

IOF-212

Fundamentos de Oceanografia Química

Composição química da água do mar



<https://br.freepik.com>



<https://pt.dreamstime.com>

Profa. Rosalinda Carmela Montone
IOUSP



Quais elementos estão presentes na água do mar?

1											13	14	15	16	17	18		
1	1,00794 H Hidrogênio																4,0026 He Hélio	
2	6,941(4) Li Lítio	9,0122 Be Berílio											10,811(3) B Boro	12,011 C Carbono	14,007 N Nitrogênio	15,999 O Oxigênio	18,998 F Fluor	20,180 Ne Neônio
3	22,990 Na Sódio	24,305 Mg Magnésio	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	26,982 Al Alumínio	28,086 Si Silício	30,974 P Fósforo	32,06(5) S Enxofre	35,453 Cl Cloro	39,948 Ar Argônio
4	39,098 K Potássio	40,078(4) Ca Cálcio	44,956 Sc Escândio	47,867 Ti Titânio	50,942 V Vanádio	51,996 Cr Cromo	54,938 Mn Manganês	55,845(3) Fe Ferro	58,933 Co Cobalto	58,693 Ni Níquel	63,546(3) Cu Cobre	65,39(2) Zn Zinco	69,723 Ga Gálio	72,631(2) Ge Germano	74,91(2) As Arsênio	78,96(3) Se Selênio	79,904 Br Bromo	83,80 Kr Criptônio
5	85,093 Rb Rubídio	87,62 Sr Estrôncio	88,906 Y Ítrio	91,224(2) Zr Zircônio	92,906 Nb Níbio	95,94 Mo Molibdênio	98,906 Tc Técnetio	101,07(2) Ru Rúbio	102,91 Rh Ródio	106,87 Pd Paládio	107,87 Ag Prata	112,41 Cd Cádmio	114,82 In Índio	118,71 Sn Estanho	121,76 Sb Antimônio	127,60 Te Telúrio	126,90 I Iodo	131,29(3) Xe Xenônio
6	132,91 Cs Césio	137,33 Ba Bário	178,49(2) Hf Háfnio	180,90 Ta Tântalo	183,84 W Tungstênio	186,21 Re Rênio	190,23(3) Os Ósmio	192,22 Ir Írídio	196,08(3) Pt Platina	196,97 Au Ouro	200,59(2) Hg Mercúrio	204,38 Tl Tlúmio	207,96 Pb Chumbo	208,98 Bi Bismuto	209,99 Po Polônio	209,99 At Astato	222,02 Rn Radônio	
7	223,02 Fr Frâncio	226,03 Ra Rádio	261 Rf Rutherfordio	261 Db Dubnio	261 Sg Seabórgio	267 Bh Bório	277 Hs Hássio	286 Mt Meitnério	286 Ds Darmstádio	272 Rg Roentgênio	285 Cn Copernício	286 Nh Nhélio	286 Fl Flúvio	286 Mc Moscóvio	289 Lv Livermório	294 Ts Tenessio	294 Og Oganessônio	
LANTANÍDEOS			138,91 La Lantânio	140,12 Ce Cério	140,91 Pr Praseodímio	144,24(3) Nd Néodímio	146,92 Pm Promécio	150,36(3) Sm Samarítio	151,96 Eu Európio	157,25(3) Gd Gadolínio	158,93 Tb Térbio	162,50(3) Dy Dísprosio	164,93 Ho Hólio	167,26(3) Er Érbio	168,93 Tm Tulio	172,94(3) Yb Ítrio	174,95 Lu Lutécio	
ACTINÍDEOS			227,03 Ac Actínio	232,04 Th Tório	231,04 Pa Protactínio	238,03 U Urânio	237,05 Np Néptúlio	238,05 Pu Plutônio	241,06 Am Americônio	244,06 Cm Cúrio	247,07 Bk Berquílio	252,08 Cf Califórnio	252,08 Es Einsteinio	257,10 Fm Férmio	260,10 Md Mendelevio	260,10 No Nébélio	262,11 Lr Lawrêncio	

Quais elementos estão presentes na água do mar?

Elementos naturais: $z < 92$ (U)

Elementos artificiais: $z > 92$ (U)

Elementos transférmios: $z > 100$ (Fm)

The image shows a standard periodic table of elements. Two elements are highlighted with blue boxes: Uranium (U, atomic number 92) and Fermium (Fm, atomic number 100). The table includes element symbols, atomic numbers, and names.

Element	Atomic weight	ppm	Element	Atomic weight	ppm
Hydrogen H ₂ O	1.0079	110,000	Molybdenum Mo	0.09594	0.01
Oxygen H ₂ O	15.999	883,000	Ruthenium Ru	101.07	0.0000007
Sodium NaCl	22.989	10,800	Rhodium Rh	102.905	.
Chlorine NaCl	35.453	19,400	Palladium Pd	106.4	.
Magnesium Mg	24.312	1,290	Argentum (silver) Ag	107.870	0.00028
Sulfur S	32.064	904	Cadmium Cd	112.4	0.00011
Potassium K	39.102	392	Indium In	114.82	.
Calcium Ca	10.080	411	Stannum (tin) Sn	118.69	0.00081
Bromine Br	79.909	67.3	Antimony Sb	121.75	0.00033
Helium He	4.0026	0.0000072	Tellurium Te	127.6	.
Lithium Li	6.94	0.170	Iodine I	166.904	0.064
Beryllium Be	9.0133	0.0000006	Xenon Xe	131.30	0.000047
Boron B	10.811	4.450	Cesium Cs	132.905	0.0003
Carbon C	12.011	28.0	Barium Ba	137.34	0.021
Nitrogen ion	14.007	15.5	Lanthanum La	138.91	0.0000029
Fluorine F	18.998	13	Cerium Ce	140.12	0.0000012
Neon Ne	20.183	0.00012	Praseodymium Pr	140.907	0.00000064
Aluminium Al	26.982	0.001	Neodymium Nd	144.24	0.0000028
Silicon Si	28.086	2.9	Samarium Sm	150.35	0.00000045
Phosphorus P	30.974	0.088	Europium Eu	151.96	0.000013
Argon Ar	39.948	0.450	Gadolinium Gd	157.25	0.0000007
Scandium Sc	44.956	<0.0000004	Terbium Tb	158.924	0.00000014
Titanium Ti	47.900	0.001	Dysprosium Dy	162.50	0.00000091
Vanadium V	50.942	0.0019	Holmium Ho	164.930	0.00000022
Chromium Cr	51.996	0.0002	Erbium Er	167.26	0.00000087
Manganese Mn	54.938	0.0004	Thulium Tm	168.934	0.00000017
Ferrum (Iron) Fe	55.847	0.0034	Ytterbium Yb	173.04	0.00000082
Cobalt Co	58.933	0.00039	Lutetium Lu	174.97	0.00000015
Nickel Ni	58.710	0.0066	Hafnium Hf	178.49	<0.0000008
Copper Cu	63.54	0.0009	Tantalum Ta	180.948	<0.0000025
Zinc Zn	65.37	0.005	Tungsten W	183.85	<0.0000001
Gallium Ga	69.72	0.00003	Rhenium Re	186.2	0.00000084
Germanium Ge	72.59	0.00006	Osmium Os	190.2	.
Arsenic As	74.922	0.0026	Iridium Ir	192.22	.
Selenium Se	78.96	0.0009	Platinum Pt	195.09	.
Krypton Kr	83.80	0.00021	Aurum (gold) Au	196.967	0.000011
Rubidium Rb	85.47	0.120	Mercury Hg	200.59	0.00015
Strontium Sr	87.62	8.1	Thallium Tl	204.37	.
Yttrium Y	88.905	0.000013	Lead Pb	207.19	0.00003
Zirconium Zr	91.22	0.000026	Bismuth Bi	208.980	0.00002
Niobium Nb	92.906	0.000015	Thorium Th	232.04	0.0000004
			Uranium U	238.03	0.0033
			Plutonium Pu	(244)	

Tem ouro na água do mar?

vários registros de pesquisas para extração de ouro na água do mar

Em 1918, Fritz Haber (inventor alemão) fez pesquisas sobre a extração de ouro da água do mar em um esforço para ajudar a pagar as indenizações da Alemanha após a Primeira Guerra Mundial.

Com base nos valores publicados de **2 a 64 ppb de ouro** na água do mar, uma extração comercialmente bem-sucedida parecia possível.

Após a análise de **4.000 amostras de água** produzindo uma média de **0,004 ppb**, ficou claro para Haber que a extração não seria possível, e ele interrompeu o projeto.

20 milhões toneladas ouro/ 1,3 bilhão de quilômetros cúbicos água do mar.



classificação

Existem várias classificações

definição operacional ($\varnothing \geq 0,45 \mu\text{m}$)

- Materiais sólidos ou particulados
- Materiais dissolvidos



Materiais sólidos ou particulados

Material $\varnothing \geq 0,45 \mu\text{m}$

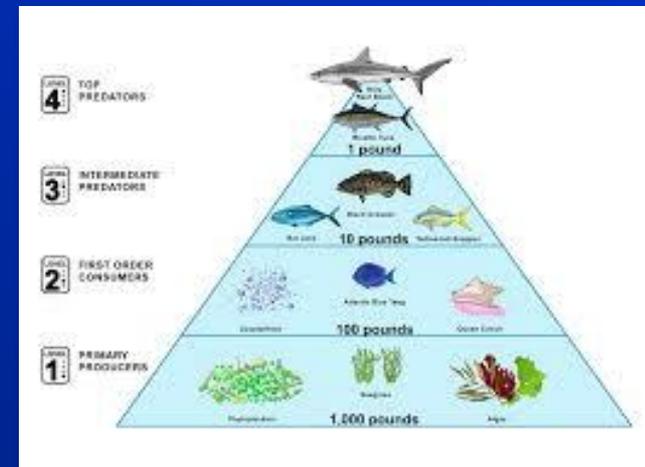
inorgânicos
(quartzo, feldspato, argila e CaCO_3)

orgânicos
(plâncton, detritos e produtos de excreção)



é formado por organismos (maioria microscópica) que flutuam com pouca capacidade de locomoção nos oceanos.

<https://pt.wikipedia.org/wiki/Pl%C3%A2ncton>



é a base da cadeia alimentar do ecossistema aquático

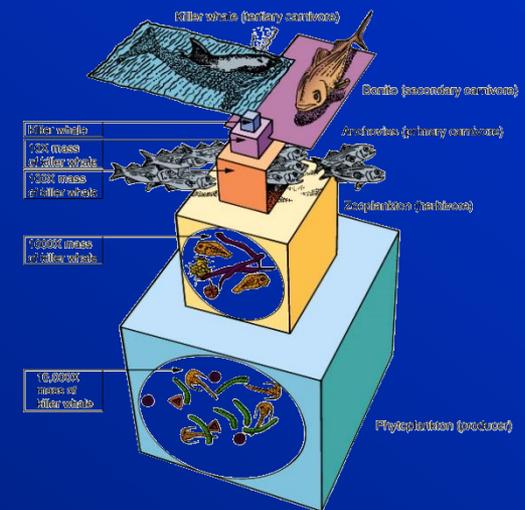
Materials sólidos ou particulados

Material $\varnothing \geq 0,45 \mu\text{m}$

[particulado] é variável no oceano

Águas costeiras = 10 – 200 mg.L⁻¹

Águas oceânicas = 0,5 a 250 $\mu\text{g.L}^{-1}$



Fontes de materiais particulados para o oceano

rios

(carregam partículas em suspensão para o mar e depositadas como areias, siltes e argilas)

poeira

Transportado pelos ventos (ex: finas partículas de quartzo, minerais argilosos e óxido de ferro, material derivado de micrometeorito, etc.)

A maioria atinge o fundo oceânico rapidamente devido à densidade na faixa de $2-3 \text{ g.cm}^{-3}$

biogênico

Partículas resultantes da produção biológica (produtos de excreção, detritos, pelotas fecais)

A maioria tem $\varnothing \geq 100 \mu\text{m}$ e deposita com relativa rapidez.

Partículas $< 10 \mu\text{m}$ depositam devagar

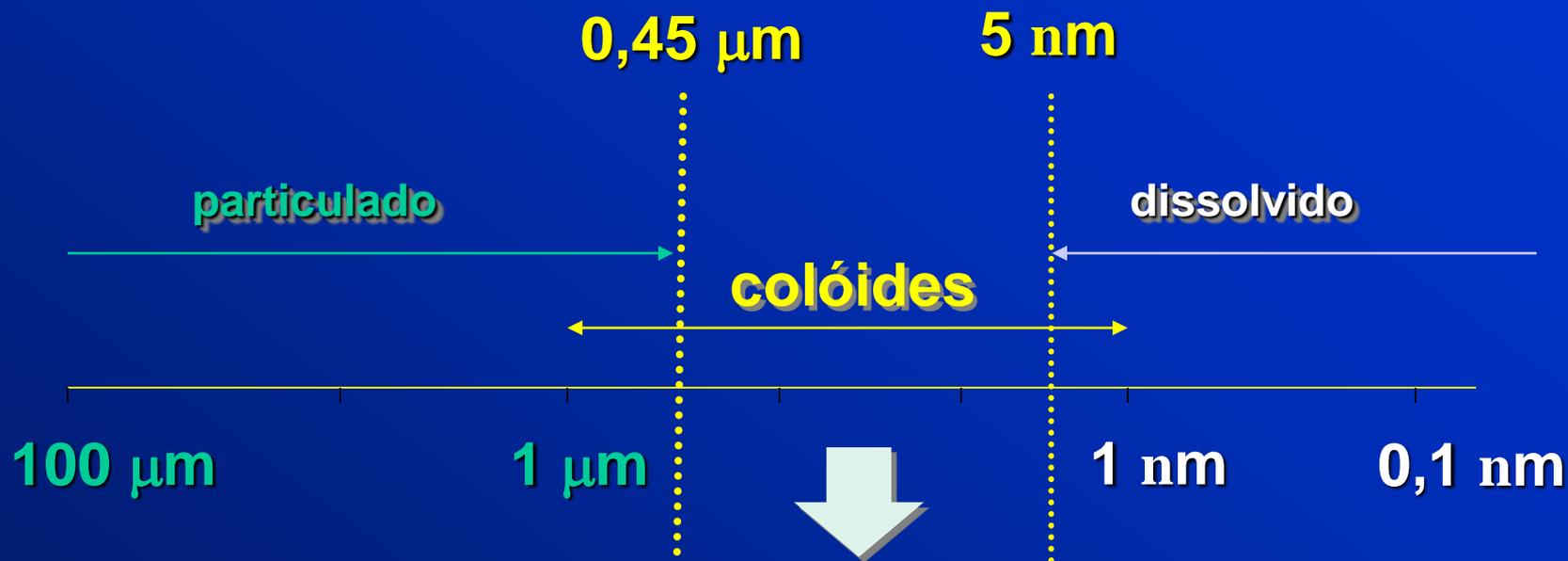
Materiais dissolvidos

Constituídos por quase todos os elementos da tabela periódica

Incluindo os gases como O₂, N₂, Ar, Xe, CO₂

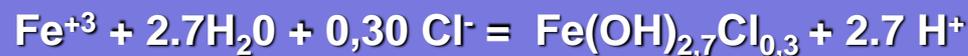
Também podem conter os colóides ($\varnothing = 0,001 - 1 \mu\text{m}$)

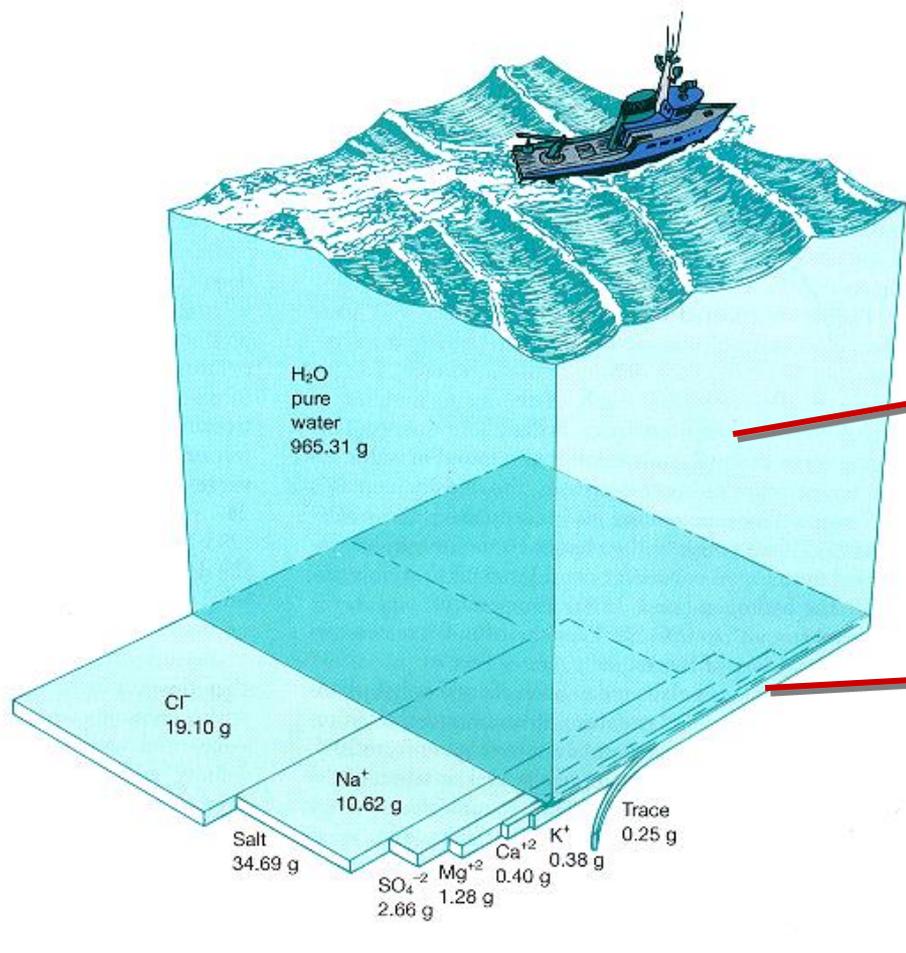
Colóides



**São partículas que atravessam o filtro ($\varnothing = 0,45 \mu\text{m}$)
mas não são dissolvidas**

Alguns íons polivalentes como Fe^{+3} e Al^{+3} hidrolizados
são convertidos em complexos coloidais de hidróxidos





96,5 % H₂O

3,5 % mat. disuoluidos

1 Kg { 965,31 g H₂O
34,69 g mat. disuoluidos

Materiais dissolvidos

Podem ser divididos em:

elementos maiores

$> 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ~ 99,98% do total dissolvido

elementos menores

$< 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ~ 0,02% do total dissolvido

Quais são os elementos maiores?

1																	2							
1	H hidrogênio 1,008																	He hélio 4,0026						
2	Li lítio 6,94	Be berílio 9,0122																	B boro 10,81	C carbono 12,011	N nitrogênio 14,007	O oxigênio 15,999	F flúor 18,998	Ne neônio 20,180
3	Na sódio 22,990	Mg magnésio 24,305																	Al alumínio 26,982	Si silício 28,085	P fósforo 30,974	S enxofre 32,06	Cl cloro 35,45	Ar argônio 39,948
4	K potássio 39,098	Ca cálcio 40,078(4)	Sc escândio 44,956	Ti titânio 47,867	V vanádio 50,942	Cr cromio 51,996	Mn manganês 54,938	Fe ferro 55,845(2)	Co cobalto 58,933	Ni níquel 58,693	Cu cobre 63,546(3)	Zn zinco 65,38(2)	Ga gálio 69,723	Ge germânio 72,630(8)	As arsênio 74,922	Se selênio 78,971(8)	Br bromo 79,904	Kr criptônio 83,798(2)						
5	Rb rubídio 85,468	Sr estrôncio 87,62	Y ítrio 88,906	Zr zircônio 91,224(2)	Nb nióbio 92,906	Mo molibdênio 95,95	Tc tecnécio [98]	Ru rutênio 101,07(2)	Rh ródio 102,91	Pd paládio 106,42	Ag prata 107,87	Cd cádmio 112,41	In índio 114,82	Sn estanho 118,71	Sb antimônio 121,76	Te telúrio 127,60(3)	I iodo 126,90	Xe xenônio 131,29						
6	Cs césio 132,91	Ba bário 137,33	57 - 71	Hf háfnio 178,49(2)	Ta tântalo 180,95	W tungstênio 183,84	Re rênio 186,21	Os ósmio 190,23(3)	Ir irídio 192,22	Pt platina 195,08	Au ouro 196,97	Hg mercúrio 200,59	Tl tálio 204,38	Pb chumbo 207,2	Bi bismuto 208,98	Po polônio [209]	At astato [210]	Rn radônio [222]						
7	Fr frâncio [223]	Ra rádio [226]	89-103	Rf rutherfordório [267]	Db dúbnio [268]	Sg seabórgio [269]	Bh bóhrio [270]	Hs hássio [269]	Mt meitnério [278]	Ds darmstádio [281]	Rg roentgênio [281]	Cn copernício [285]	Nh nihônio [286]	Fl fleróvio [289]	Mc moscóvio [288]	Lv livermório [293]	Ts tenessino [294]	Og oganessônio [294]						
				La lantânio 138,91	Ce cério 140,12	Pr praseodímio 140,91	Nd neodímio 144,24	Pm promécio [145]	Sm samário 150,36(2)	Eu europio 151,96	Gd gadolínio 157,25(3)	Tb térbio 158,93	Dy disprósio 162,50	Ho hólmio 164,93	Er érbio 167,26	Tm túlio 168,93	Yb itérbio 173,05	Lu lutécio 174,97						

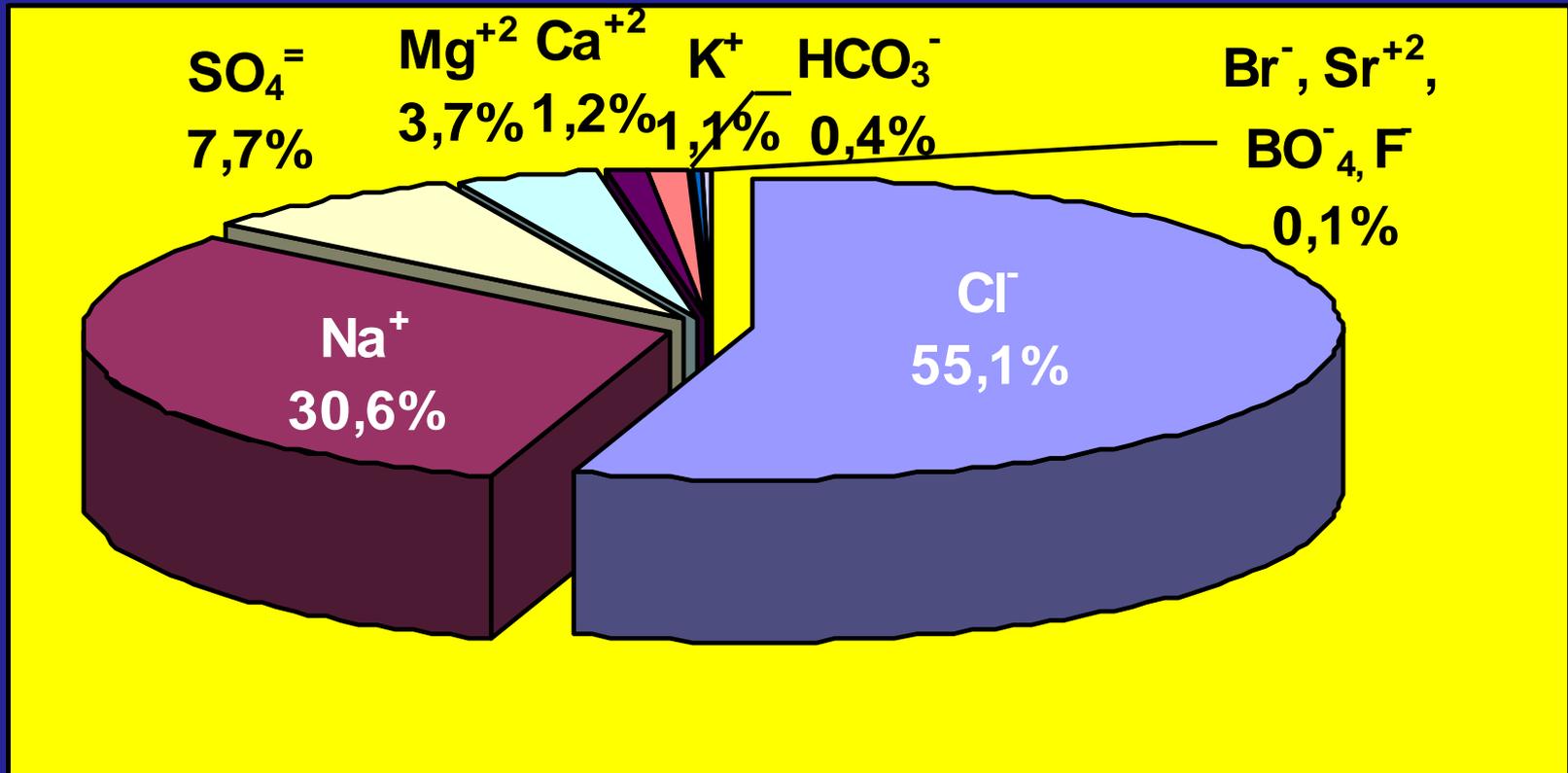
3 — número atômico
Li — símbolo químico
 lítio — nome
 [6,938 - 6,997] — peso atômico
 (ou número de massa do isótopo mais estável)

Quais são os elementos maiores?

1	2																	18	19				
1 H hidrogênio 1,008																		2 He hélio 4,0026					
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122																	5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180
11 Na sódio	12 Mg magnésio																	13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromo 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)						
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rutênio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29						
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 - 71	72 Hf háfnio 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósmio 190,23(3)	77 Ir irídio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl tálio 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]						
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89 - 103	104 Rf rutherfordório [267]	105 Db dúbnio [268]	106 Sg seaborgio [269]	107 Bh bóhrio [270]	108 Hs hássio [269]	109 Mt meitnério [278]	110 Ds darmstádio [281]	111 Rg roentgenio [281]	112 Cn copernício [285]	113 Nh nihônio [286]	114 Fl fleróvio [289]	115 Mc moscóvio [288]	116 Lv livermório [293]	117 Ts tenessino [294]	118 Og oganessônio [294]						
			57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europóio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm túlio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97						

3 — número atômico
Li — símbolo químico
 lítio — nome
 [6,938 - 6,997] — peso atômico
 (ou número de massa do isótopo mais estável)

elementos maiores



99,98%

Composição média da água do mar

elementos maiores

íon	% relativa	mg.L ⁻¹
Cl ⁻	55,07	19.355
Na ⁺	30,61	10.760
SO ₄ ⁼	7,72	2.712
Mg ⁺²	3,68	1.294
Ca ⁺²	1,18	413
K ⁺	1,10	387
HCO ₃ ⁻	0,40	142
Br ⁻	0,19	67
Sr ⁺²	0,02	8
BO ₄ ⁻	0,01	4
F ⁻	0,003	1,3

99,983 %

35.143

~ 35 g (salinidade)

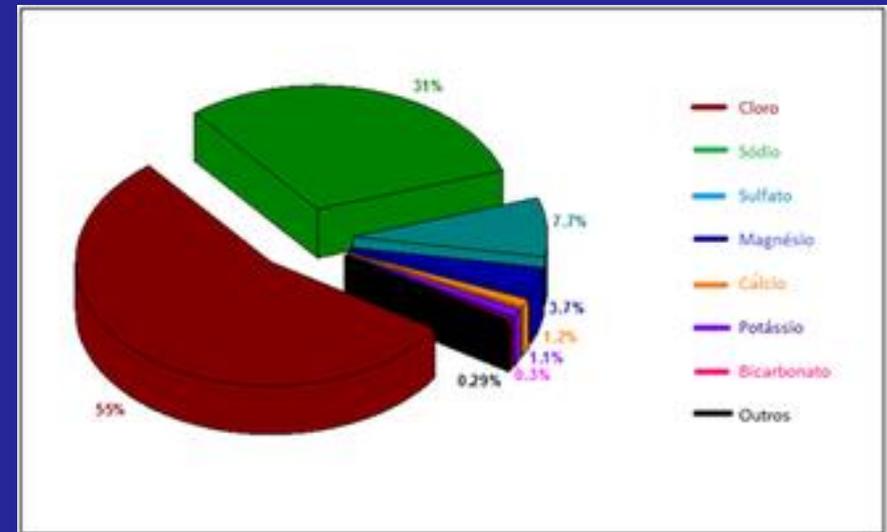
elementos maiores

Ocorrem em concentrações maiores que um miligrama por litro (1 mg/L) mantendo suas proporções constantes

são elementos conservativos

Exceção: Cálcio

O cálcio pode ser retirado da água do mar em quantidades suficientes para alterar sua concentração



elementos maiores

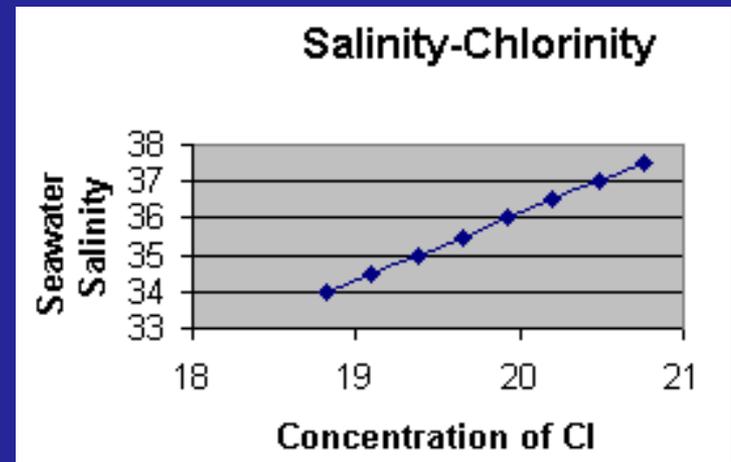
A composição relativa dos constituintes é constante

$$K_{Cl} = \frac{35}{19,353} = \frac{34}{18,800} = 1,8085$$

Princípio de Marcet

“regra das proporções relativas”

$$K = S/[X]$$



elementos maiores

A tabela abaixo apresenta a composição média da água dos íons maiores na água do mar

Íon	Símbolo	Concentração (g/kg)	Proporção (%)
Cloreto	Cl ⁻	19,3529	55,056
Sódio	Na ⁺	10,7838	30,678
Sulfato	SO ₄ ²⁻	2,7124	7,716
Magnésio	Mg ²⁺	1,2837	3,652
Cálcio	Ca ²⁺	0,4121	1,172
Potássio	K ⁺	0,3991	1,135
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	0,1070	0,304
Brometo	Br ⁻	0,0672	0,191
Carbonato	CO ₃ ²⁻	0,0161	0,046
Estrôncio	Sr ²⁺	0,0079	0,022
Borato	B(OH) ₄ ⁻	0,0079	0,022
Fluoreto	F ⁻	0,0013	0,004
Total		35,1514	100,000

Com base no Princípio de Marcet

1. Calcular a constante do magnésio.

elementos maiores

A tabela abaixo apresenta a composição média da água dos íons maiores na água do mar

Íon	Símbolo	Concentração (g/kg)	Proporção (%)
Cloreto	Cl ⁻	19,3529	55,056
Sódio	Na ⁺	10,7838	30,678
Sulfato	SO ₄ ²⁻	2,7124	7,716
Magnésio	Mg ²⁺	1,2837	3,652
Cálcio	Ca ²⁺	0,4121	1,172
Potássio	K ⁺	0,3991	1,135
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	0,1070	0,304
Brometo	Br ⁻	0,0672	0,191
Carbonato	CO ₃ ²⁻	0,0161	0,046
Estrôncio	Sr ²⁺	0,0079	0,022
Borato	B(OH) ₄ ⁻	0,0079	0,022
Fluoreto	F ⁻	0,0013	0,004
Total		35,1514	100,000

Com base no Princípio de Marcet

1. Calcular a constante do magnésio?

$$K_{Mg} = \frac{35,1514}{1,2837} = 27,38$$

elementos maiores

A tabela abaixo apresenta a composição média da água dos íons maiores na água do mar

Íon	Símbolo	Concentração (g/kg)	Proporção (%)
Cloreto	Cl ⁻	19,3529	55,056
Sódio	Na ⁺	10,7838	30,678
Sulfato	SO ₄ ²⁻	2,7124	7,716
Magnésio	Mg ²⁺	1,2837	3,652
Cálcio	Ca ²⁺	0,4121	1,172
Potássio	K ⁺	0,3991	1,135
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	0,1070	0,304
Brometo	Br ⁻	0,0672	0,191
Carbonato	CO ₃ ²⁻	0,0161	0,046
Estrôncio	Sr ²⁺	0,0079	0,022
Borato	B(OH) ₄ ⁻	0,0079	0,022
Fluoreto	F ⁻	0,0013	0,004
Total		35,1514	100,000

Com base no Princípio de Marcet

1. Calcular a constante do magnésio?

$$K_{Mg} = \frac{35,1514}{1,2837} = 27,38$$

2. Qual a constante do magnésio em relação ao cloro?

elementos maiores

A tabela abaixo apresenta a composição média da água dos íons maiores na água do mar

Íon	Símbolo	Concentração (g/kg)	Proporção (%)
Cloreto	Cl ⁻	19,3529	55,056
Sódio	Na ⁺	10,7838	30,678
Sulfato	SO ₄ ²⁻	2,7124	7,716
Magnésio	Mg ²⁺	1,2837	3,652
Cálcio	Ca ²⁺	0,4121	1,172
Potássio	K ⁺	0,3991	1,135
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	0,1070	0,304
Brometo	Br ⁻	0,0672	0,191
Carbonato	CO ₃ ²⁻	0,0161	0,046
Estrôncio	Sr ²⁺	0,0079	0,022
Borato	B(OH) ₄ ⁻	0,0079	0,022
Fluoreto	F ⁻	0,0013	0,004
Total		35,1514	100,000

Com base no Princípio de Marcet

1. Calcular a constante do magnésio?

$$K_{Mg} = \frac{35,1514}{1,2837} = 27,38$$

2. Qual a constante do magnésio em relação ao cloro?

$$K_{Mg} = [Cl]/[Mg] = 19,3529/1,2837 = 15,04$$

elementos maiores

A tabela abaixo apresenta a composição média da água dos íons maiores na água do mar

Íon	Símbolo	Concentração (g/kg)	Proporção (%)
Cloreto	Cl ⁻	19,3529	55,056
Sódio	Na ⁺	10,7838	30,678
Sulfato	SO ₄ ²⁻	2,7124	7,716
Magnésio	Mg ²⁺	1,2837	3,652
Cálcio	Ca ²⁺	0,4121	1,172
Potássio	K ⁺	0,3991	1,135
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	0,1070	0,304
Brometo	Br ⁻	0,0672	0,191
Carbonato	CO ₃ ²⁻	0,0161	0,046
Estrôncio	Sr ²⁺	0,0079	0,022
Borato	B(OH) ₄ ⁻	0,0079	0,022
Fluoreto	F ⁻	0,0013	0,004
Total		35,1514	100,000

Com base no Princípio de Marcet

1. Calcular a constante do magnésio?

$$K_{Mg} = \frac{S}{Mg} = \frac{35,1514}{1,2837} = 27,38$$

2. Qual a constante do magnésio em relação ao cloro?

$$K_{Mg} = [Cl]/[Mg] = 19,3529/1,2837 = 15,04$$

3. Qual seria a concentração do magnésio (mg L⁻¹) para a salinidade 33 e 36?

4. Qual a constante do magnésio em relação ao íon cloreto para a salinidade 33 e 36?

elementos maiores

A tabela abaixo apresenta a composição média da água dos íons maiores na água do mar

Íon	Símbolo	Concentração (g/kg)	Proporção (%)
Cloreto	Cl ⁻	19,3529	55,056
Sódio	Na ⁺	10,7838	30,678
Sulfato	SO ₄ ²⁻	2,7124	7,716
Magnésio	Mg ²⁺	1,2837	3,652
Cálcio	Ca ²⁺	0,4121	1,172
Potássio	K ⁺	0,3991	1,135
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	0,1070	0,304
Brometo	Br ⁻	0,0672	0,191
Carbonato	CO ₃ ²⁻	0,0161	0,046
Estrôncio	Sr ²⁺	0,0079	0,022
Borato	B(OH) ₄ ⁻	0,0079	0,022
Fluoreto	F ⁻	0,0013	0,004
Total		35,1514	100,000

Com base no Princípio de Marcet

1. Calcular a constante do magnésio?

$$K_{Mg} = \frac{S}{Mg} = \frac{35,1514}{1,2837} = 27,38$$

2. Qual a constante do magnésio em relação ao cloro?

$$K_{Mg} = [Cl]/[Mg] = 19,3529/1,2837 = 15,04$$

3. Qual seria a concentração do magnésio (mg L⁻¹) para a salinidade 33 e 36?

$$[Mg] = S/K_{Mg} = 33/27,38 = 1,205 \text{ g/Kg}$$

p/ mg/L considerar a densidade da água-mar = 1 Kg/L → 1,205 g/L = 1205 mg/L

$$[Mg] = S/K_{Mg} = 36/27,38 = 1,215 \text{ g/Kg} = 1315 \text{ mg/L}$$

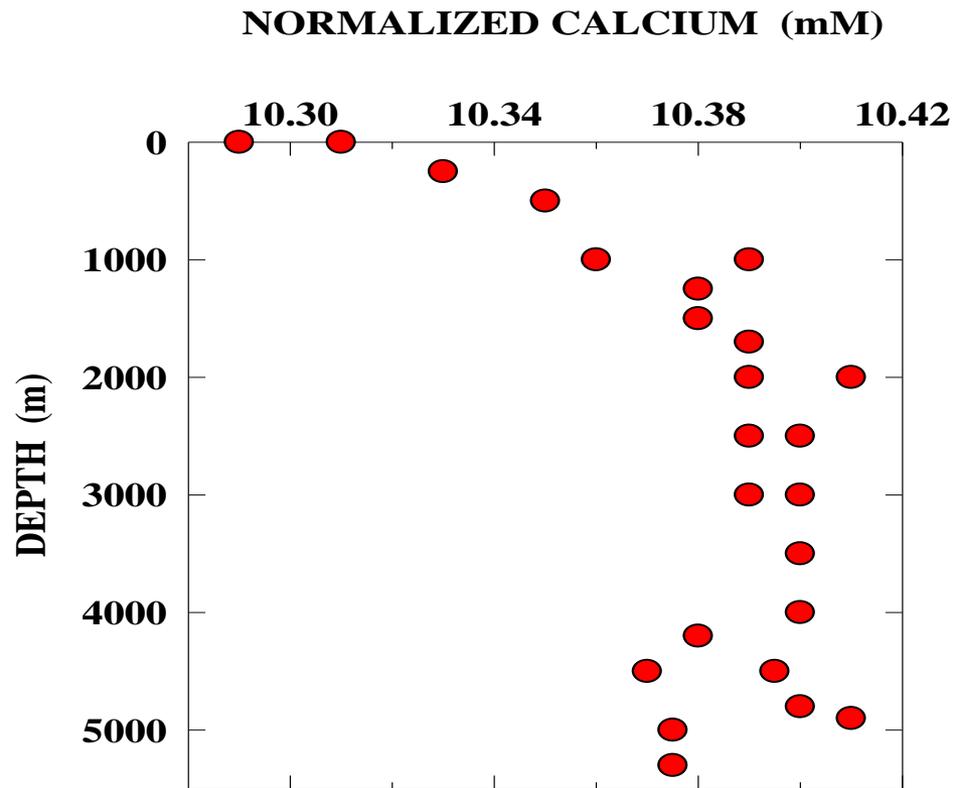
elementos maiores

composição relativa dos elementos em águas oceânicas

$g_i/Cl(\text{‰})$

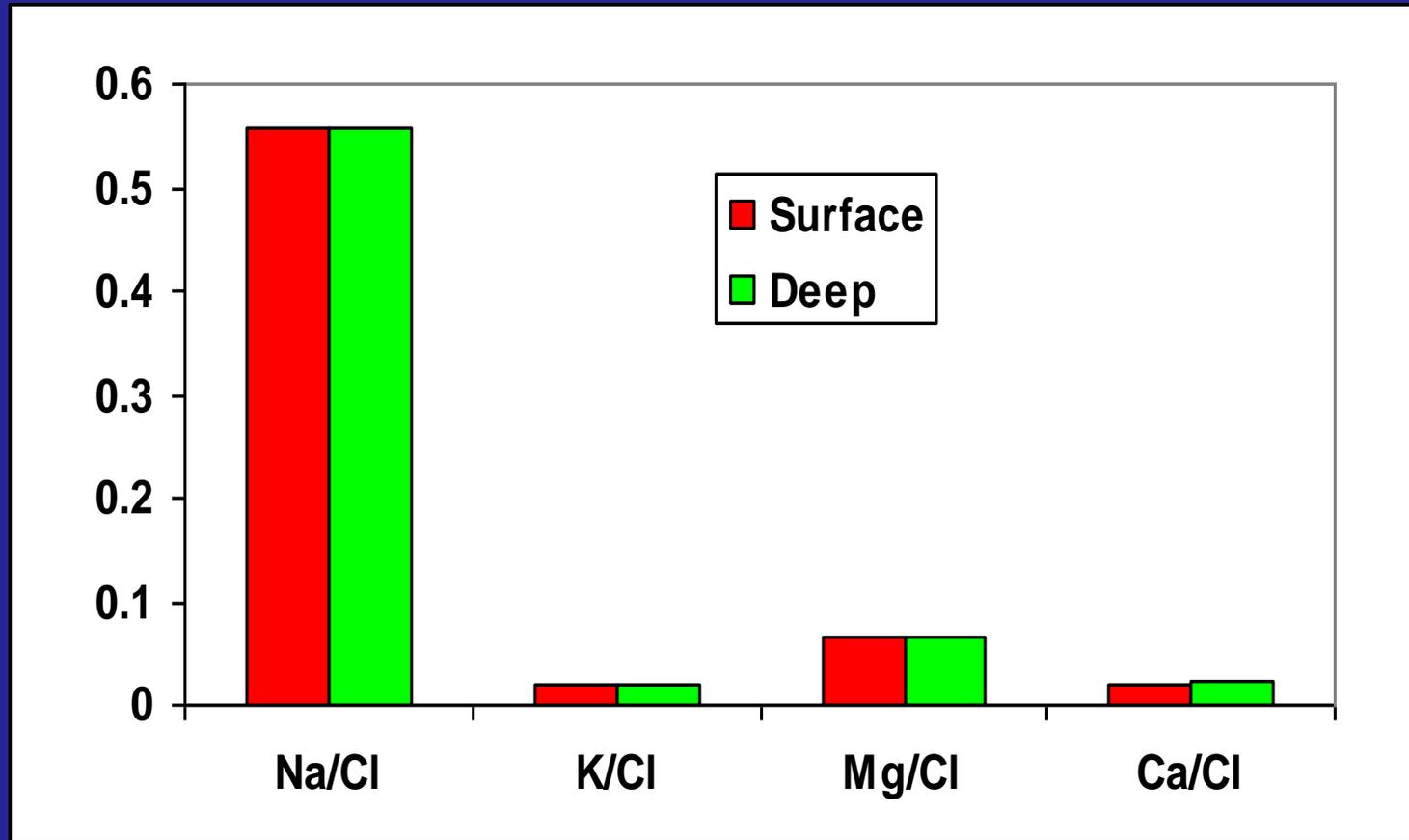
Cátion	superf	fundo	% variação
Na	0,5566	0,5568	$0,14 \pm 0.13$
Mg	0,06666	0,06667	$0,01 \pm 0.08$
K	0,0206	0,0206	$0,00 \pm 0.48$
Ca	0,02123	0,02133	$0,47 \pm 0.23$
Sr	0,00041	0,000415	$0,012 \pm 4.7$

[Ca] no Oceano Pacífico



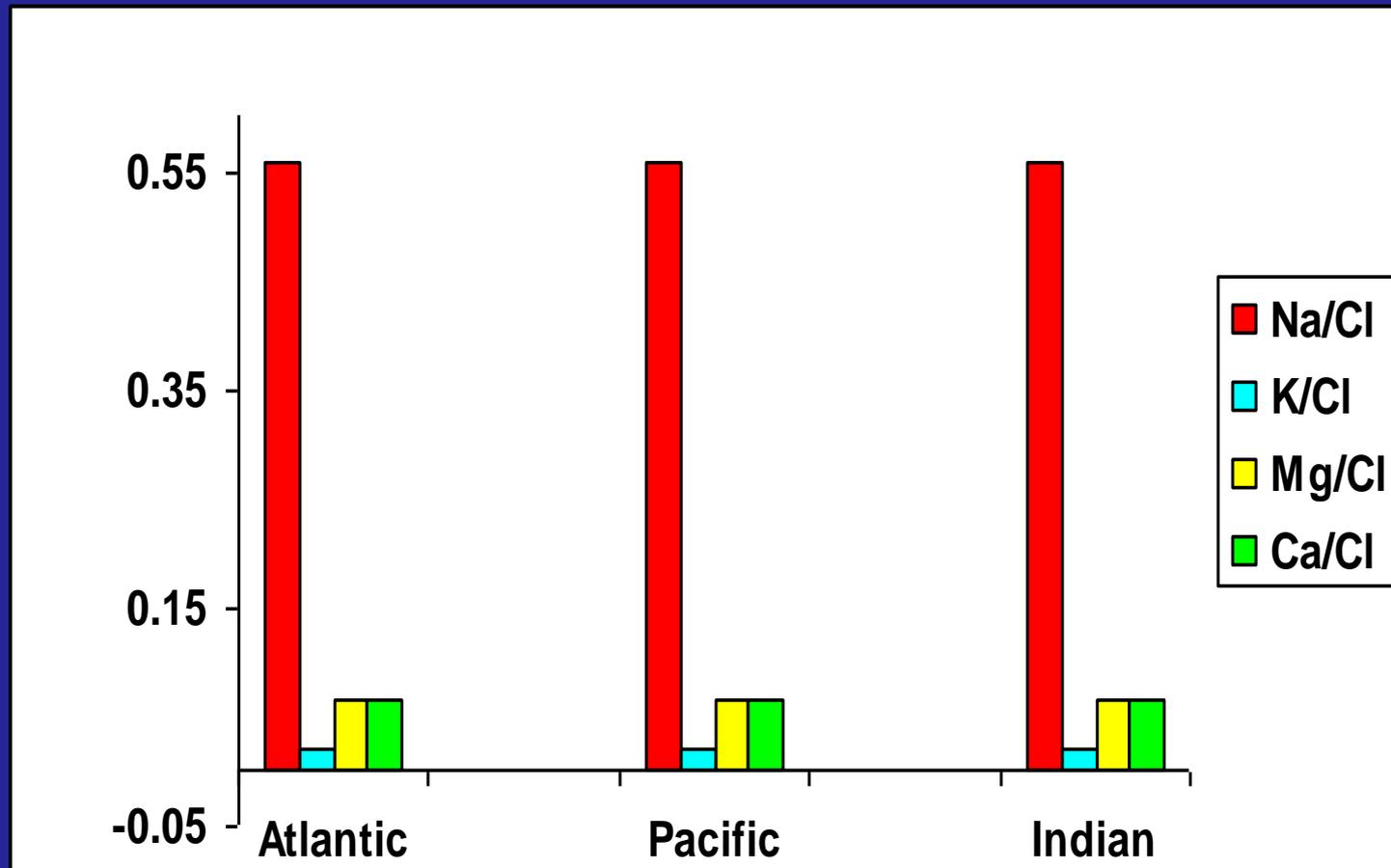
elementos maiores

Tabela de K para vários elementos (cátions)



elementos maiores

Tabela de K para vários elementos



elementos maiores

Controle da distribuição

Como as taxas de reações químicas são relativamente lentas

A distribuição é controlada principalmente pelos **processos físicos**:

- Evaporação
- Precipitação
- Congelamento
- Descongelação
- Difusão molecular
- Advecção (transporte horizontal) de massas d' água
- Misturas turbulentas entre massas d' água c/ diferentes salinidades

Composição da água do mar

condições onde os elementos maiores não são conservativos

cátions

H^+

Na^+

Mg^{2+}

K^+

Ca^{2+}

Sr^{2+}

ânions

Cl^-

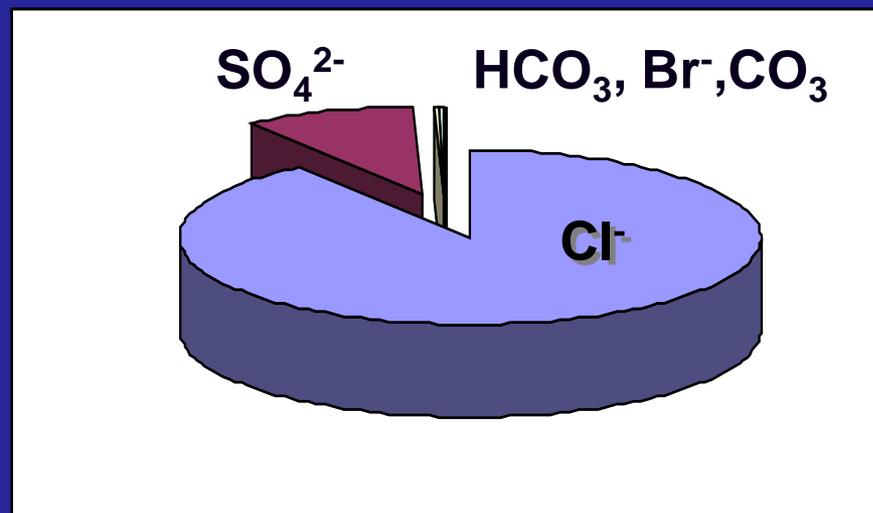
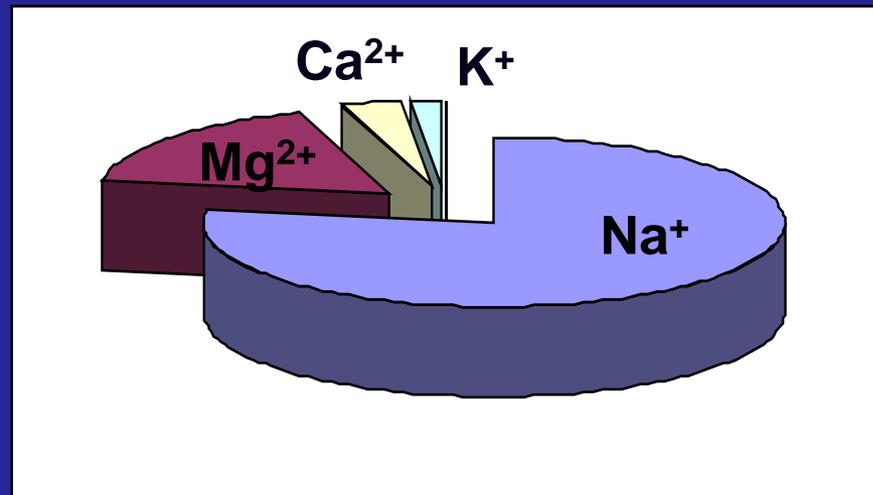
SO_4^{2-}

HCO_3^-

Br^-

CO_3^{2-}

F^-



condições onde os elementos maiores não são conservativos

Estuários e mares internos

Salinidade ↓ → Influência das águas dos rios é considerável

Ex: Estuário Rio da Prata, Rio Amazonas, Mar Báltico

Salinidade ↑ → A evaporação da água é muito maior que a sua reposição

Ex: Mar Negro

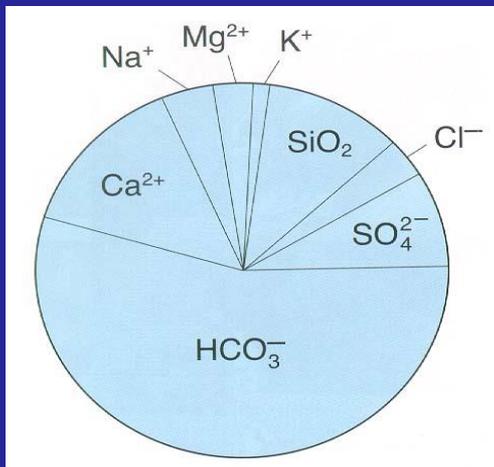
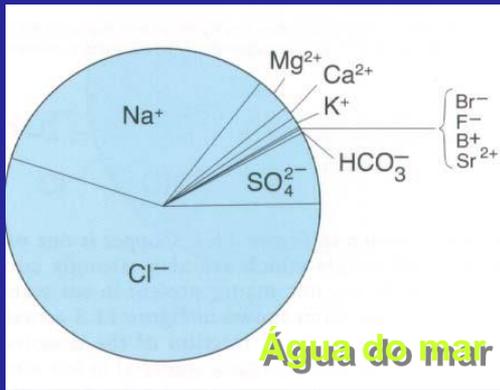
(Há contribuição do Rio Jordão e outros rios)



condições onde os elementos maiores não são conservativos

Composição da água de mares e rios

Geralmente $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ K^+/Na^+ $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ são muito maiores nas águas dos rios que nas águas do mar



<i>elemento</i>	<i>água de mar</i> moles/L	<i>água de rio</i> moles/L	<i>água de mar</i> <i>água de rio</i>
<i>Na</i>	$5,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-4}$	5000,0
<i>K</i>	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-5}$	200,0
<i>Mg</i>	$5,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-5}$	1000,0
<i>Ca</i>	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-4}$	40,0
<i>Cl</i>	$5,0 \times 10^{-1}$	-	-
<i>S</i>	$3,0 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-4}$	50,0
<i>O</i>	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$	6,7
<i>N</i>	$3,0 \times 10^{-5}$	-	-
<i>P</i>	$2,0 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-7}$	5,0
<i>Si</i>	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	0,5
<i>U</i>	$1,5 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-10}$	18,8
<i>Br</i>	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	0,5

Água de rio [íons] ~0,2 g/L

condições onde os elementos maiores não são conservativos

Cl⁻

Na⁺

SO₄⁼

Mg⁺²

Ca⁺²

K⁺

HCO₃⁻

Br⁻

Sr⁺²

BO₄⁻

F⁻

congelamento da água do mar

A concentração dos sais aumenta devido ao congelamento da água do mar

SO₄⁼/Cl⁻ ↓

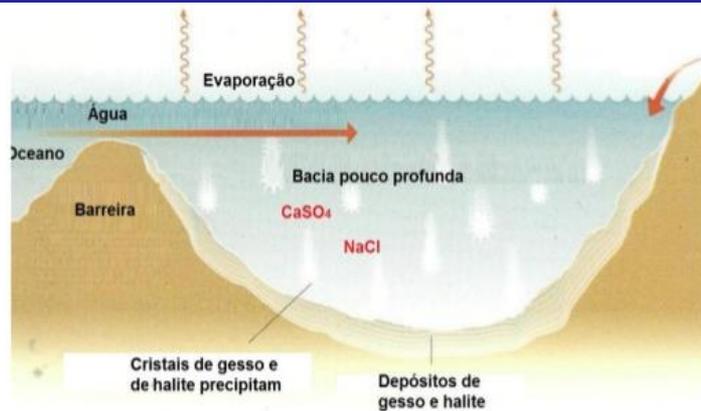
Incorporado na água do mar congelada



condições onde os elementos maiores não são conservativos

Formação de evaporitos (ou depósito salino)

A evaporação em águas rasas favorece a formação de evaporitos



taxas diferentes de deposição

CaCO_3 , CaSO_4 , NaCl , K, Mg sais

condições onde os elementos maiores não são conservativos

dissolução e precipitação de carbonatos de cálcio

O cálcio pode ser retirado da água do mar em quantidades suficientes para alterar a relação $\text{Ca}^{++}/\text{Cl}^-$

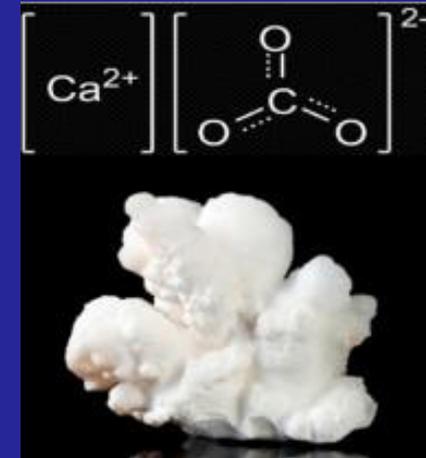
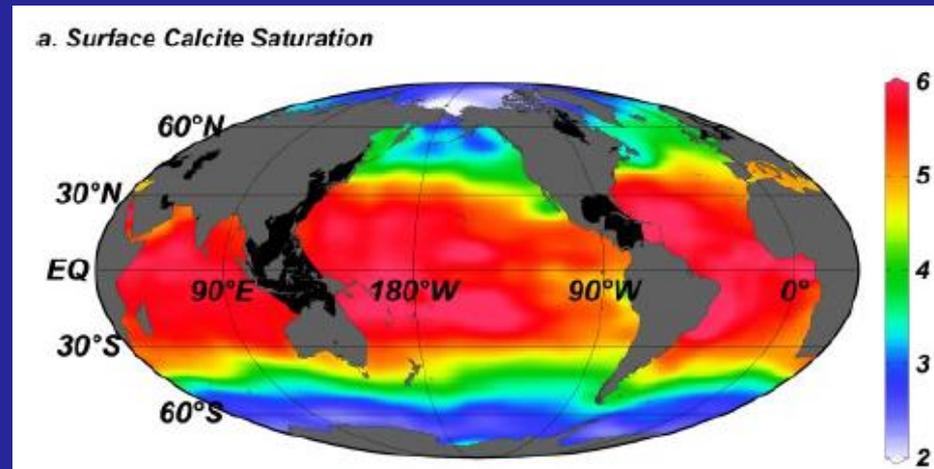
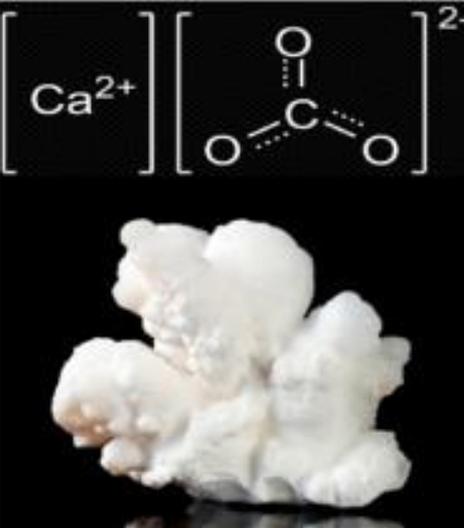
(Temperatura \uparrow solubilidade do CaCO_3 \downarrow)

águas quentes

$\text{Ca}^{++}/\text{Cl}^- \downarrow$

águas frias

$\text{Ca}^{++}/\text{Cl}^- \uparrow$



condições onde os elementos maiores não são conservativos

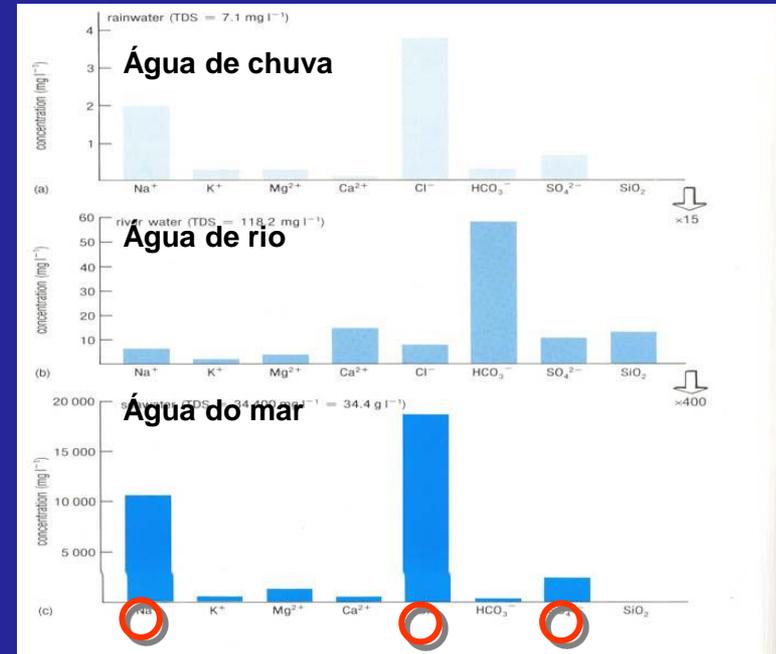
processos de troca c/ a atmosfera

Liberação de íons para a atmosfera na forma de aerossol.

~ 10×10^9 ton íons/ano para a atmosfera

Os principais são: Na^+ , Cl^- e $\text{SO}_4^{=}$

Importância: nucleação de nuvens



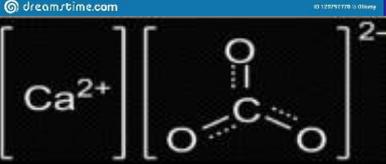
Na⁺

Cl⁻

SO₄⁼

processos de troca com sedimentos

A $[Mg^{++}]$ em águas intersticiais de sedimento diminuí pela reação com o $CaCO_3$ formando a dolomita $CaMg(CO_3)_2$



condições onde os elementos maiores não são conservativos

processos de troca com sedimentos

A $[K^+]$ tende a aumentar um pouco com a hidrólise dos feldspatos



Feldspato

mica

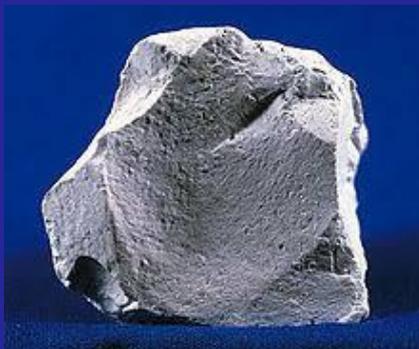


+ 2 H⁺



kaolinita

Ação das argilas – membrana permeável para certos íons



condições onde os elementos maiores não são conservativos

bacias anóxicas

A decomposição de matéria orgânica reduz a $[O_2]$ e pEH favorecendo o desenvolvimento das bactérias redutoras de sulfato.



Ex: fiordes (Noruega, Groenlândia, Chile e Nova Zelândia)

Cl⁻

Na⁺

SO₄⁼

Mg⁺²

Ca⁺²

K⁺

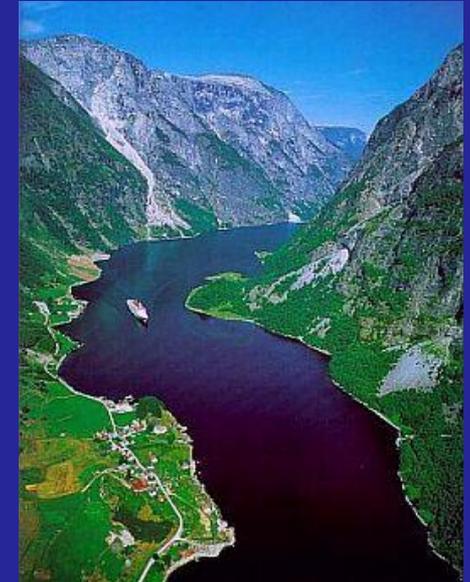
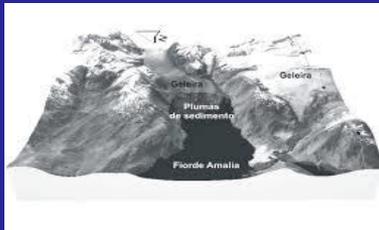
HCO₃⁻

Br⁻

Sr⁺²

BO₄⁻

F⁻



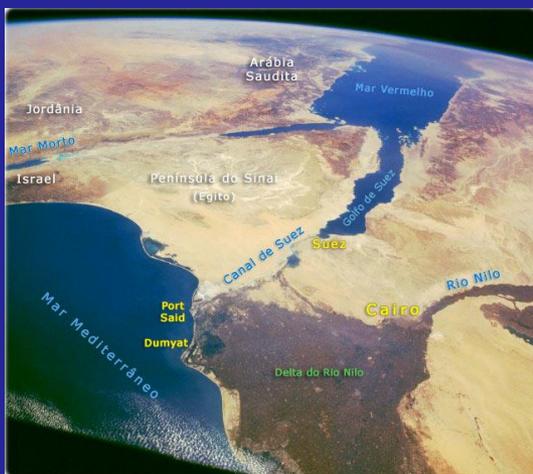
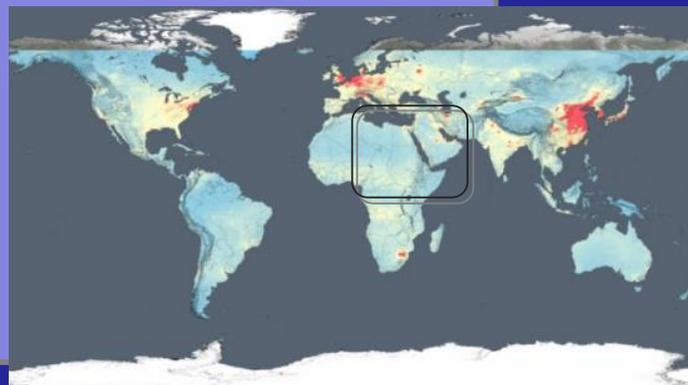
condições onde os elementos maiores não são conservativos

mistura com salmoras geológicas

Águas muito salinas e quentes podem ocorrer através de fissuras no solo oceânico.

Ex: **Mar Vermelho**

S = 255-326 e T = 45-58°C a 2000 m



Mg^{+2}/Cl^- , SO_4^{-2}/Cl^- , F^-/Cl^- , Br^-/Cl^-
menores que o esperados

Transporte de sais ocorre por
difusão molecular

Outro ex: **Golfo do México**

condições onde os elementos maiores não são conservativos

Cl⁻

Na⁺

SO₄⁼

Mg⁺²

Ca⁺²

K⁺

HCO₃⁻

Br⁻

Sr⁺²

BO₄⁻

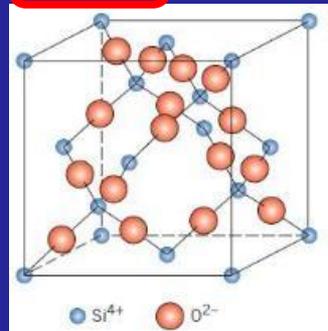
F⁻

vulcanismo submarino

Tem pouco efeito nas proporções relativas dos elementos maiores, apesar de contribuir como aumento de sílica dissolvida.

Pode alterar a relação F⁻/Cl⁻ devido a injeção de gases vulcânicos ricos em fluoretos

F/Cl ~ 8-9 x 10⁻⁵ (normal 6,7 x 10⁻⁵) no Atlântico Médio



Quais são os elementos menores?

1																	18																		
1,00794	1																	4,0026	2																
1	H																	He																	
	Hidrogênio																	Helônio																	
6,941(4)	3	9,0122	4																	10,811(3)	5	12,011	6	14,007	7	15,999	8	18,998	9	20,180	10				
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne											
	Lítio	Béριο																	Boro	Carbono	Nitrogênio	Oxigênio	Fluor	Neônio											
22,990	11	24,305	12																	26,982	13	28,086	14	30,974	15	32,06(5)	16	35,45	17	39,948	18				
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar											
	Sódio	Magnésio																	Alumínio	Silício	Fósforo	Enxofre	Cloro	Argônio											
39,098	19	40,078(4)	20	44,956	21	47,867	22	50,942	23	51,996	24	54,938	25	55,845(2)	26	58,933	27	58,693	28	63,546(3)	29	65,39(2)	30	69,723	31	72,61(2)	32	74,91(2)	33	78,96(3)	34	79,904	35	83,90	36
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																	
	Potássio	Calcio	Escândio	Titânio	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Cobalto	Níquel	Cobre	Zinco	Gálio	germânio	Ársenio	Selenio	Bromo	Criptônio																	
85,098	37	87,62	38	88,906	39	91,224(2)	40	92,906	41	95,94	42	96,906	43	101,07(2)	44	102,91	45	106,87	46	107,87	47	112,41	48	114,82	49	118,71	50	121,76	51	127,60	52	126,90	53	131,29(2)	54
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																	
	Rubídio	Estrôncio	Ítrio	Zircônio	Niobio	Molibdênio	Técnetio	Rútenio	Ródio	Paládio	Prata	Cádmio	Índio	Estanho	Antimônio	Telúrio	Iodo	Xenônio																	
132,91	55	137,33	56	173,054(2)	72	180,95	73	183,84	74	186,21	75	190,23(3)	76	192,22	77	195,08(3)	78	196,97	79	200,59(2)	80	204,38	81	207,98	82	208,98	83	209,98	84	209,99	85	222,02	86		
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																	
	Césio	Bário		Hafnício	Tântalo	Tungstênio	Rênio	Osmio	Írídio	Platina	Ouro	Mercurio	Tlânio	Chumbo	Bismuto	Polônio	Astato	Rádônio																	
223,02	87	226,03	88	261	104	261	105	261	106	267	107	277	108	286	109	286	110	272	111	285	112	286	113	289	114	289	115	293	116	294	117	294	118		
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																	
	Frâncio	Rádio		Rutherfordio	Dubnio	Seabórgio	Bório	Háscio	Moscúvio	Darmstádio	Roentgênio	Copernício	Nihílio	Fleróvio	Moscóvio	Livermório	Tennessio	Oganessônio																	
	LANTANÍDEOS		138,91	57	140,12	58	140,91	59	144,24(2)	60	146,92	61	150,36(3)	62	151,96	63	157,25(3)	64	158,93	65	162,50(2)	66	164,93	67	167,26(2)	68	168,93	69	172,04(2)	70	174,95	71			
			Lân tânio	Céριο	Praseodímio	Neodímio	Promécio	Samário	Europio	Gadolímio	Térbio	Dísprosio	Hólio	Éritio	Tulio	Ítrio	Lutécio																		
	ACTINÍDEOS		227,03	89	232,04	90	231,04	91	238,03	92	237,05	93	238,05	94	241,06	95	244,06	96	249,08	97	252,08	98	252,08	99	257,10	100	256,10	101	256,10	102	262,11	103			
			Actínio	Tório	Protactínio	Urânio	Neptúnio	Plutônio	Améριο	Cúrio	Béquerio	Califórnia	Einsteinio	Férmio	Mendelevio	Netúnio	Lavôrcio																		

elementos menores

< 1,0 mg/L

Representam ~ 0,02% do total dissolvido na água do mar

- **nutrientes**
- **traços**

A maior parte não é conservativa

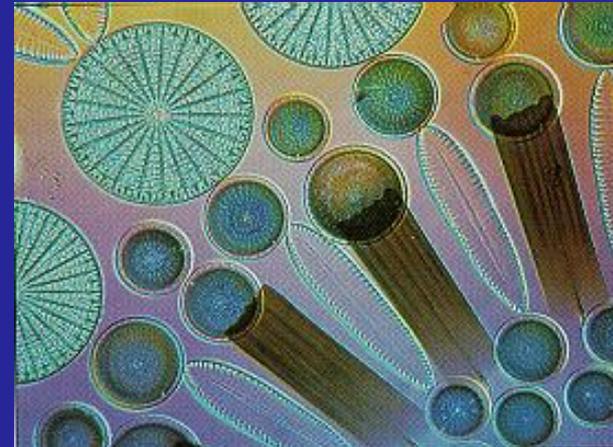
nutrientes

são constituídos por N, P e Si

constituintes da matéria orgânica viva

- proteínas (N)
- ATP (P)
- esqueletos diatomáceas (Si)

The image shows a standard periodic table of elements. Three elements are highlighted with red circles: Nitrogen (N) in the second row, 15th column; Phosphorus (P) in the third row, 15th column; and Silicon (Si) in the third row, 14th column. The table includes element symbols, atomic numbers, and names in Portuguese.



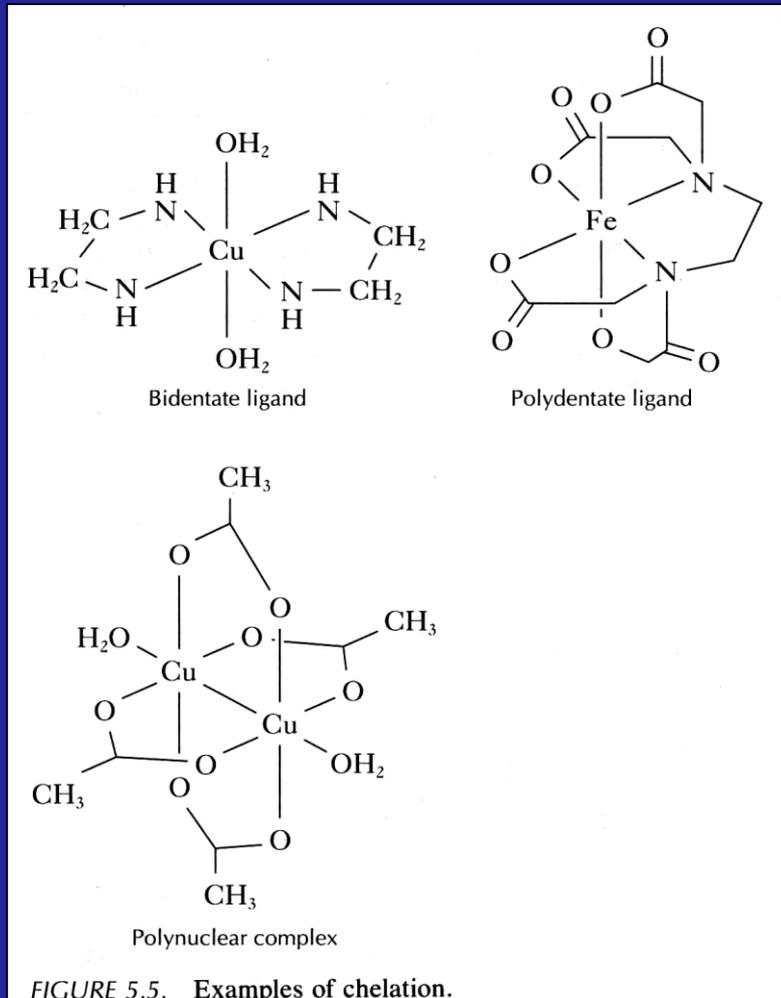
são constituídos pela maioria dos metais

The image shows a periodic table of elements. The element Iron (Fe) is highlighted with a red circle. Other elements like Manganese (Mn) and Zinc (Zn) are also highlighted with red circles. The table includes atomic numbers, symbols, and names for various elements, including the lanthanides and actinides series.

1																	18
1,00704 1																	4,0026 2
1 H Hidrogênio																	He Hélio
3,04103 3 Li Lítio	9,0122 4 Be Berílio											10,811 5 B Boro	12,011 6 C Carbono	14,007 7 N Nitrogênio	15,999 8 O Oxigênio	18,998 9 F Fluor	20,180 10 Ne Neônio
22,990 11 Na Sódio	24,304 12 Mg Magnésio											26,982 13 Al Alumínio	28,086 14 Si Silício	30,974 15 P Fósforo	32,06 16 S Enxofre	35,45 17 Cl Cloro	39,948 18 Ar Argônio
39,098 19 K Potássio	40,078 20 Ca Cálcio	44,956 21 Sc Escândio	47,867 22 Ti Titânio	50,942 23 V Vanádio	51,996 24 Cr Cromo	54,938 25 Mn Manganês	58,933 26 Fe Ferro	58,933 27 Co Cobalto	58,933 28 Ni Níquel	63,546 29 Cu Cobre	65,380 30 Zn Zinco	69,723 31 Ga Gálio	72,630 32 Ge Germânio	74,922 33 As Arsênio	78,972 34 Se Selênio	79,904 35 Br Bromo	83,80 36 Kr Criptônio
85,468 37 Rb Rubídio	87,62 38 Sr Estrôncio	88,906 39 Y Ítrio	91,224 40 Zr Zircônio	92,906 41 Nb Niobênio	95,94 42 Mo Molibdênio	98,906 43 Tc Técnetio	101,07 44 Ru Rútenio	102,91 45 Rh Ródio	106,37 46 Pd Paládio	107,87 47 Ag Prata	112,41 48 Cd Cádmio	114,82 49 In Índio	118,71 50 Sn Estanho	127,3 51 Sb Antimônio	127,60 52 Te Telúrio	127,60 53 I Iodo	131,29 54 Xe Xenônio
132,91 55 Cs Césio	137,33 56 Ba Bário	•	178,49 72 Hf Háfnio	180,95 73 Ta Tântalo	183,84 74 W Wolfrâmio	186,21 75 Re Rênio	190,23 76 Os Ósmio	192,22 77 Ir Írídio	195,08 78 Pt Platina	196,97 79 Au Ouro	200,59 80 Hg Mercúrio	204,38 81 Tl Tlúcio	208,98 82 Pb Chumbo	208,98 83 Bi Bismuto	208,98 84 Po Polônio	209 85 At Astato	222 86 Rn Radônio
223,02 87 Fr Frâncio	226,10 88 Ra Rádio	•	261 104 Rf Rutherfordio	261 105 Db Dubnio	261 106 Sg Seabórgio	261 107 Bh Bório	277 108 Hs Háscio	285 109 Mt Moscúvio	289 110 Ds Darmstádio	291 111 Rg Roentgenio	294 112 Cn Copernício	297 113 Nh Nihônio	299 114 Fl Flúvio	304 115 Mc Moscóvio	315 116 Lv Livermório	315 117 Ts Tenessio	324 118 Og Oganessônio
LANTANÍDEOS		138,91 57 La Lantânio	140,91 58 Ce Cério	140,91 59 Pr Praseodímio	144,24 60 Nd Néodímio	147,07 61 Pm Promécio	150,37 62 Sm Samarécio	151,96 63 Eu Európio	157,25 64 Gd Gadolímio	158,93 65 Tb Terbécio	162,50 66 Dy Dísprosio	164,93 67 Ho Hólio	167,26 68 Er Érbio	168,93 69 Tm Tulácio	173,04 70 Yb Ítrio	174,97 71 Lu Lúteo	
ACTINÍDEOS		227,03 89 Ac Actínio	232,04 90 Th Tório	231,04 91 Pa Protactínio	238,03 92 U Urânio	237,05 93 Np Neptúlio	238,03 94 Pu Plutônio	244,06 95 Am Americônio	244,06 96 Cm Curvônio	248,07 97 Bk Berkelécio	251,08 98 Cf Califórnio	252,08 99 Es Eisencônio	257,10 100 Fm Fermício	261,10 101 Md Mendelevício	261,10 102 No Nobelécio	262,11 103 Lr Lawrécio	

ferro
manganês
cobre
cobalto
zinco
vanádio
etc...

traços



Fe (Fe⁺³)

Um dos mais estudados
Importância biológica

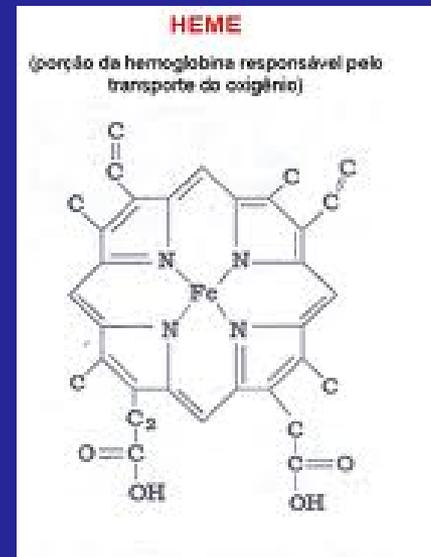


Figura: Exemplos de complexos com metais de transição.

elementos menores

<i>elemento</i>	<i>abundância (mg/L)</i>
<i>Si</i>	3,0000
<i>N</i>	0,5000
<i>P</i>	0,0700
<i>Fe</i>	0,0100
<i>Mn</i>	0,0020
<i>Zn</i>	0,0100
<i>Cu</i>	0,0030
<i>Co</i>	0,0005
<i>V</i>	0,0020



elemento menor?

Por quê?

[Si] > 1 mg/L

elementos menores

Processos de introdução no oceano

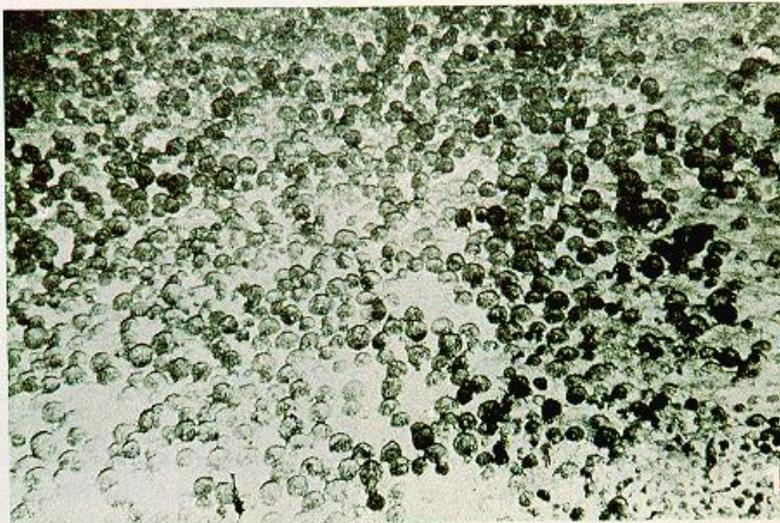
- lixiviação dos continentes
- transporte pelos aerossóis atmosféricos (Hg)
- Ⓣ vulcanismo submarino (Co, Ni no Pacífico)
- Ⓣ atividade humana (Pb)

Fatores que alteram a [elementos menores]

a) Interação entre elementos-traço e precipitados



(a)



(b)

adsorção em precipitados inorgânicos
depende pH e pEh

Ex: Al, Fe, Cr, Ti, Be

- **a₁) ambiente oxidante**

A formação dos nódulos de ferro-manganês remove o Fe e Mn dos oceanos → [Me] ↓

- **a₂) ambiente redutor**

formação de H₂S com ausência de O₂

Metais estão nas suas valências inferiores e pptam como sulfetos

→ [Me] ↓

Fatores que alteram [elementos menores]

b) Interação entre elementos-traço e organismos marinhos

ordem de concentração: estômago > rim > fígado > coração > músculo > carapaça



Em vieira comum

Fator de concentração



glândula digestiva

>

músculo

>

carapaça

10^6

10^3

10

Formam quelatos mais estáveis com metais de transição

Adsorção pelas superfícies mucosas (contém glicoproteínas)

Fatores que alteram [elementos menores]

b) Interação entre elementos-traço e organismos marinhos

Os organismos marinhos podem concentrar 10^6 vezes a concentração desses elementos na água do mar

afinidade por cátions $Me^{+4} > Me^{+3} > Me^{+2} > Me^{+}$

Ex: Plâncton: $Fe^{+3} > Al^{+3} > Ti^{+3} > Cr^{+3}$

alga marrom: $Fe^{+3} > La^{+3} > Cr^{+3} > Ga^{+3} > Al^{+3} > Pb^{+2}$

elementos mais pesados são mais assimilados que os menos pesados

geralmente não concentram ânions

Exceções: NO_3^- e $PO_4^{=}$ são concentrados

$Br^- < I^-$ e $F^- > Cl^-$ (é rejeitado)

$SO_4^{=}$ < $MoO_4^{=}$ < $WO_4^{=}$

Na, Mg, Br, F e $S^{=}$ fator de concentração ~1

Classificação dos elementos no oceano

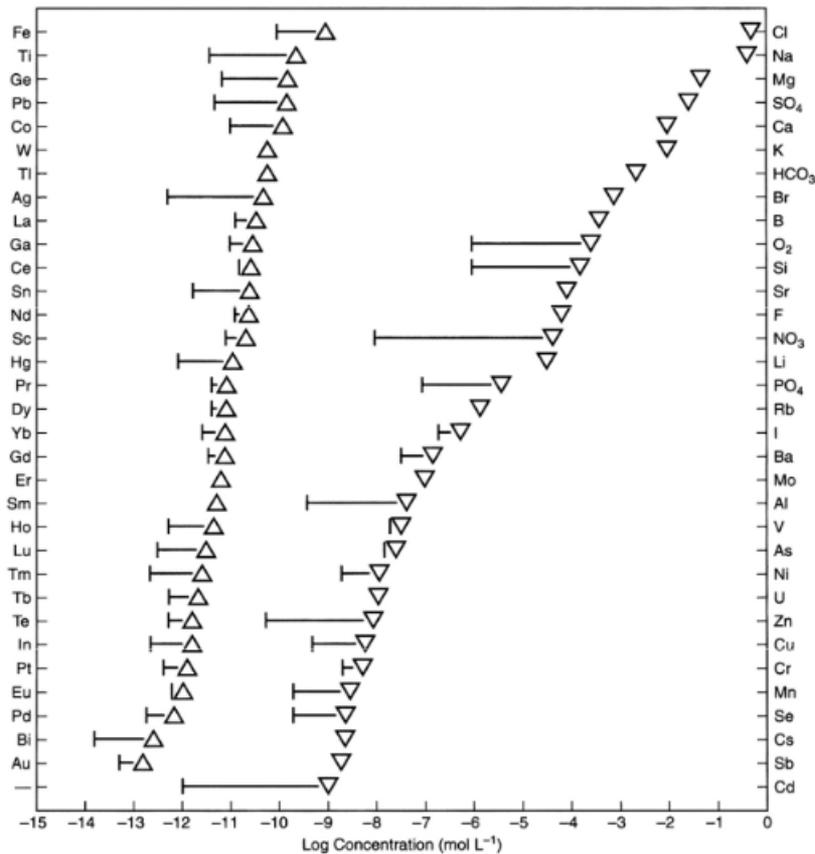
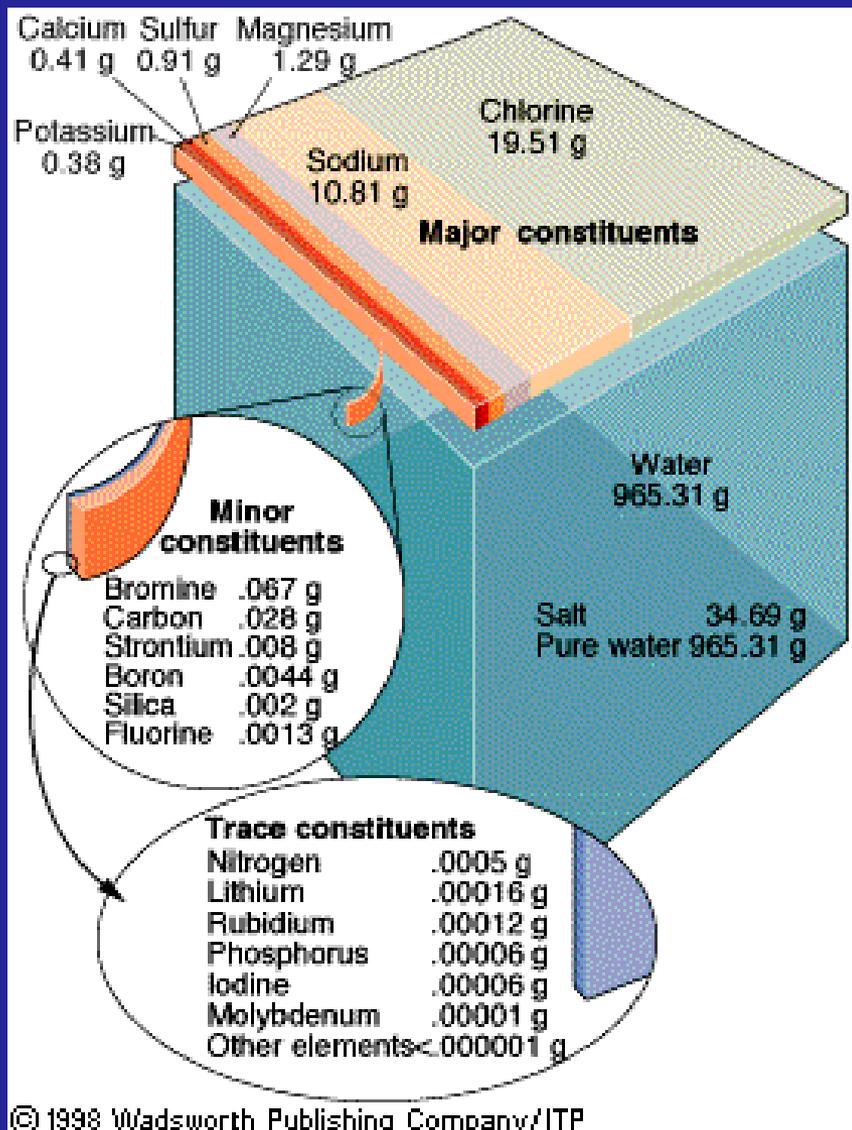


FIGURE 1.1.1: A graphical illustration of the dissolved concentrations of elements and some compounds expressed as log to the base 10 [Johnson and Jannasch, 1994]. The higher concentration elements are given on the right-hand side and the lower concentration elements are given on the left-hand side. The bars represent the range of concentrations in the ocean. The full range of concentrations covers almost 12 orders of magnitude.

Sarmiento & Gruber 2006

Concentrações médias dos elementos no oceano

Classificação dos elementos no oceano



1. maiores

(Na, Cl, Mg, S, Ca, K)

2. menores

(Br, C, Sr, B, Si, F)

3. traços

(N, P, Li, I + demais)

Classificação dos elementos no oceano

Ia	IIa	Traço < 50 pM		Menores 0.5-50µM		Traço 0.5-50 nM		Maiores 0.5-50 mM		Maiores >50mM		IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi		
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			

1. maiores 0,05 - 750 µM

1. menores 0,05 - 50 µM

3. traços 0,05 - 50 nM

Classificação de Broecker

- | | |
|-------------------|--|
| 1. Ilimitados | elementos maiores,
Ca, C, Si |
| 2. Biolimitantes | N, Si, P, Fe |
| 3. Intermediários | O, Ca, C, Sr, Ba, Ra, Se,
maioria dos elementos menores |

Estrutura eletrônica dos elementos

Elemento	K		L		M			N	
	s		s	p	s	p	d	s	p
Ne	2		2	6					
Na	2		2	6	1				
Mg	2		2	6	2				
Al	2		2	6	2	1			
K	2		2	6	2	6		1	
Ca	2		2	6	2	6		2	
Mn	2		2	6	2	6	5	2	
Fe	2		2	6	2	6	6	2	
Co	2		2	6	2	6	7	2	
Ni	2		2	6	2	6	8	2	
Cu	2		2	6	2	6	10	1	
Zn	2		2	6	2	6	10	2	

Camada de valência

Classificação de Goldberg

1. Cátions d^0

Configuração de gás nobre ($8 e^-$)

(Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Be^{+2} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

Lantanídeos, actnídeos, Al^{+3} , Sc^{+3} , Ti^{+3} , Th^{+4}

2. Cátions d^{10}

gás nobre e orbital d completo ($18 e^-$)

(Ag^+ , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Cu^+)

3. Cátions d^{1-9}

Metais de transição (orbital d incompleto)

(Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})

Cátions d^0

Formam poucos complexos e com ligantes contendo átomos com alta eletronegatividade (F^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-})

Ex: MgF^+ , CaF^- , $NaSO_4^-$, $Al(OH)_3$

Estabilidade do complexo $\uparrow \rightarrow$ carga \uparrow ou \downarrow raio atômico na mm série

Íon	$\text{Log}K_{MF}$	$\text{Log}K_{MOH}$	Raio (Å)
Be^{2+}	4,29	10,28	0,31
Mg^{2+}	1,82	2,3	0,65
Ca^{2+}	1,04	1,4	0,99
Sr^{2+}	-	0,9	1,13
Ba^{2+}	0,45	0,8	1,35



\rightarrow Força do complexo relacionada às interações eletrostáticas (proporcional a Z^2/r)

Cátions d^{10}

formam complexos estáveis com haletos

F^- , Br^- , Cl^-

Cl^- predomina porém OH^- pode competir

Estabilidade do complexo $\uparrow \rightarrow$ peso atômico ou tamanho do ligante \uparrow

complexo	Cu^+	Ag^+	raio (Å)
M-F	-	-0,3	1,36
M-Cl	2,71	3,0	1,81
M-Br	3,15	4,3	1,95
M-I	7,20	8,1	2,16



Cátions $d^1 - d^9$

Formam complexos com ligantes orgânicos

(p. ex: EDTA, etilenodiamina)

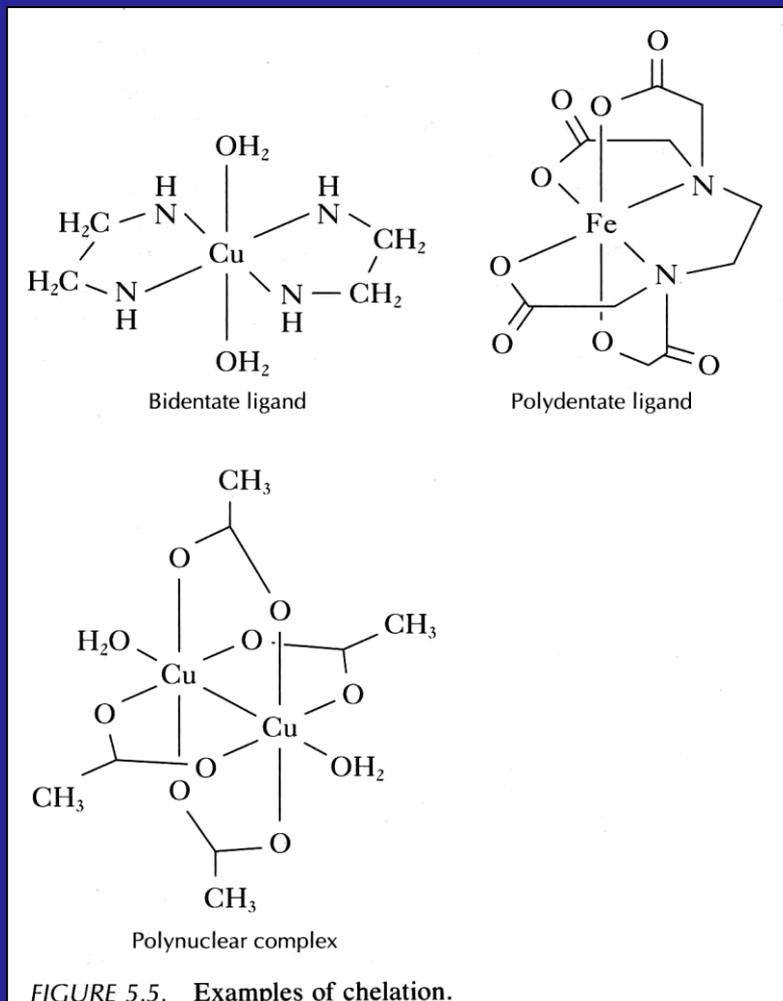
Mais estudados

Ordem de Estabilidade de Irving-Williams ($Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$)

Íon	EDTA	NTA	EtDiAm
Mn^{2+}	14	7,4	2,7
Fe^{2+}	14	8,3	4,3
Co^{+2}	16	10,5	5,9
Ni^{2+}	18	11,4	7,9
Cu^{2+}	19	12,8	10,5
Zn^{2+}	16	10,5	6,0

EDTA = ác. Etilenodiamina tetracético, NTA = ac. Nitrilo triacético, EtDiAm = Etileno diamida

Cátions $d^1 - d^9$



Fe (Fe^{+3})

Um dos mais estudados
Importância biológica

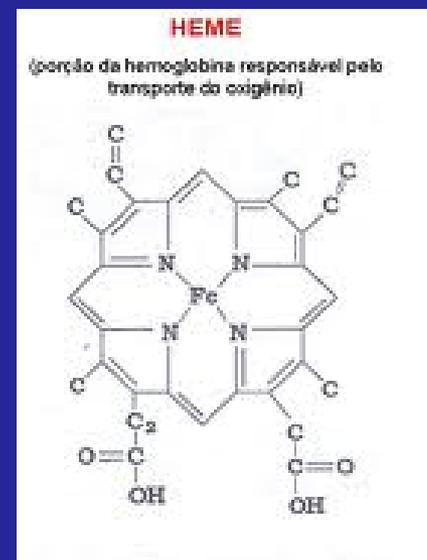
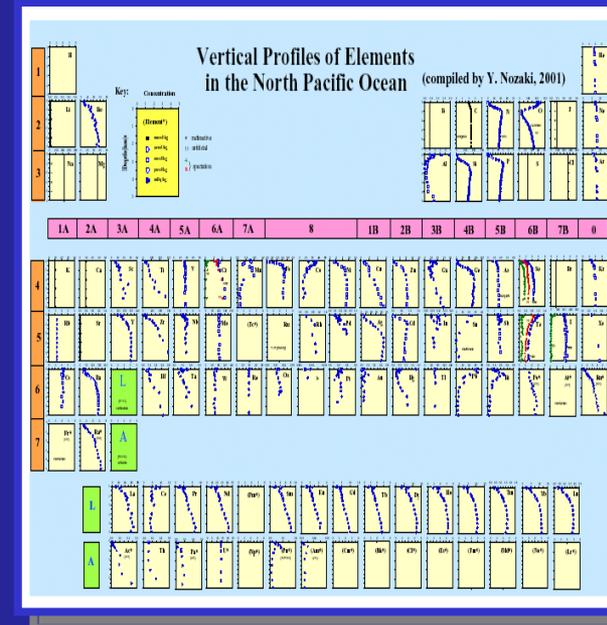


Figura: Exemplos de complexos com metais de transição.

Classificação de Nozaki

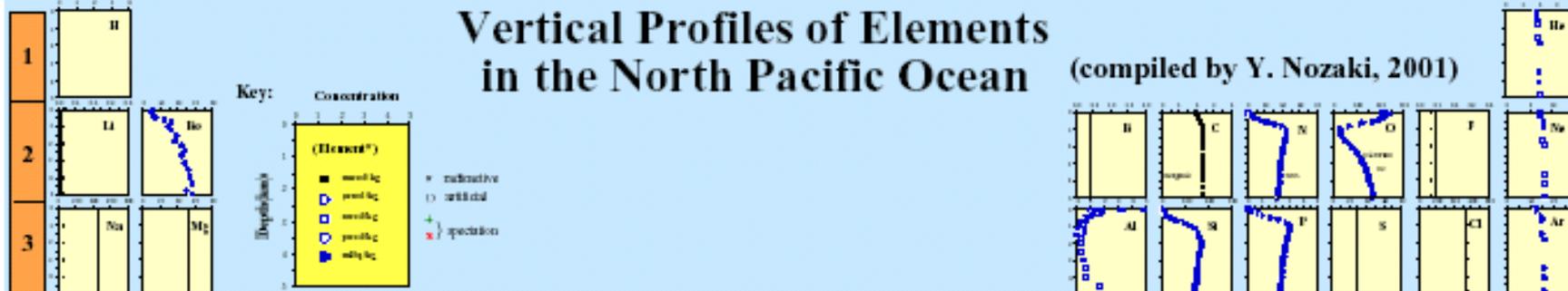
1. Conservativos (elementos maiores)
2. Nutrientes $[\text{sup}] < [\text{fundo}]$
(N, P, Si, Ni, Zn, Cd, Ba, Ge)
3. removidos pelas partículas $[\text{sup}] > [\text{fundo}]$
(Al, Mn, Co, Ce, Pb, Bi, Th)
4. Redox controlado (+ 1 estado de oxidação)
(Cr, As, Se, I, Te, Pu, etc)

Alguns elementos podem pertencer a mais de uma categoria
Ex: Be, Cu, Ga, Zr são nutrientes e redox controlado

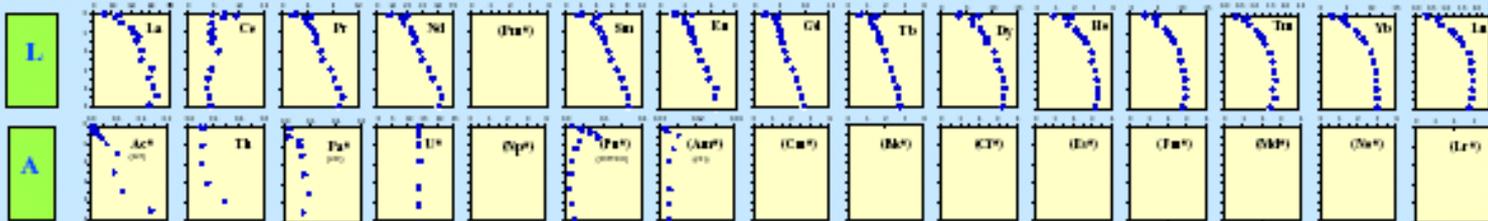
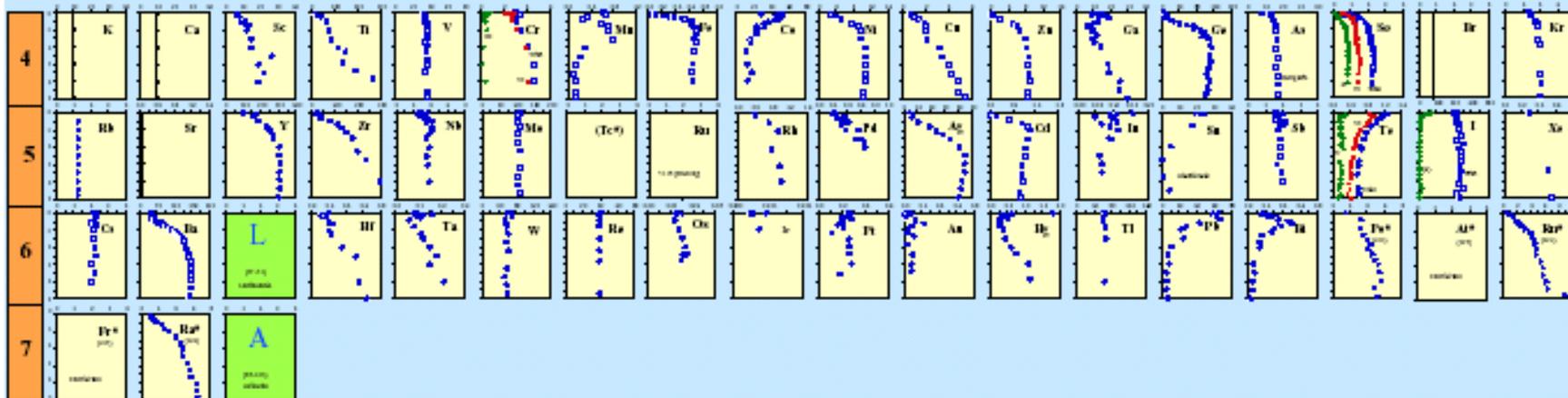


Vertical Profiles of Elements in the North Pacific Ocean

(compiled by Y. Nozaki, 2001)



1A 2A 3A 4A 5A 6A 7A 8 1B 2B 3B 4B 5B 6B 7B 0



O que determina a [elementos] no oceano?

elementos	abundância na crosta terrestre (%)	concentração na água do mar (mg.L ⁻¹)
Na	2,4	10.770
Cl	0,013	19.500
Mg	2,3	1.290
K	2,1	380
S (SO ₄)	0,026	905
Ca	4,1	412
Mn	0,5	0,0002
Pb	0,001	0,0000005
Fe	2,4	0,002
Al	6,0	0,002

As concentrações dos elementos são determinadas pela sua abundância na crosta terrestre e comportamento nos ciclos biogeoquímicos

O determinante principal da concentração é a eficiência dos processos de remoção, como expresso pelo tempo de residência

Tempo de Residência

O tempo médio (τ) que um elemento permanece na água do mar é definido por:

$$\tau = \frac{A}{d_A/d_t}$$

onde:

A = massa total do elemento no mar

d_A/d_t = massa introduzida ou removida do mar
em 1 ano

Determina um balanço na concentração do elemento no oceano e depende principalmente da reatividade química deste elemento

quanto tempo os elementos químicos permanecem na água do mar???

τ_{alto} → baixa reatividade

τ_{baixo} → alta reatividade

O tempo de residência também está relacionado com o tempo de mistura completa da coluna de água.

Em águas profundas é estimada em ~ 500-1000 anos

tempo de residência dos elementos no oceano

elementos	tempo de residência (anos)
Na	$2,6 \cdot 10^8$
Mg	$4,5 \cdot 10^7$
Sr	$1,9 \cdot 10^7$
Li	$1,9 \cdot 10^7$
K	$1,1 \cdot 10^7$
Ca	$8,0 \cdot 10^6$
Zn	$1,8 \cdot 10^5$
Cu	$5,0 \cdot 10^4$
Co	$1,8 \cdot 10^4$
V	$1,0 \cdot 10^4$
Si	$8,0 \cdot 10^3$
Mn	$1,4 \cdot 10^3$
Cr	$3,5 \cdot 10^2$
Th	$3,4 \cdot 10^2$
Ti	$1,6 \cdot 10^2$
Fe	$1,4 \cdot 10^2$
Al	$1,0 \cdot 10^2$

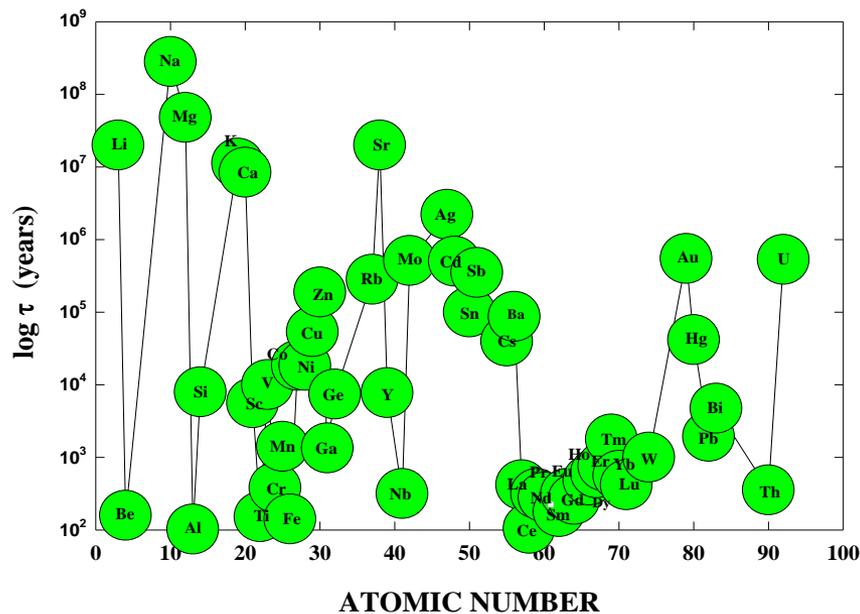
Cálcio é muito reativo e tem alto tempo de residência. Por quê?

O Cálcio é precipitado e dissolvido muitas vezes antes de ser incorporado ao sedimento ou organismos

Formam hidróxidos insolúveis



tempo de residência vs número atômico



A diminuição dos tempos de residência dos elementos alcalinos (Na ao Cs) reflete as variações de suas **reatividades** no oceano

O decréscimo do tempo residência com o aumento do número atômico está em acordo como comportamento dos metais alcalinos

As reações podem envolver equilíbrio de troca iônica com minerais argilosos no fundo oceânico.

Elementos com Tempo de residência < 1000 anos

(Be, Al, Ti, Cr, Fe, Nb, Th) rapidamente incorporados ao sedimento

Alguns são reativos com compostos do sedimento

Ex: minerais de ferro-manganês e aluminossilicatos hidratados (zeólitos)

Como se determina o tempo de residência dos elementos no oceano?

O tempo de residência de um elemento no oceano pode ser obtido

- a) A partir da composição média da água de todos os rios do mundo e da soma das suas descargas anuais
- a) Dados da taxa de sedimentação média anual do elemento

Apesar das dificuldades para quantificar todos os fatores envolvidos no modelo, os dois métodos dão resultados ~ compatíveis entre si.

tempo de residência dos elementos no oceano (milhões de anos)

elementos	"Input" rios	Sedimentação
Na	210	260
Mg	22	45
Li	12	19
K	10	11
Sr	10	19
Ca	1	8
Si	0,935	0,01
Ni	0,015	0,018
Pb	0,00056	0,002
Al	0,0031	0,0001

A concordância entre os dois modelos é bem razoável considerando a simplicidade do modelo para os oceanos

Fonte: Millero, 1996

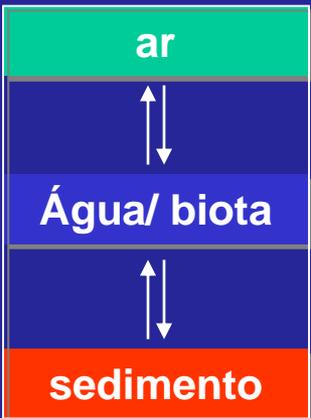
Os valores variam 6 ordens de magnitude
- Na ($2,6 \cdot 10^8$ anos) ao Al (100 anos) -

tempo de residência dos elementos no oceano

Trabalhos pioneiros de Barth (1952)

considerou o oceano como um reservatório simples

A = quantidade do elemento no mar
Q = fluxo do elemento adicionado ao mar
R = fluxo do elemento removido do mar



A quantidade do elemento (A) permanecerá CONSTANTE se for adicionado ao mar (Q) com a mesma velocidade que é removido (R) pelos sedimentos, devolução à atmosfera ou incorporação biológica

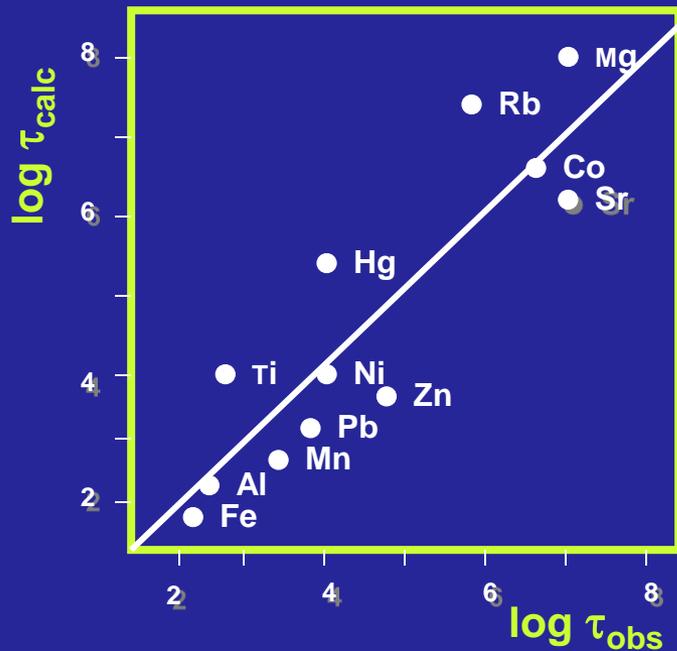
Barth usou as estimativas do “input” pelos rios para vários elementos

tempo de residência dos elementos no oceano



$$\text{tempo de residência } (\tau) = \frac{[A]}{R} = \frac{[A]}{Q}$$

tempo de residência dos elementos no oceano



Whitfield *et al.* (1981) desenvolveram uma correlação semi-empírica dos tempos de residência para os elementos

$$\log \tau = 2,6 \log [C_{sw}/C_{rw}] = a \cdot \Delta H_h + b$$

Onde:

C_{sw} = [elemento] na água do mar

C_{rw} = [elemento] na água do rio

ΔH_h = calor de hidratação do elemento

$$a = 0,00452$$

$$b = - 0,6$$

Parâmetros de ajuste

tempo de residência dos elementos no oceano

Vários cuidados devem ser tomados quando as estimativas são feitas pela introdução de rios

Deve-se também considerar também a reciclagem dos elementos do mar p/ continente e vice-versa

O Cl^- que vai para os oceanos vindo dos rios é reciclado muitas vezes do sal marinho que é transportado do continente para o mar.

Limitações do modelo

- Supõem que a composição química seja uniforme e que os oceanos tenham volume, pressão e temperatura constantes
- É válido se a velocidade de mistura for muito maior que a taxa de introdução ou remoção deste elemento

A mistura completa do elemento no oceano deve ocorrer num tempo menor que o seu tempo de residência

Limitações do modelo

P/ elementos maiores (Na^+ , K^+ , SO_4^{\equiv})

Tempo de mistura < tempo residência dos elementos

dos oceanos $2,6 \cdot 10^8$ anos p/ Na^+

500 – 1000 anos $4,5 \cdot 10^7$ anos p/ K^+

- satisfatório para 66 elementos
- Não se aplica para Ca e Mg

P/ elementos menores (Al, Fe, Ti)

Tempo de mistura > tempo residência dos elementos

dos oceanos 100 anos p/ Al

500 – 1000 anos 140 anos p/ Fe

Por que os elementos maiores apresentam proporções constantes?

Tempo de mistura dos oceanos	< tempo residência dos elementos
500 – 1000 anos	2,6 . 10⁸ anos p/ Na⁺
	4,5 . 10⁷ anos p/ K⁺

Porque a taxa que a água se move dentro e através dos oceanos é muito mais rápida do que os processos químicos que atuam na introdução e remoção dos constituintes maiores.

tempo de residência da água no oceano

THE WATER CYCLE



tempo de residência da água no oceano

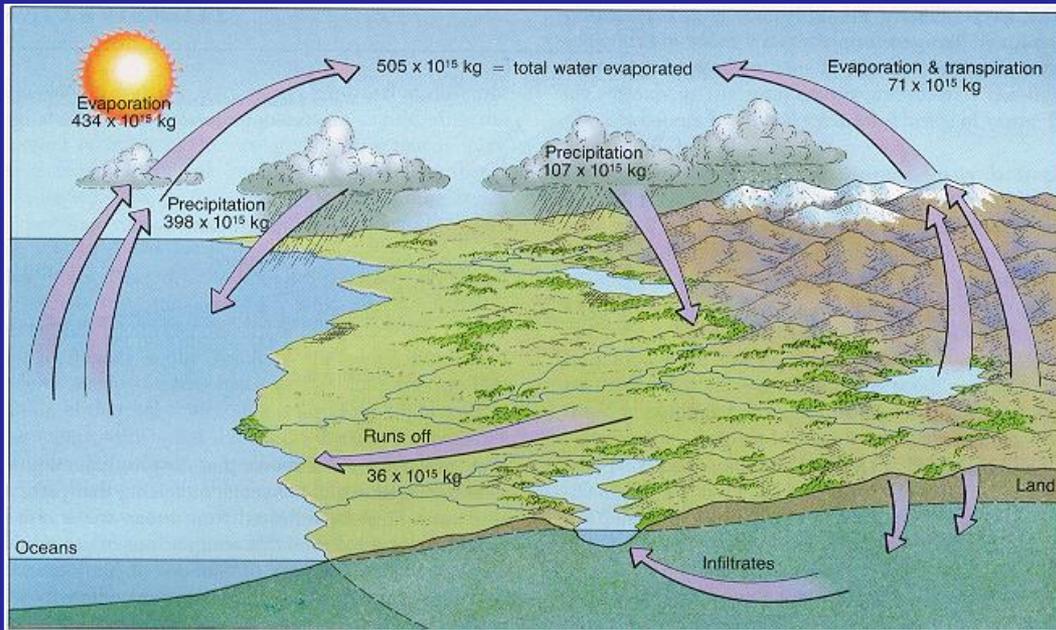
Qual o tempo de residência da água no oceano?

- a) 20 anos
- b) 200 anos
- c) 1200 anos
- d) 3200 anos

Qual o tempo de residência da água na atmosfera?

- a) 1 dia
- b) 11 dias
- c) 111 dias
- d) 1111 dias

tempo de residência da água no oceano



$$\tau = \frac{A}{d_A/d_t}$$

τ = tempo de residência
 A = massa total do elemento no mar
 d_A/d_t = massa introduzida ou removida do mar em 1 ano

Taxa de evaporação

continentes = 71 x 10¹⁵ litros/ano
oceanos = 434 x 10¹⁵ litros/ano

Taxa de precipitação

continentes = 107 x 10¹⁵ litros/ano
oceanos = 398 x 10¹⁵ litros/ano

Volume oceano = 1.400.000 x 10¹⁵ litros

Volume de água no ar = 15,5 x 10¹⁵ litros

Taxa drenagem continental = 36 x 10¹⁵ litros/ano

Questões:

- Qual o tempo de residência da água no oceano?

tempo de residência da água no oceano

$$\tau = \frac{A}{d_A/d_t}$$

$$= \frac{\text{Volume do oceano}}{\text{Taxa de entrada ou saída}}$$

$$\tau \sim 3.225 \text{ anos}$$

Volume oceano = $1.400.000 \times 10^{15}$ litros

Taxa de entrada

- drenagem continental = 36×10^{15} litros/ano

- Precipitação nos oceanos = 398×10^{15} litros/ano

$$\tau_{\text{água}} = \frac{1.400.000 \times 10^{15} \text{ litros}}{(36 + 398) \times 10^{15} \text{ litros/ano}} \sim 3225,81 \text{ anos}$$

Taxa de remoção

- evaporação nos oceanos = 434×10^{15} litros/ano

$$\tau_{\text{água}} = \frac{1.400.000 \times 10^{15} \text{ litros}}{434 \times 10^{15} \text{ litros/ano}} \sim 3225,81 \text{ anos}$$

Questões:

- Qual o tempo de residência da água na atmosfera?

tempo de residência da água na atmosfera

$$\tau = \frac{A}{d_A/d_t}$$

$$= \frac{\text{Volume H}_2\text{O atmosfera}}{\text{Taxa de entrada ou saída}}$$

$$\tau \sim 11 \text{ dias}$$

Volume água atmosfera = $15,5 \times 10^{15}$ litros

Taxa de entrada

- evaporação dos continentes = 71×10^{15} litros/ano
- evaporação dos oceanos = 343×10^{15} litros/ano

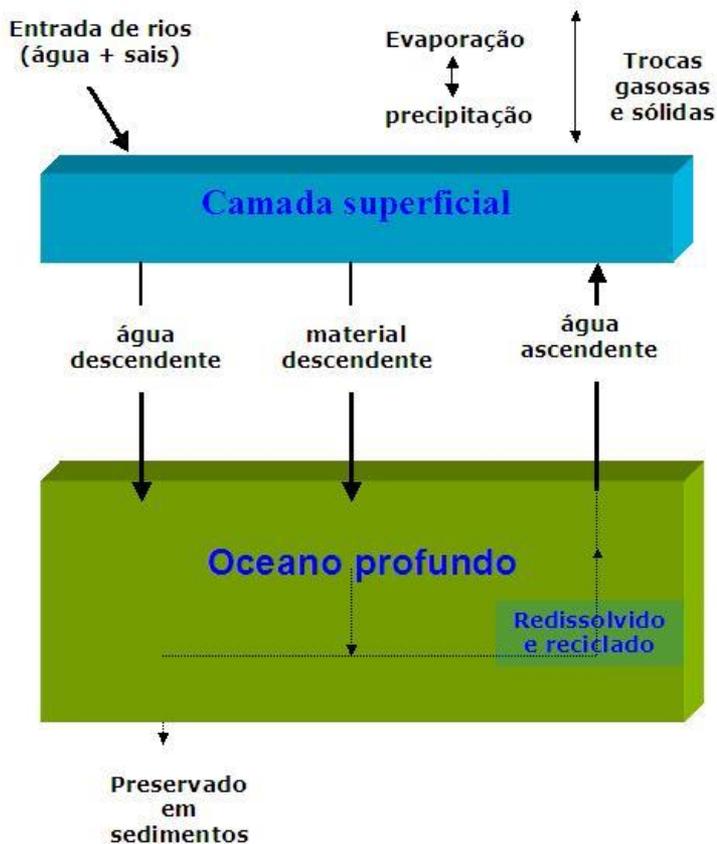
$$\tau_{\text{água}} = \frac{15,5 \times 10^{15} \text{ litros}}{(71 + 343) \times 10^{15} \text{ litros/ano}} \sim 0,0307 \text{ anos}$$

Taxa de remoção

- precipitação nos oceanos = 398×10^{15} litros/ano
- precipitação nos continentes = 107×10^{15} litros/ano

$$\tau_{\text{água}} = \frac{15,5 \times 10^{15} \text{ litros}}{(398 + 107) \times 10^{15} \text{ litros/ano}} \sim 0,0307 \text{ anos}$$

Quanto tempo os elementos químicos permanecem na água do mar???



Modelo estacionário

Embora os ciclos biogeoquímicos incluam processos que levam centenas de milhões de anos, estes ciclos tem se mantido por bilhões de anos e se considera que estão num estado estacionário bem aproximado

Estado estacionário é quando a quantidade total de 1 elemento em cada compartimento permanece ~ o mesmo tempo, ou seja, a taxa de entrada é igual a taxa de remoção.

Para a maioria dos elementos a taxa de entrada é ~ à taxa de remoção

Mas pode ser útil para:

- **Fornecer um método para estimar a taxa de alguns processos que são difíceis de medir diretamente**
Ex: se podemos medir a concentração de um elemento num estuário e a taxa de entrada deste elemento pelos rios, então podemos calcular a taxa pela qual está sendo removido para o sedimento
- **Para determinar o destino provável de um contaminante liberado para o oceano.**
Se o tempo for longo pode causar poluição.
Se o tempo for curto, adições serão rapidamente removidas (geralmente para os sedimentos)

