tal como o cálculo para processos biológicos, podem ser atenuados pela injeção intencional de um gás traço na água. Wanninkhof *et al*. (1985 e 1987) realizaram os primeiros trabalhos usando a injeção de hexafluoreto de enxofre (SF_6) em lagos de água doce e salina para a determinação da velocidade de troca gasosa. O SF_6 é escolhido por ser um gás quimicamente inerte, presente na água em baixos níveis de concentração e com relativa facilidade de análise (Upstill-Goddard *et al*., 1991; Wanninkhof e Bliven, 1991).

Descreveremos a metodologia da injeção de SF_6 em lagos usada nos estudos de Wanninkhof *et al*. (1987). O fluxo para o SF_6 é calculado com a equação (5). Se o SF_6 é confinado a uma camada de mistura de profundidade média h, o fluxo é definido como,

$$F = -(dC/dt)h. \quad (9)$$

Em que C é concentração média na camada de mistura. A partir da equação (9) temos

$$k = -\frac{(dC/dt)h}{(C_l - C_o)} \quad (10)$$

Em que C_w é a concentração de SF_6 poucos centímetros abaixo da superfície d'água e C_o é a concentração na água em equilíbrio com a concentração de SF_6 no ar. Uma vez que a diferença entre C e C_l é em média 10% e varia aleatoriamente, ajustamos $C_l = C$. Espera-se que a diferença entre C_l e C seja máxima na amostragem quando ocorre estratificação temporal na superfície. Visto que muito da troca gasosa ocorre nos ventos de velocidade mais altos quando o lago está bem misturado, o ajuste de $C_l = C$ parece ser apropriado.

Integrando a equação (10) entre t_i e t_f, obtemos,

$$k = \frac{h}{\Delta t} ln\left(\frac{C_i - C_o}{C_f - C_o}\right) \quad (11)$$

Em que C_i e C_f são as concentrações médias na camada de mistura nos respectivos tempos, e $\Delta t = t_f - t_i$.

Uma vez que a concentração na água é muito maior do que C_o, podemos desprezar o último termo na equação (11). Assim, o coeficiente de troca para nossa aplicação é,

$$k = \frac{h}{\Delta t} ln \frac{C_i}{C_f} \quad (12)$$

A fim de determinar o decaimento da concentração no lago de SF_6 com o tempo, uma concentração média total do lago para cada dia de amostragem deve ser calculada levando em conta a variação na concentração com a profundidade. Perdas além do SF_6 na interface água-ar devem também ser corrigidas. Para Jähne *et al*. (1989), o SF_6 pode resolver o problema do fechamento do balanço de massa, embora o procedimento apresente a desvantagem de consumir muito tempo.

Proxy

Método dissipativo inercial

As mudanças associadas com o método de covariância para estimativa dos fluxos no mar levaram ao uso do método dissipativo inercial na camada limite atmosférica (Fairall e Larsen, 1986). Para se calcular o fluxo do gás de interesse por este método, considera-se que a geração e a dissipação das flutuações turbulentas da concentração do gás estejam em balanço. Esse método é baseado na TSMO para a parte da alta frequência da variância ou da flutuação da concentração do espectro. Os balanços de turbulência para as variâncias são usados para resolver os parâmetros de escala da turbulência, e, portanto, os fluxos de superfície.

O balanço da variância da concentração na camada limite atmosférica pode ser dado por,

$$-\overline{C'w'}\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \overline{C'^2 w}}{\partial z}\right) = \varepsilon_c \quad (13)$$

O primeiro termo é a taxa de produção das flutuações da concentração que surgem da ação do fluxo turbulento ($C'w'$) no gradiente de concentração $\partial C/\partial z$. O termo do meio é a divergência das flutuações, ou termo de transporte, e é geralmente explicado por correções baseadas nas relações de similaridade entre os fluxos e os gradientes dos escalares (Wanninkhof *et al*., 2009). O último termo, a taxa de dissipação de energia cinética turbulenta, ε_c, é a taxa de destruição dessas flutuações devido à difusividade molecular e acredita-se que, aproximadamente, o termo de dissipação se equilibre com o termo de produção (Edson e Fairall, 1998). A taxa de dissipação de energia cinética turbulenta, ε_c, é então relacionada com a média do quadrado do gradiente da concentração. A ideia de separação das grandes escalas de produção das pequenas escalas de dissipação leva a uma região de alta frequência da variância do espectro do gás é proporcional à frequência elevada a -5/3, conhecido como subdomínio inercial da lei de Kolmogorov.

No método dissipativo inercial, o fluxo *F* necessita do espectro de variância da concentração do gás e da TSMO para obter c_*, e a velocidade de fricção u_*,

$$F = c_* u_{a*} \quad (14)$$

Das equações de geração até a dissipação e conhecendo a dependência do gradiente geral da concentração, a velocidade de transferência de gases pode ser determinada. Para saber mais detalhes do formalismo matemático das equações envolvidas neste método consulte Fairall e Larsen (1986) e Edson e Fairall (1998).

Fluxo controlado

Estudos pioneiros usando o método do fluxo controlado foram realizados por Jähne *et al*. (1989), Haubecker *et al*. (1995) e Haubecker (1996) na determinação da velocidade de troca de gases na interface oceano-atmosfera com alta resolução espacial e temporal. A ideia básica deste método é aplicar um fluxo controlado e conhecido de um traço através da interface, forçando o estabelecimento de uma diferença de concentração. A velocidade de transferência local pode ser determinada pela simples medida da diferença de concentração através da camada limite aquosa com uma constante do tempo (t) para o transporte através da camada limite,

$$t = {}^{z}/_{k} \quad (15)$$

Em que *z* é a espessura da camada limite, *k* a velocidade de troca gasosa e *t* a constante do tempo dado em segundos.

De acordo com Jähne e Haubecker (1998) o calor é um traço ideal para o método do fluxo controlado. Primeiro porque a temperatura na superfície da água pode ser medida com alta resolução espacial e temporal usando termografia infravermelha. Segundo, um fluxo conhecido e controlado pode ser aplicado pelo uso da radiação infravermelha. A radiação infravermelha penetra na camada limite do lado do ar sem atenuação significante, encurtando a alta resistência do lado do ar para a transferência do calor, e é então absorvida nos primeiros micrômetros na superfície da água. Portanto, o método mede diretamente a velocidade de transferência de calor no lado da água.

Um exemplo deste método é usar uma câmera infravermelha sensível para capturar uma

série temporal de imagens de pequenos pontos (*spots*) aquecidos na superfície da água. A fim de determinar a frequência renovada *f*, usamos o modelo de renovação de superfície para ajustar à superfície média da curva de decaimento da temperatura observada (Haubecker *et al*., 1995). A velocidade de transferência de calor pode ser calculada a partir da equação (15) como,

$$k_H = \sqrt{D_H f} \quad (16)$$

Em que D_H é a condutividade térmica da água. Assim, a velocidade de transferência do gás pode ser estimada como,

$$k_G = k_H \left(\frac{Sc}{Pr}\right)^{-n} \quad (17)$$

Em que *Sc* é o número de Schmidt do gás de interesse e Pr é o número de Prandtl definido como $Pr = \nu / D_H$, o expoente *n* varia entre a faixa de 1/2 e 2/3 dependendo da rugosidade da superfície da água.

A desvantagem deste método é que a velocidade de transferência do gás deve ser extrapolada a partir da velocidade de transferência do calor. Devido a grande diferença entre o número de Schmidt do calor e do CO_2 (600), gera dúvida se a extrapolação para números tão altos de Schmidt é válida. Problemas experimentais surgem do fato de que somente a temperatura da superfície *Ts* é diretamente acessível e não a diferença de temperatura ΔT através da camada limite aquosa. Implementações práticas usam métodos ativos e passivos diferentes para estimar a diferença de temperatura ou a constante do tempo da transferência de calor (Jähne e Haubecker, 1998).

Modelos conceituais

Os modelos servem para três propósitos básicos: a) melhorar o entendimento da física dos processos de transferência; b) permitir medições de *k* usando um gás para ser convertido em valores equivalentes para outro gás de interesse e c) realizar previsões do valor de *k* a partir de outros parâmetros conhecidos, como o vento (Liss e Merlivat, 1986). Os modelos conceituais podem ser classificados em: modelo filme, modelo de renovação de superfície e modelo de camada limite.

Modelo Filme

No modelo filme desenvolvido por Liss e Slater (1974), a transferência gasosa ocorre através de um fino filme inerte de fluido laminar adjacente a interface água-ar, e sua espessura pode ser denotada por *z* e a velocidade de transferência gasosa obedece a Lei de Fick (Equação 18), ou seja, o processo é dominado por difusão molecular. Para uma determinada condição, a espessura do filme é invariante no espaço e no tempo. Embora, tal uniformidade é improvável de ser realizada, exceto possivelmente sob condições de calmarias, o modelo tem sido usado (Liss e Merlivat, 1986). Além do modelo de Liss e Slater (1974), detalhes sobre o modelo de filme pode ser encontrado em Whitman (1923).

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (18)$$

A forma mais comum da equação (18) para estudos de troca gasosa é:

$$F = k\Delta C = k(C_l - C_g) \quad (19)$$

Renovação de superfície

Os modelos de renovação de superfície foram primeiro introduzidos por Higbie (1935) e Danckwerts (1951). Esse modelo é baseado no conceito de que os vórtices turbulentos trazem o fluido do '*bulk'* (parte do perfil vertical que está mais distante da interface água-ar) para a superfície periodicamente e a frequência de renovação, *f*, determina a taxa de troca gasosa ao invés da espessura da camada difusiva. Os eventos de renovação são assumidos para ocorrer aleatoriamente com uma frequência e intensidade que estão relacionadas às propriedades da turbulência no *bulk* ou com o grau de quebra de ondas (Donelan e Wanninkhof, 2002). A velocidade de transferência gasosa pode ser modelada de acordo com a equação 16.

O modelo representado pela equação (16) conduz a um perfil exponencial da concentração na subcamada difusiva que deve ser compensado com o perfil logarítmico bem estabelecido na camada totalmente turbulenta longe da superfície (Kraus e Businger, 1994). Para os modelos de renovação de superfície e filme, a velocidade de transferência é proporcional à difusividade molecular (*D*) com uma potência de 1 e 1/2, respectivamente. Esses modelos são de difícil aplicação no campo ou laboratório, uma vez que a espessura do filme não pode ser medida diretamente e as taxas de renovação de superfície são muito difíceis de quantificar (Liss, 1983). De acordo com Jähne *et al*. (1987) *k* deve ser proporcional a D^n, onde *n* varia entre 1/2 e 2/3, dependendo da rugosidade da superfície livre e da hidrodinâmica próximo a superfície. Os modelos

de renovação de superfície são usados principalmente com a técnica de medição do fluxo controlado (Jähne *et al*., 1989).

Muito esforço tem sido feito para parametrizar o intervalo de tempo entre a renovação da superfície através das propriedades de vórtices aleatórios próximos a superfície. Entre eles, Banerjee e MacIntyre (2004) destacam o modelo de grande vórtice de Fortescue e Pearson (1967) e o modelo de pequeno vórtice criado por Banerjee *et al*. (1968). O modelo de grande vórtice sugere que,

$$\tau \sim l/u \tag{20}$$

Em que l é a escala de comprimento integral turbulenta e u é a velocidade de escala integral. Por outro lado, o modelo de pequeno vórtice revela que,

$$\tau \sim (\nu/\varepsilon)^{1/2} \tag{21}$$

Em que ε é a taxa de dissipação de energia turbulenta próxima à interface e ν a viscosidade cinemática. Ou seja, a escala de tempo de renovação é determinada pela escala de tempo de Kolmogorov.

Substituindo as escalas de tempo de renovação das equações (20) e (21) no modelo de renovação (16), podemos escrever uma equação para *k*,

$$kSc^{1/2} = uRe_t^{-1/2} \tag{22}$$

$$kSc^{1/2} = uRe_t^{-1/4} \tag{23}$$

Em que *Sc* é o número de Schmidt e $Re_t = ul/\nu$ é o número de Reynolds turbulento. A equação (22) representa o modelo de grandes vórtices e a equação (23) o modelo de pequenos vórtices. Aqui ε pode ser medido diretamente ou calculado com u^3/l, seguindo o conceito de cascata de energia turbulenta.

Camada Limite

Modelos de camada limite compõem um dos métodos de medição indireta para o cálculo do fluxo e da velocidade de troca gasosa. Esses modelos consistem, basicamente, em medir o gradiente de concentração do gás e utilizar equações empíricas para calcular o valor de *k* através da velocidade do vento. O primeiro modelo de camada limite foi desenvolvido por Deacon (1977 e 1981). A partir de Deacon, os modelos mais citados na literatura de transferência gasosa são: Liss e Merlivat (1986), Wanninkhof (1992), Cole e Caraco (1998) e Wanninkhof e McGillis (1999).

A principal característica do modelo de Deacon (1977 e 1981) foi usar a velocidade de fricção na água ao invés do ar. O modelo assume que a superfície é lisa e que a tensão permanece atravessando a interface a fim de converter o perfil da velocidade no ar para o perfil equivalente na água. A relação desenvolvida por Deacon é,

$$k = 0{,}082\, Sc^{-2/3}(\rho_a/\rho_l)^{1/2} u* \tag{24}$$

Em que ρ_a e ρ_l são a densidade do ar e da água, respectivamente.

O modelo de Liss e Merlivat (1986) é baseado nos resultados do experimento realizado por Wanninkhof *et al*. (1985). As relações encontradas por Liss e Merlivat (1986) consistem em um modelo tri-linear para transferência gasosa com velocidades do vento < 3,6 m.s^{-1} (25), onde começam as ondas capilares, velocidades entre 3,6 m s^{-1} e 13 m s^{-1} (26) e velocidades do vento > 13 m s^{-1} (27), quando quebra de ondas e entranhamento de bolhas aumentam a transferência gasosa.

$$k = 0{,}17\, u \tag{25}$$

$$k = 2{,}85\, u - 9{,}65 \tag{26}$$

$$k = 5{,}9\, u - 49{,}3 \tag{27}$$

Em que *k* está em cm.h^{-1} e *u* está convertido para altura de 10 m (u_{10}).

O modelo mais utilizado de transferência gasosa baseado na velocidade do vento é a relação quadrática encontrada por Wanninkhof (1992). Esta relação quadrática de Wanninkhof (1992) está de acordo com a teoria e sugere que a velocidade de transferência de gases e u_{10}^2 apresenta a mesma escala. A relação quadrática para a velocidade de transferência de gases do CO_2 a 20 °C para água do mar (*Sc* = 660) é dada por,

$$k_{660} = 0{,}39\, u_{10}^2 \tag{28}$$

Wanninkhof (1992) modificou o coeficiente da equação (28) para os casos de condições de vento estáveis ou de curto período,

$$k_{660} = 0{,}31\, u_{10}^2 \tag{29}$$

Cole e Caraco (1998) investigaram a transferência de CO_2 com ventos fracos em um lago usando a técnica de injeção de SF_6.

$$k_{600} = 2{,}07 + 0{,}215\, u_{10}^{1{,}7} \quad (30)$$

Para ventos entre 3 e 5 m.s^{-1}, os valores previstos para *k* pelos modelos de Cole e Caraco (1998) e Wanninkhof (1992) são aproximadamente idênticos.

Usando resultados de laboratório e campo, Wanninkhof e McGillis (1999) investigaram a possibilidade de uma relação cúbica entre a troca gasosa de CO_2 e a velocidade do vento instantânea (ou de curto período) e o impacto no fluxo global oceano-atmosfera. A relação cúbica proposta na equação (31) exibe uma fraca dependência da transferência de gases nos ventos de baixa velocidade e uma dependência fortemente significativa nos ventos de alta velocidade do que os modelos anteriores.

$$k_{660} = 0{,}028\, u_{10}^{3} \quad (31)$$

Considerações finais

A transferência de gases na interface água-ar tem papel fundamental nos ciclos biogeoquímicos, manutenção do clima global por meio dos processos físicos, químicos e biológicos envolvidos na transferência. Os primeiros estudos em laboratórios levaram a consideráveis avanços nas técnicas de medição, permitindo medições em campo mais robustas. Apesar dos avanços nas técnicas de medição, muito se desconhece ainda sobre a física do processo de transferência para os diferentes ambientes aquáticos e determinadas condições meteorológicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao amigo e professor D. K. Adams (UNAM - México), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas pela bolsa de pós-graduação, ao Programa Clima e Ambiente do INPA/UEA e a Universidade Federal do Oeste do Pará.

Referências

Banerjee, S. Rhodes, E. and Scott, K. S. 1968. Mass transfer to falling wavy liquid films in turbulent flow. Industrial Engineering and Chemistry Fundamentals 7, p. 22-27.

Banerjee, S. and Macintyre, S. 2004. The air-water interface: Turbulence and scalar exchange. In: Advances in Coastal and Ocean Engineering, ed. P. L. F. Liu. World Sci., Hackensack, N. J., p. 181-237.

Broecker, W. S. 1965. An application of natural radon to problems in ocean circulation. In: Symposium on Diffusion in Oceans and Fresh Water (T. Ichiye, ed.), Columbia University,116-145.

Broecker, W. S. and Peng, T. H. 1974. Gas exchange rates between air and sea. Tellus 26, 21-35.

Broecker, H. C.; Petermann, J. and Siems, W. 1978. The influence of wind on CO2 exchange in a wind wave tunnel, including the effects of monolayers. J. Mar. Res. 36, 595-610.

Broecker, H. C. 1980. Effects of bubbles upon the gas exchange between atmosphere and oceans. In: Berichte SFB 94, Universität Hamburg 127-139.

Cole, J. J.; Caraco, N. F.; Kling, G. W. and Kratz, T. K. 1994. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. Science 265, 1568-1570.

Cole, J. J. and Caraco, N. F. 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF6. Limnol. Oceanogr 43, 647-656.

Danckwerts, P. V. 1951. Significance of liquid-film coefficients in gas absorpotion. Ind. Eng. Chem., 1460-1467.

Deacon, E. L. 1977. Gas transfer to and across an air-water interface. Tellus 29, 363-374, 1977.

Deacon, E. L. 1981. Sea-air gas transfer: the wind speed dependence. Boundary Layer Met. 21, 31-37.

Donelan, M. A. and Wanninkhof, R. H. 2002. Gas Transfer at Water Surfaces - Concepts and Issues. In: Gas Transfer at Water Surfaces. Washington DC: American Geophysical Union.

Edson, J. B. and Fairall, C. W. 1998. Similarity relationship in the marine atmospheric surface layer for terms in the TKE and scalar variance budgets. J. Atmos. Sci. 55, 2311-2328.

Fairall, C. W. and Larsen, S. E. 1986. Inertial-dissipation methods and turbulent fluxes at the air-ocean interface. Bound. Layer Meteor. 34, 287-301.

Fairall, C. W.; Hare, J. E.; Edson, J. B. and McGillis, W. 2000. Parametrization and micrometeorological measurement of air-sea gas transfer. Bound. Layer Meteor. 96, 63-105.

Foken, T. and Wichura, B. 1996. Tools for quality assessment of surface based flux measurements. Agric. For. Meteorol. 78, p. 83-105.

Fortescue, G. E. and Pearson, J. R. A. 1967. On gas absorption into a turbulent liquid. Chem Eng Sci. 22, 1163 - 1176.

Frankignoulle, M. 1988. Field measurements of air-sea CO2 exchange. Limnol. Oceanogr. 33, 313-322.

Guérin, F.; Abril, G.; Serça, D.; Delon, C.; Richard, S.; Delmas, R. et al. 2007. Gas transfer velocities of CO2 and CH4 in a

tropical reservoir and its river downstream. J. Marine System. 66, 1610172.

Hasse, L. and Liss, P. S. 1980. Gas exchange across the air-sea interface. Tellus 32, 470-481.

Haubecker, H.; Reinelt, S. and Jähne, B. 1995. Heat as a proxy tracer for gas exchange measurements in the field: principle and technical realization. See Jähne & Monahan 1995, 405-413.

Haubecker, H. 1996. Messung und simulation von kleinskaligen austauschvorgängen an der ozeanoberfläche mittles thermographie. PhD thesis, Univ. Heidelberg, p. 197.

Herlina. 2005. Gas transfer at the air–water interface in a turbulent flow environment. Doctoral thesis, Inst. Hydromech. University of Karlsruhe, University Press ISBN 3-937300-74-0.

Higbie, R. 1935. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. AIChE Transactions 31, 365-390.

Hoover, T. E. and Berkshire, D. C. 1969. Effects of hydratrion on carbon dioxide exchange across an air-water interface. J. Geophys. Res. 74, 456-464.

Jähne, B.; Münnick, K. O. And Siegenthaler, U. 1979. Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water-tunnel. Tellus 31, 321-329.

Jähne, H.; Münnick, K. O.; Bösinger, R.; Dutzi, A.; Huber, W.; Libner, P. 1987. On the parameters influencing air-water gas exchange. J. Geophys. Res. 92, 1937-1949.

Jähne, B.; Libner, P.; Fischer, R.; Billen, T. and Plate, E. J. 1989. Investigating the transfer processes across the free aqueous viscous boundary layer by the controlled flux method. Tellus 41B, 177-195.

Jähne, B. and Haubecker, H. 1998. Air-water gas exchange. Ann. Rev. Fluid Mech. 28, 443-468.

Kanwisher, J. 1963. On the exchange of gases between the atmosphere and the sea. Deep-Sea Res. 10, 195-207.

Kraus, E. B. and Businger, J. A. 1994. Atmosphere-Ocean Interaction. New York: Oxford.

Liss, P. S. 1973. Processes of gas exchange across an air-water interface. Deep Sea Res. 20, 221-238.

Liss, P. S. and Slater, P. G. 1974. Flux of gases across the air- sea interface. Nature 247, 181-184.

Liss, P. S. 1983. Gas Tranfer: Experiments and geochemical implications. In: Air-sea exchange of gases and particles, ed. PS Liss, WG Slinn., p. 241-299. Dordrecht, The Netherlands: Reidel.

Liss, P. S.; Balls, P. W.; Martinelli, F. N. and Coantic, M. 1981. The effect of evaporation and condensation on gas transfer across an air-water interface. Oceanologica Acta 4, 129-138.

Liss, P. S. and Merlivat, L. 1986. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. In: The role of air-sea exchange in geochemical cycling, ed. P Buat-Menard., 113-129. Boston, MA: Reidel.

MacIntyre, F. 1971. Enhancement of gas transfer by interfacial ripples. Phys. Fluids 14, 1596-1604.

MacIntyre, S. and Melack, J. M. 1995. Vertical and horizontal transport in lakes: linking littoral, benthic, and pelagic habitats. J. N. Am. Benthol. Soc. 14, 599-615.

MacIntyre, S.; Wanninkhof, R.; Chanton, J. P. 1995. Trace gas exchange across air-water interface in freshwater and coastal marine environments. In: Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water, Methods in Ecology, p. 52-97. Blackwell science Ltd, Cambridge.

MacIntyre, S.; Fram, J. P.; Kushner, P. J.; Bettez, N. D.; O'brien, W. J.; Hobbie, J. E. et al. 2009. Climate-related variations in mixing dynamics in an Alaskan arctic lake. Limnol. Oceanogr. 54, 2401-2417.

MacIntyre, S.; Jonsson, A.; Janssson, M.; Aberg, J.; Turney, D. E. and Miller, S. D. 2010. Buoyancy flux, turbulence, and the gas transfer coefficient in a stratified lake. Geophys. Res. Lett. 37, L24604.

Mann, J. and Lenschow, D. H. 1994. Errors in airborne flux measurements. J. Geophys. Res. 99, 519-526.

McGillis, W. R.; Edson, J. B.; Hare, J. E. and Fairall, C. W. 2001. Direct covariance air-sea CO2 fluxes. J. Geophys. Res. 106, 729-745.

McGillis, W. R; Edson, J. B; Zappa, C. J; Ware, J. D; Mckenna, S. P; Terray, E. A; et al. 2004. Air-sea Co2 exchange in the equatorial Pacific. J. Geophys. Res. 109:C08S02.

Merlivat, L. 1980. Study of gas exchange in a wind tunnel. In: Berichte SBF 94, Universität Hamburg, 49-53.

Merlivat, L. and Memery, L. 1983. Gas exchange across an air-water interface: Experimental results and modeling of bubble contribution to transfer. J. Geophys. Res. 88, 707-724.

Miller, S. D.; Marandino, C.; Bruyn, W. and Saltzman, E. S. 2009. Air-sea exchange of CO2 and DMS in the North Atlantic by eddy covariance. Geophys. Res. Lett. 36, n. L15816.

Panofsky, H. A. and DUTTON, J. A. 1984. Atmospheric Turbulence. New York: J. Wiley and Sons.

Phillips, O. L.; Malhi, Y.; Higuchi, N.; Laurance, W. F.; Núñez, P. V.; Vásquez, R. M. et al. 1998. Changes in the carbon balance of tropical forests: evidence from long-terms plots. Science 282, 439-442.

Polsenaere, P.; Deborde, J.; Detandt, G.; Vidal, L. O.; Pérez, M. A. P.; Marieu, V. et al. 2013. Thermal enhancement of gas transfer velocity of CO2 in an Amazon floodplain lake revealed by eddy covariance measurements. Geophys. Res. Lett. 40, 1-7.

Quinn, J. A. and Otto, N. C. 1971. Carbon dioxide exchange at the air-sea interface: flux augmentation by chemical reaction. J. Geophys. Res. 76, 1539-1549.

Rasera, M. F. F. L.; Krusche, A. V.; Richey, J. E.; Ballester, M. V. R. and Victória, R. L. 2013. Spatial and temporal variability of pCO2 and CO2 efflux in seven Amazonian rivers. Biogeochemistry 116, 241-259.

Richey, J. E.; Melack, J. M.; Aufdenkamp, A. K.; Ballester, V. M.; Hess, L.L. 2002. Outgassing from amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO2. Nature 416, 617-620.

Upstill-Goddard R. C.; Watson A. J.; Wood, J.; Liddicoat, M. I. 1991. Sulphur hexafluoride and helium-3 as seawater tracers: Deployment techniques and continuous underway analysis for sulphur hexafluoride. Anal. Chim. Acta 249, 555–62.

Wanninkhof, R.; Ledwell, J. R.; Broecker W. S. 1985. Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. Science 227:1224–26.

Wanninkhof, R.; Ledwell, J. R.; Broecker, W. S. 1987. Gas exchange on Mono Lake and Crowley Lake, California. J. Geophys. Res., 92, C13, 14.567 - 14.580.

Wanninkhof, R. and Bliven, L. F. 1991. Relationship between gas exchange, wind speed, and radar backscatter in a large wind-wave tank. J. Geophys. Res. 96, 2785–96.

Wanninkhof, R. 1992. Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean. J. Geophys. Res. 97, 7373-7381.

Wanninkhof, R. and McGillis, W. R. 1999. A cubic relationship between gas transfer and wind speed. Geophys. Res. 109, 1889-1893.

Wanninkhof, R.; Asher, W. E.; Ho, D. T.; Sweeney, C. and McGillis, W. R. 2009. Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing. Annu. Rev. Mar. Sci. 213-244.

Webb, E. K.; Pearman, G. I. and Leuning, R. 1980. Correction of flux measurements for density effects due to heat and vapor transfer. Q. J. R. Meteorol. Soc. 106, 85-100.

Whitman, W. C. 1923. The two-film theory of gas absorption. Chem. metall. Engng. 29, 146-148.

Zappa, C. J.; Raymond, P. A.; Terray, E. A. and McGillis, W. R. 2003. Variation in Surface Turbulence and the Gas Transfer Velocity over a Tidal Cycle in a Macro-tidal Estuary. Estuaries 26, 1401-1415.

Zemmelink, H. J.; Gieskes, W. W. C.; Klaassen, W.; De Groot, H. W.; De Baar, H. J. W. et al. 2002. Simultaneous use of relaxed eddy accumulation and gradient flux technique for the measurement of sea-to-air exchange of dimethyl sulphide. Amos. Envioron. 36, 5709-5717.

Zemmelink, H. J.; Klaassen, W.; Gieskes, W. W. C.; De Baar, H. J. W.; De Groot, H. W. et al. 2004. Relaxed eddy accumulation measurements of the sea-to-air transfer of dimethylsulfide over the northeastern Pacific. J. Geophys. Res. 109, C01025.