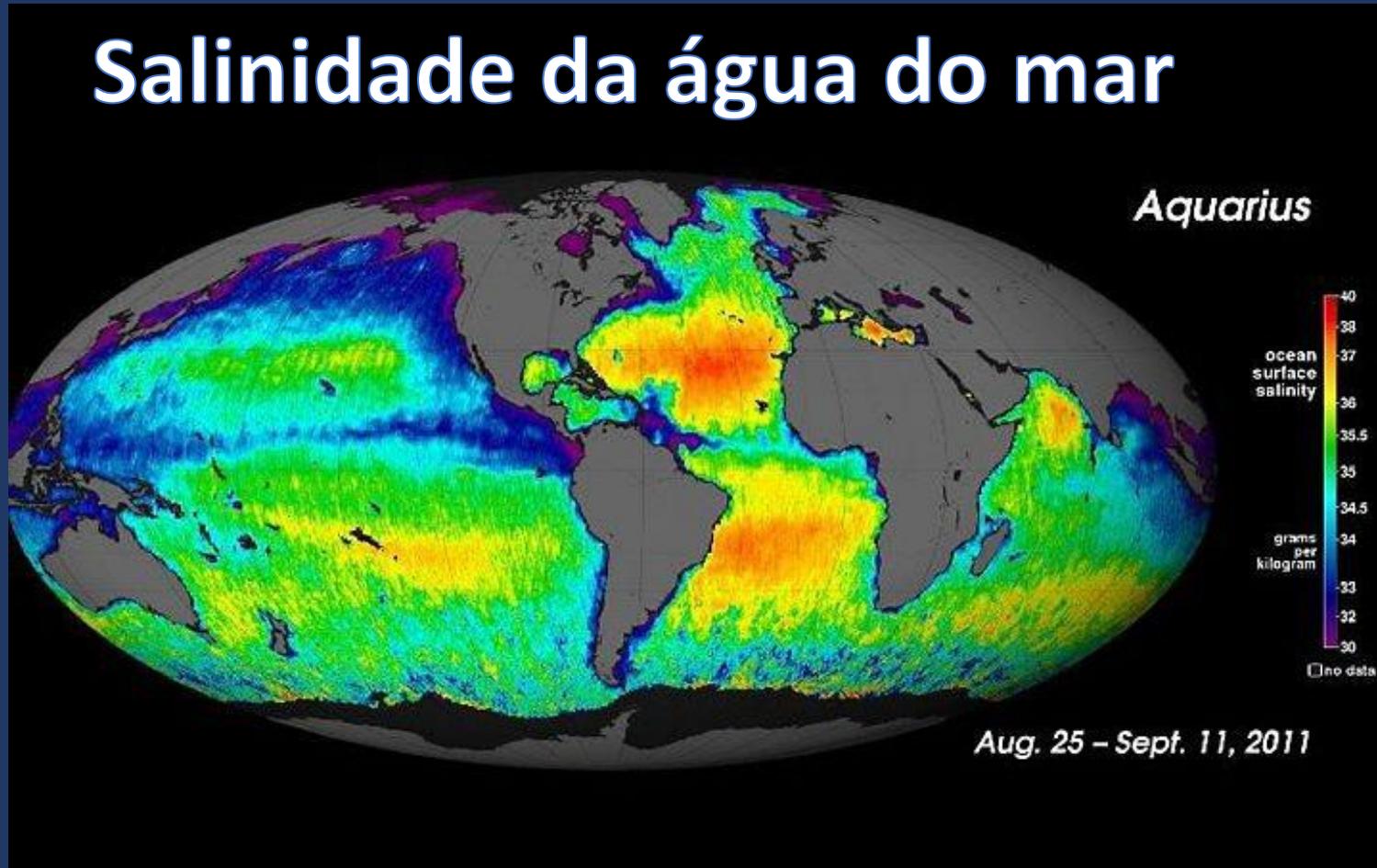


2100106

SISTEMA OCEANO - Poli Naval

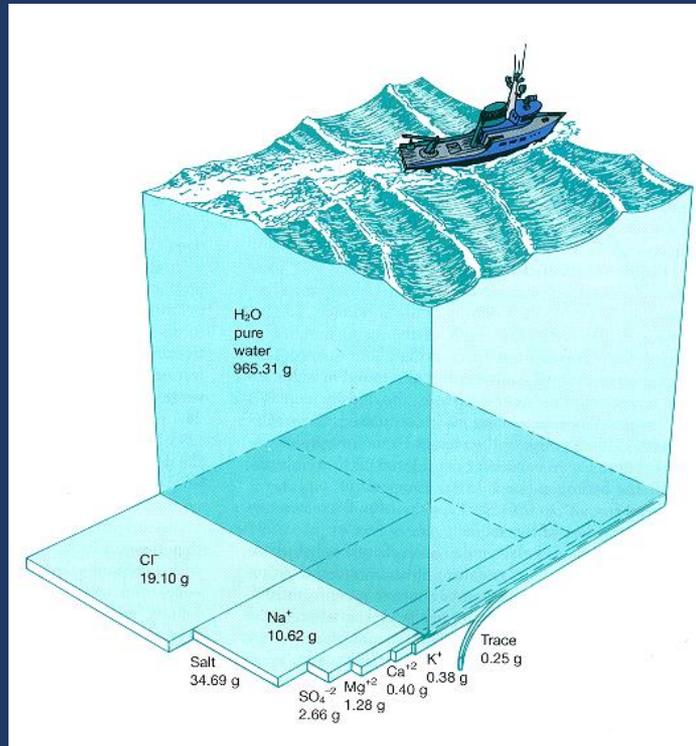
# Salinidade da água do mar



*Profa. Rosalinda Carmela Montone*  
*Instituto Oceanográfico – Universidade de São Paulo*

# Salinidade

**S = massa dos constituintes dissolvidos na água do mar**  
**massa de solução**



**1 Kg água do mar**

**96,5 % H<sub>2</sub>O**

**3,5 % sais**

**35 ‰**

# Conceito de Salinidade



**Séc. IV a.C. 384-322 a.C. – Aristóteles  
(filósofo grego)**

**material dissolvido na água do mar era de  
origem terrestre**



**Séc. I (3 a.C) – séc. I (65 d.C) – Sêneca  
(filósofo romano)**

**Nível constante dos oceanos  
devido ao processo de evaporação  
Assim como o teor de sal**

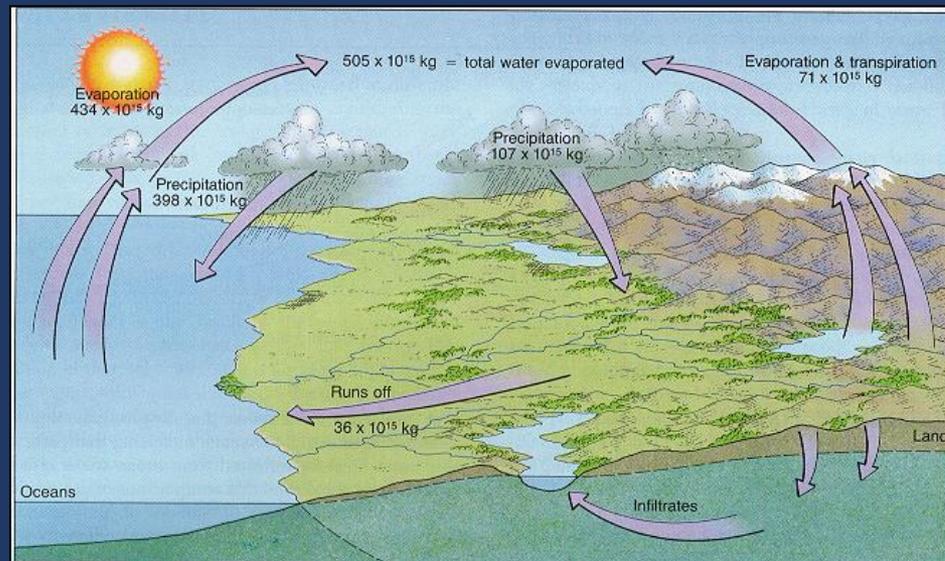
# Conceito de Salinidade

Séc. X (915) - Al-Mas'Udi (historiador árabe)

Teor de sal nos oceanos = ação geológica e transporte de sedimentos pelas ondas e rios



**Al-Mas'Udi**



introdução de mat. dissolvido p/ oceanos devido ao ciclo hidrológico

**Século XVII**

**1670 - Robert Boyle**

**- pai da Oc. Química**



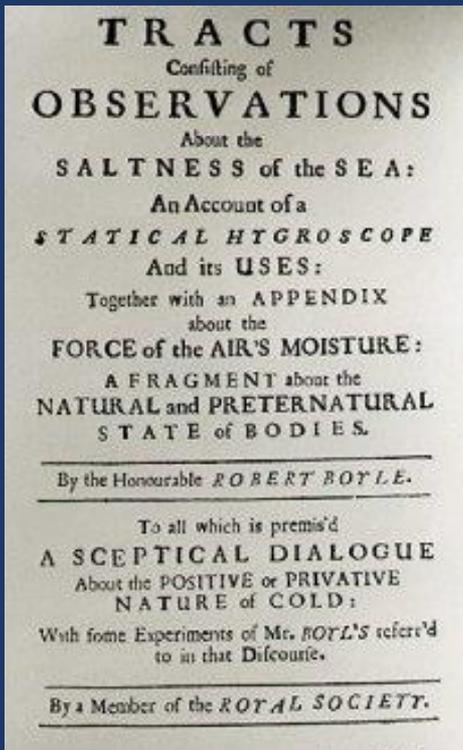
evaporou a água do mar p/  
determinar a quantidade total  
de sal

**Método não reprodutível**



# Século XVII

## 1674 - Robert Boyle publicou



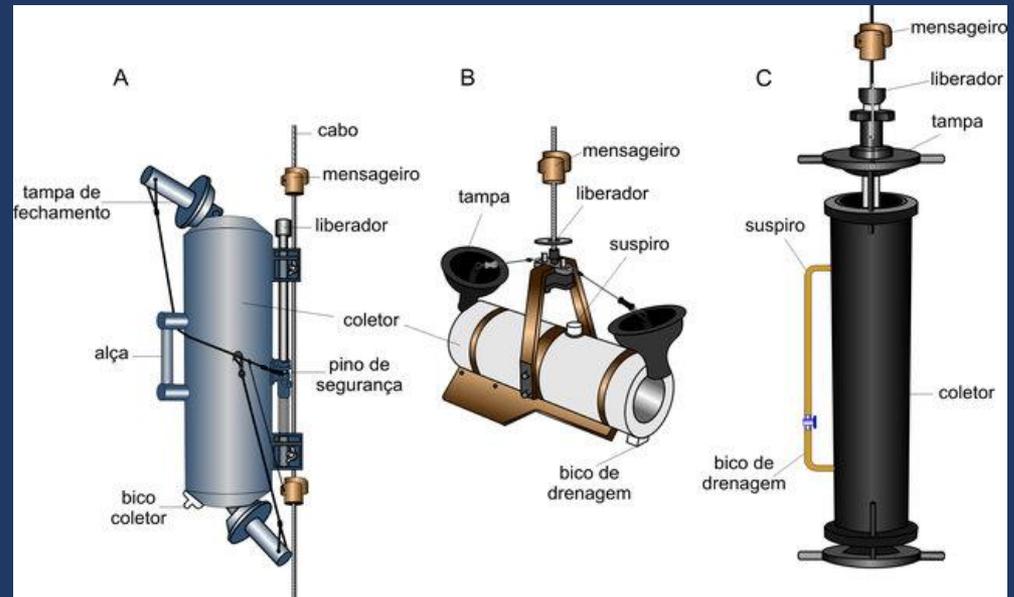
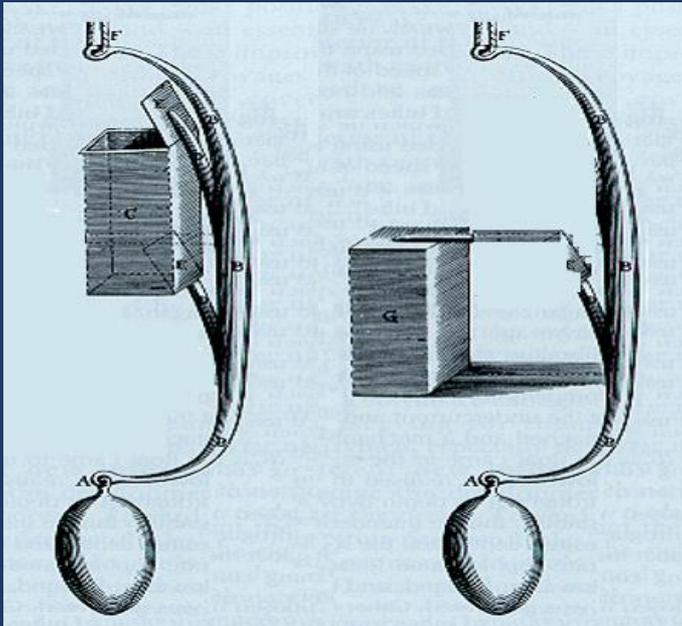
“Observations and experiments  
on the saltness of the sea”

1<sup>os</sup> trabalhos experimentais  
e sistemáticos

Século XVII

Coletor de água

Desenvolvido por Robert Hooke, 1667  
(Orientado de R. Boyle)



## Século XVII



**1687 – E. Halley (cometa)**

publicou 4 artigos sobre o mar

Cálculo da perda de água do mar  
por evaporação



**1694 – Boyle**

Testou  $\text{AgNO}_3$  na água do mar

Mas....

não pesou o filtrado

# Século XVIII



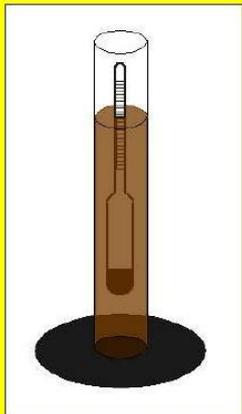
1711 – Marsigli

hidrômetros para medir a salinidade



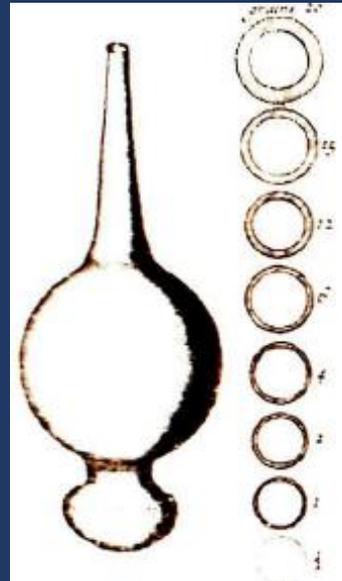
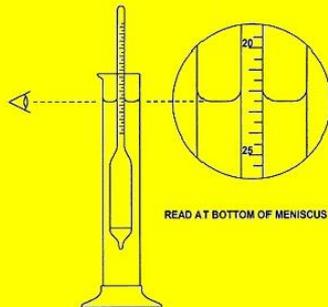
densímetro

SALINITY



hydrometer:

- measures density
- convert to salinity



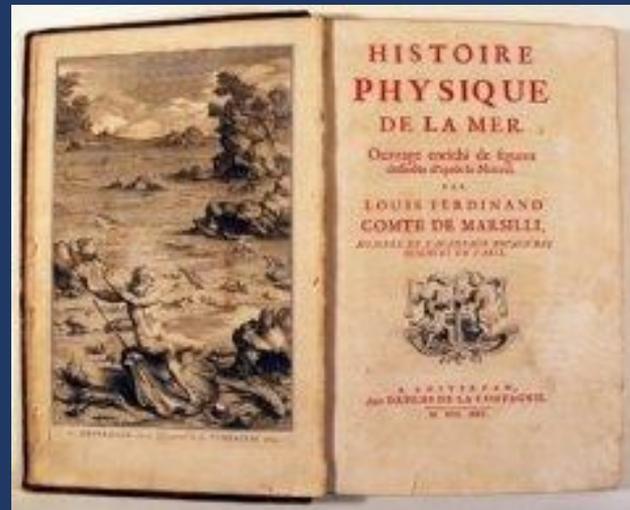
“Aerômetro”

Adição de anel-  
peso até flutuar  
em equilíbrio

## Século XVIII

1725 – Marsigli publicou o 1º livro oceanográfico  
“Historie physique de la mer”

Sintetizou os conhecimentos da época



dprof > dsup

## Século XVIII

**1743 - 1794 - Lavoisier**



**Analísou a água do mar por  
evaporação comprovou que o  
ciclo hidrológico influi na  
composição da água do mar**

## Século XIX

# 1817 - Gay Lussac



## 1º trabalho descritivo - teor de sal dos oceanos

TABLE XXIX

Density and salt content values by Gay-Lussac for a series of locations between Rio de Janeiro and France

<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>	<i>Densité</i>	<i>Résidu salin</i>
Calais	—	1,0278	3,48
35° (nord)	17° (ouest)	1,0290	3,67
31°, 50'	23°, 53'	1,0294	3,65
29°, 4'	25°, 1'	—	3,66
21°, 0'	28°, 25'	1,0288	3,75
9°, 59'	19°, 50'	1,0272	3,48
6°, 0'	19°, 55'	1,0278	3,77
3°, 2'	21°, 20'	1,0275	3,57
0°, 0'	23°, 0'	1,0283	3,67
5°, 2' (sud)	22°, 36'	1,0289	3,68
8°, 1'	5°, 16'	1,0286	3,70
12°, 59'	26°, 56'	1,0294	3,76
15°, 3'	24°, 8'	1,0284	3,57
17°, 1'	28°, 4'	1,0291	3,71
20°, 21'	37°, 5'	1,0297	3,75
23°, 55'	43°, 4'	1,0293	3,61
Moyenne		1,0286	3,65 (gramme)

(104, p.428)<sup>152</sup>

**teor do sal =  
todos os oceanos**

**resíduo = 3,65 %**

Gay-Lussac, J. L., 1817. Note sur la salure de l'Océan Atlantique.  
*Ann. Chim. Phys., SLr.2, 6: 426-436.*

## Século XIX



**1818 - Marcet (França)**

**1ª vez - Constância relativa  
da água do mar**

$$\rightarrow S = K[X]$$

$$K = \frac{S}{[X]} = \frac{35}{19,353} = 1,8085$$

## Século XIX



**1819 - Murray (U.K)**

mesma conclusão

$$\rightarrow S = K[X]$$

$$K = \frac{S}{[X]} = \frac{35}{19,353} = 1,8085$$

e sugeriu a padronização dos métodos  
p/ análises de águas

## Século XIX

**1865 - Forchhammer**

comprovou a constância das proporções  
relativas dos elementos na água do mar



“On the composition of sea-water in different parts of  
the ocean”

determinou [íons]

proporção  $\neq$  rios

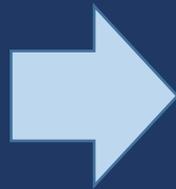
criou o termo **salinidade**

# Século XIX

(1815-1954) Edward Forbes

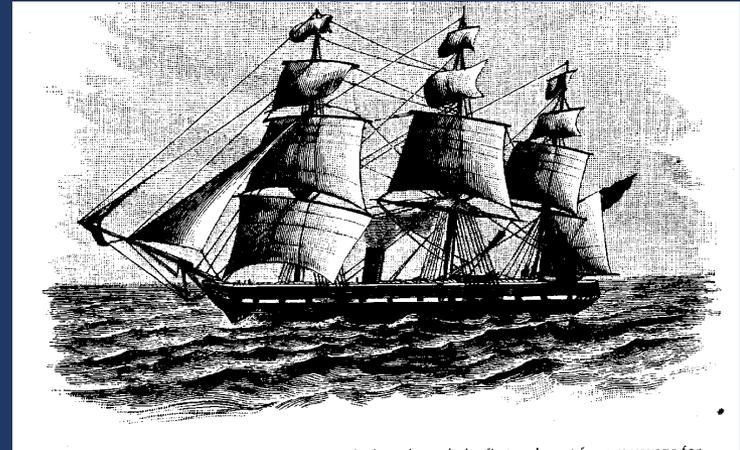


biologo marinho britânico  
defendia a teoria de que havia  
uma zona do fundo do mar onde  
não existia vida



importante expedição oceanográfica

Navio britânico  
*H.M.S. CHALLENGER*



# Século XIX

## (dez/1872 - maio/1876) - 1ª expedição oceanográfica

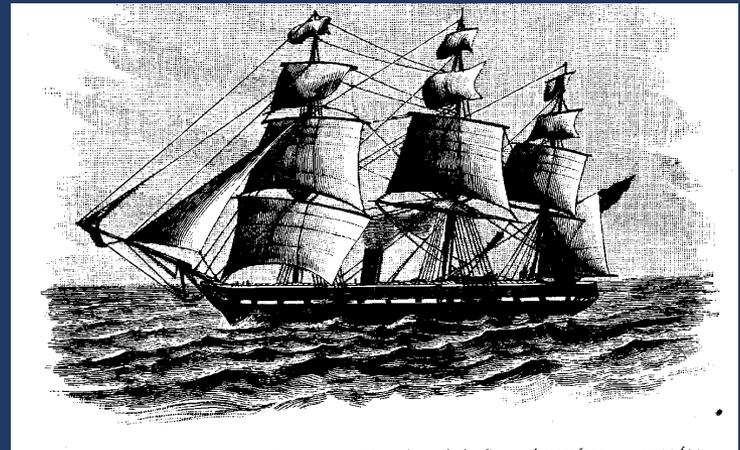
Investigar as condições físicas do fundo do mar nas grandes bacias oceânicas;

Determinar a composição química da água do mar em todas as profundidades do oceano;

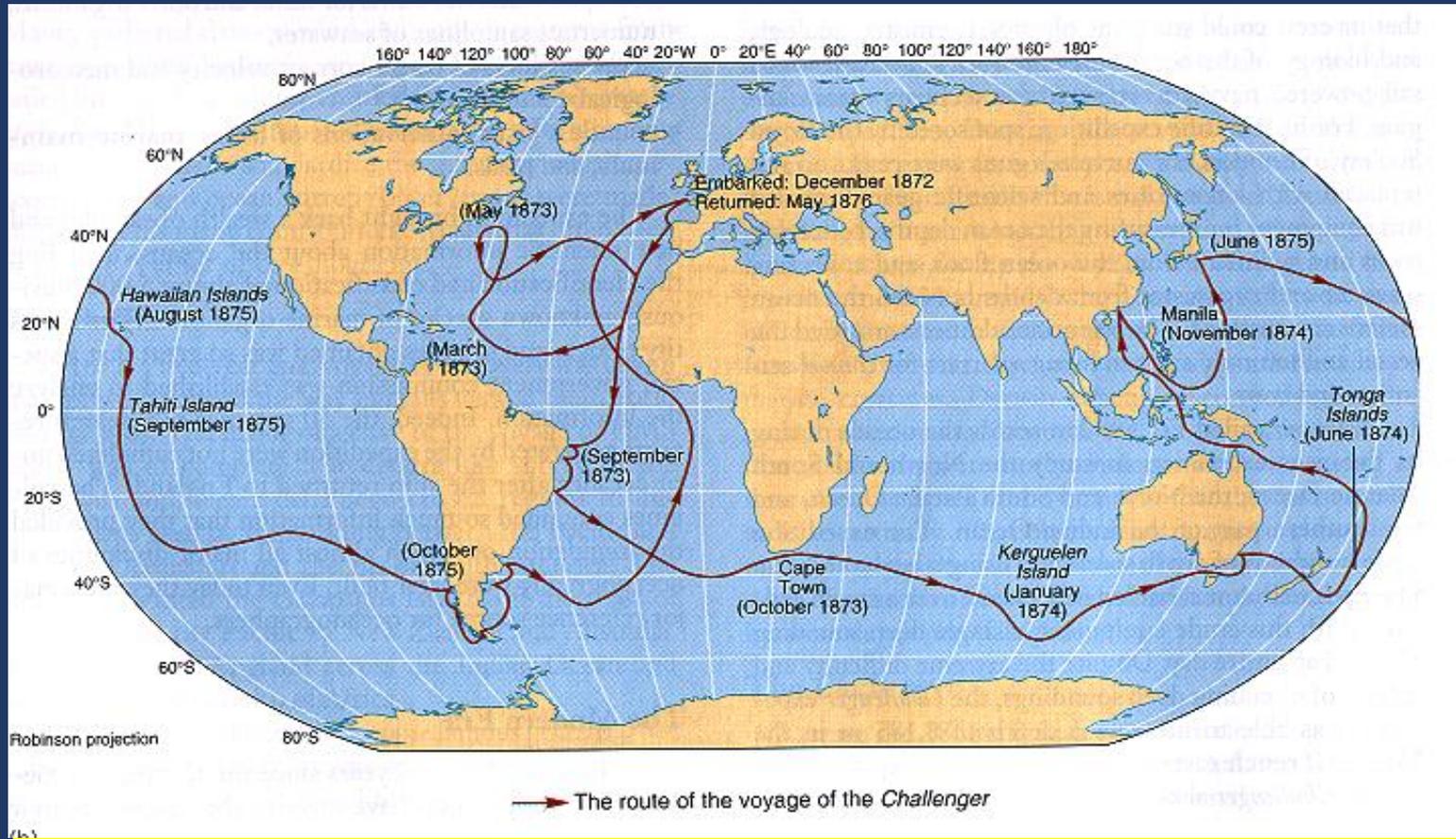
Estudar as características físicas e químicas dos depósitos existentes no leito do mar, sua natureza e sua origem;

Examinar a distribuição da vida em todas as profundidades, tanto no mar como no seu leito.

**Navio britânico**  
***H.M.S. CHALLENGER***

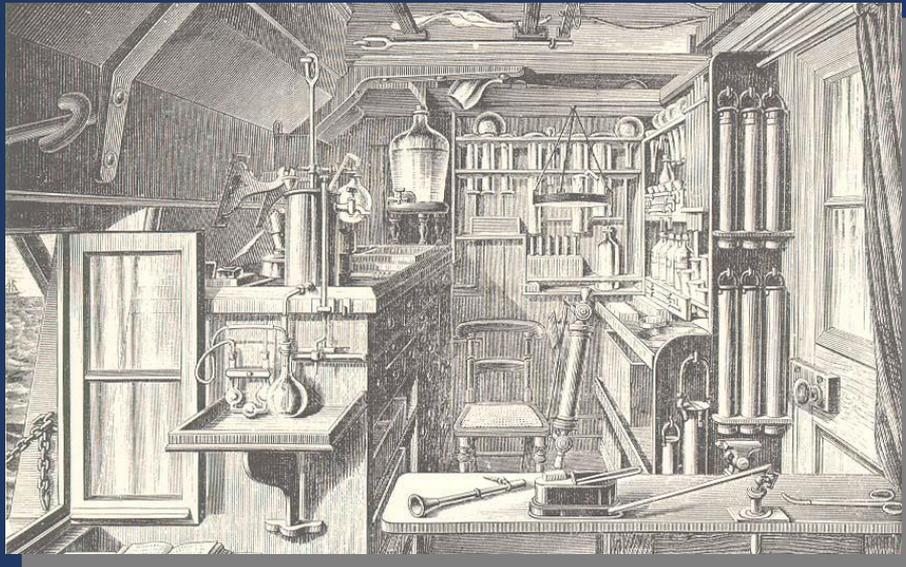


# Século XIX

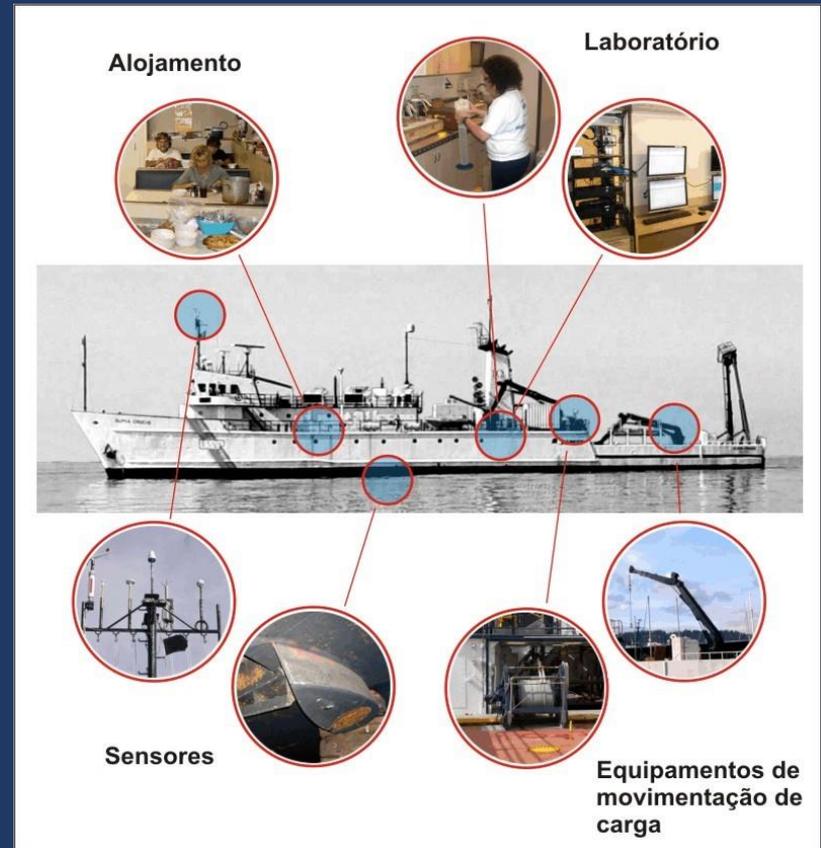


**362 estações oceanográficas**  
**(dez/1872 - maio/1876)**

# Século XIX



Laboratório a bordo do HMS Challenger



N/Oc. Alpha Crucis  
IOUSP

# Século XIX



## 1878-1890 - Dittmar

análise de salinidade em 77 amostras de  
água do mar  
comprovou definitivamente os resultados  
dos outros autores



- Método gravimétrico
- método da titulação com  $\text{AgNO}_3$   
resultado em g/Kg ou ‰

**Século XX**



**1902 - fundação da ICES**  
**(International Council for Exploration of Sea)**



**ICES**  
**H. C. Andersens Boulevard 44-46**  
**DK-1553**  
**Copenhagen V**  
**Denmark**  
**Tel: +45 3338 6700**  
**Fax: +45 3393 4215**  
**<https://www.ices.dk>**

*Østbanegade 1 in Copenhagen*

## Século XX

**1895 - necessidade concordância dos dados**

**1902 - ICES criou uma comissão chefiada pelo Prof. Knudsen p/ padronizar os dados**



**análise de 22 amostras de água  
superfície**

**métodos: titulação e  
gravimetria**

**Martin Hans Christian Knudsen**  
físico e oceanógrafo dinamarquês

## Século XX

### 1ª definição de salinidade

“O conteúdo de sal é o peso (g) dos sais inorgânicos contidos em 1 kg de água do mar, qdo todos os  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  são substituídos por  $\text{Cl}^-$  e os carbonatos são substituídos por óxidos”

**Knudsen estabeleceu a relação entre salinidade e clorinidade**

$$S \text{ ‰} = 0,03 + 1,805 \text{ Cl ‰}$$

### **Clorinidade**

**“é o peso do cloreto em 1 kg de água do mar equivalente a quantidade total dos halogenatos”**

proposto o uso de um padrão de referência

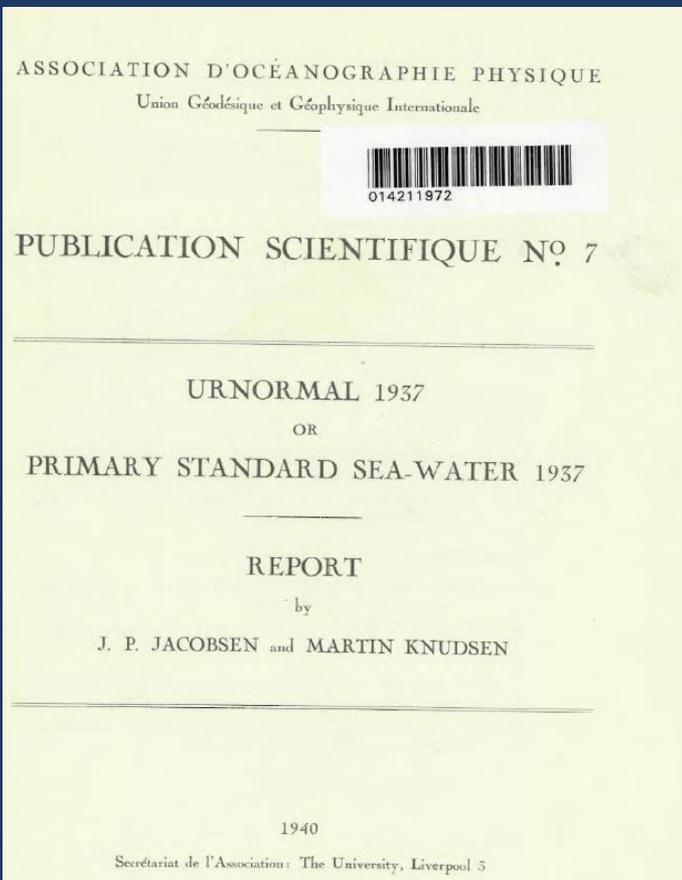
água do mar padrão



<http://osil.co.uk>

# Século XX

## 1940 - Jacobsen e Knudsen



## redefinição da clorinidade

“a quantidade de prata necessária para precipitar os halogenatos em 0,3285234 Kg de água do mar”

## De onde surgiu este valor?

Da precipitação dos halogenatos numa amostra de água padrão (Cl = 19,381 ‰)

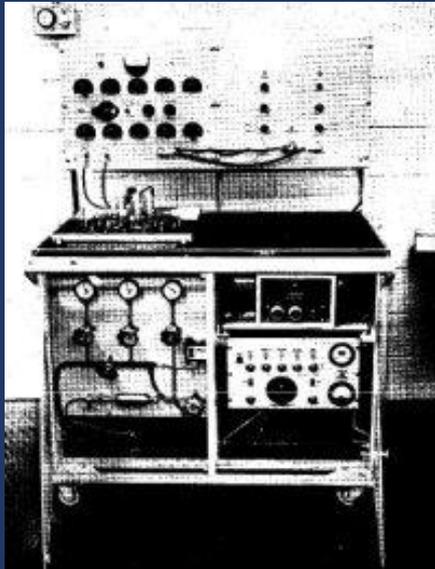
São necessários 58,99428 g Ag

$$\begin{array}{r} 1 \text{ Kg H}_2\text{O-mar} - 58,99428 \text{ g Ag} \\ x \qquad \qquad \qquad 19,381 \text{ g Ag} \end{array}$$

$$\Rightarrow x = 0,3285234 \text{ Kg}$$

## Século XX

### 1955-1959 - desenvolvimento dos salinômetros



baseado na condutividade  
da água do mar

$$R = C_{\text{amostra}} / C_{\text{padrão}}$$

R = razão de condutividade

### 1962 - conversão de R em S

300 análises de água do mar do mundo todo  
feitas por Riley e Cox

## Século XX

$$\text{Salinidade} = 0,08996 + 28,29720R_{15} + 12,80823R_{15}^2 - 10,67869 R_{15}^3 + 5,98624 R_{15}^4 - 1,32311 R_{15}^5$$

onde:

$R_{15}$  é a razão de condutividade a 15°C relativo a condutividade da água mar padrão tendo  $S = 35,000$  e  $Cl = 19,374$

válida para  $10 < T^\circ < 30^\circ\text{C}$  e  $2 < S < 42$

“International Oceanographic Tables vol.1”

Unesco, 1966

$$S\text{‰} = 0,03 + 1,805 \text{ Cl ‰}$$

Salinidade não era conservativa

$$\text{Cl ‰} = 0 \quad S \neq 0$$

**1966 - redefinição da salinidade**

$$S = 1,80655 \text{ Cl}$$

sugestão p/ eliminação do termo salinidade

# Século XX

1975 - Lewis fez uma revisão das equações para converter R “in situ” para S

1978 - Escala prática de salinidade (S) PSS-78

Publicou o artigo "The Practical Salinity Scale 1978 and Its Antecedents."



## **Século XX**

**Baseada nos seguintes objetivos:**

- 1) ser reprodutível independente do conteúdo iônico das águas locais**
- 2) ser uma propriedade conservativa**
- 3) permitir que as diferenças das massas d'água fossem calculadas dentro dos limites aceitáveis**

## Século XX

**S = escala prática de salinidade**

é definida em termos de  $K_{15}$

$$K_{15} = C_{\text{água mar}} / C_{\text{KCl}}$$

**T = 15°C**

**(P = 1 atm)**

**KCl = 32,4356/ kg solução**

$$K_{15} = 1 \quad S = 35$$

## Século XX

$$S = \sum a_i (K_{15})^{i/2}$$

$$= a_0 + a_1 K_{15}^{1/2} + a_2 K_{15} + a_3 K_{15}^{3/2} + a_4 K_{15}^2 + a_5 K_{15}^{5/2}$$

onde:  $a_0 = 0,0080$

$a_1 = -0,1692$

$a_2 = 25,3851$

$a_3 = 14,0941$

$a_4 = -7,0261$

$a_5 = \underline{2,7081}$

$\sum a_i = 35,000$

Válida p/ salinidade entre 2 e 42

## Século XX

$p/T \neq 15^\circ\text{C}$

$$S = \sum a_i (R_T)^{i/2} + \Delta S$$

onde:  $\Delta S = (t - 15) \{ 1 + A(t - 15) [\sum b_i (R_T)^{i/2}] \}$

$A = 0,0162$  e  $b_0 = 0,0005$

$b_1 = -0,0056$

$b_2 = -0,0066$

$b_3 = -0,0375$

$b_4 = 0,0636$

$b_5 = \underline{-0,0144}$

$\sum b_i = 0,0000$

Válida para  $-2 < T < 35^\circ\text{C}$   
(desvio padrão é da ordem de 0,0007)

$$S_A = a + bS$$

onde:

**$S_A$  = salinidade absoluta**

(relação de massa do material dissolvido  
na água do mar pela massa da solução)

**$a = 0$  (H<sub>2</sub>O normal e maioria das águas oceânicas)**

**$b = 1,0049 \pm 0,0003$**

( dependem da razão iônica)

1981 - Salinidade como propriedade adimensional (g/g)

o termo S‰ substituído por  $10^{-3}$

$$S \times 10^3 = 35$$

ou

$$S = 35 \cdot 10^{-3}$$

# Século XX

Documentos técnicos 36  
de la Unesco sobre  
ciencias del mar

La escala  
de salinidades prácticas de 1978  
y la ecuación internacional  
de estado del agua del mar de 1980

10.º informe del Grupo Mixto  
de Expertos sobre Tablas  
y Patrones Oceanográficos  
Sidney, B.C., Canadá  
1.º-5 de septiembre de 1980  
Copatrocinado por la Unesco,  
el ICES, el SCOR y la IAPSO

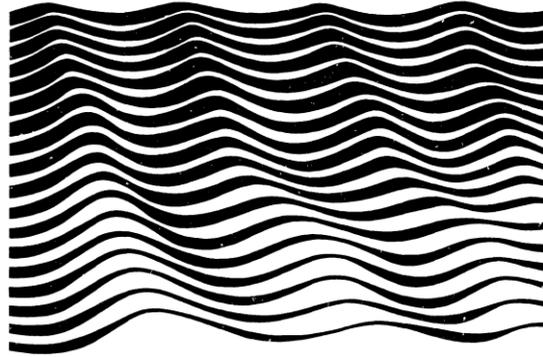


Unesco 1984

Unesco technical papers  
in marine science 37

Background papers  
and supporting data  
on the Practical  
Salinity Scale 1978

Unesco/ICES/SCOR/IAPSO  
joint panel on oceanographic  
tables and standards

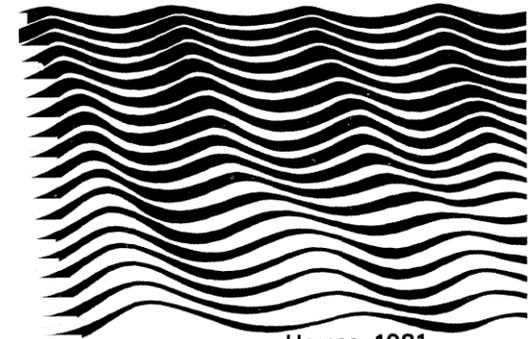


Unesco, 1981

Unesco technical papers  
in marine science 38

Background papers  
and supporting data  
on the International Equation  
of State of Seawater 1980

Unesco/ICES/SCOR/IAPSO  
joint panel on oceanographic  
tables and standards



Unesco, 1981

**edição da nova escala prática de salinidade  
(Unesco, 1981a, 1981b)**

# Século XX



**Adotada por uma grande parte da Comunidade Internacional de Oceanografia na reunião da IAPSO (*International Association for the Physical Sciences of the Ocean*) em Canberra, na Austrália, em dezembro de 1979**

**pela Comissão Oceanográfica Internacional (COI) da UNESCO em junho 1980.**

**pelo SCOR (*Scientific Commission for Oceanic Research*) em setembro de 1980**

# Século XX

Equações da Escala de Salinidade Prática 1978 (PSS-78) foram incluídas no JPOTS

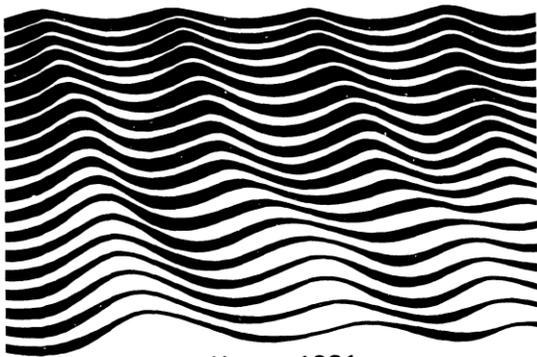
Painel conjunto sobre tabelas e padrões oceanográficos  
*Joint Panel On Oceanographic Tables and Standards*



Unesco technical papers  
in marine science 36

Tenth report of the joint  
panel on oceanographic tables  
and standards

Sidney, B.C., Canada  
1-5 September 1980  
sponsored by  
Unesco, ICES, SCOR, IAPSO



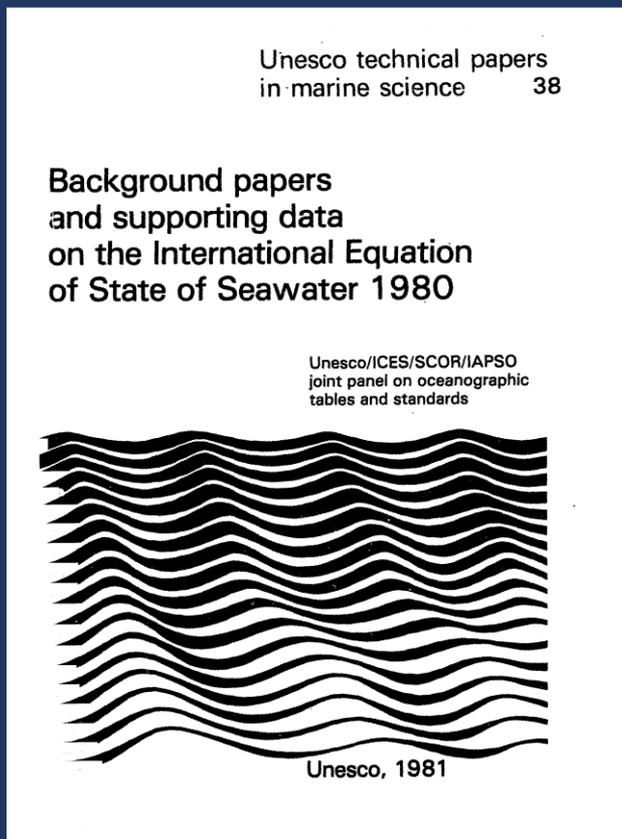
Unesco 1981



•JPOTS Meeting in Sidney, Canada, 1980

•*Left-to-right:* J.Crease, W.Kroebel, T.Dauphinee,  
F.Culkin, C.Ross, E.Lewis, J.Gieskes, S.Morcos, A.Poisson,  
O.Mamayev, F.Millero, N.Fofonoff, R.Perkin, F.Fisher,  
M.Ménaché.

## 1981 – Escala prática de Salinidade



### → Importância da nova equação

para os estudos de circulação oceânica  
Principalmente zonas de mistura de água doce e salgada e águas profundas

→ principal vantagem sobre a equação de 1966

pequenos desvios no princípio de Marcet, observados entre as águas amostradas e a água padrão, **tornam-se irrelevantes** para o cálculo de densidades,

### 1981 – Escala prática de salinidade

**PSS-78 é recomendada para uso por todos os oceanógrafos na elaboração de futuros relatórios de dados oceanográficos.**

**Escala Prática de Salinidade a serviço de Oceanografia como algoritmo sofisticado para a computação e comunicação de dados salinidade dos oceanos para os próximos 30 anos**

## 2007— Equação termodinâmica da água do mar após 30 anos

### Reunião SCOR/IAPSO WG 127 em Reggio Calabria, Italia

TABLE 1.4

The International Equation of State for Seawater ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ )<sup>a</sup>

$$v^p = v^0(1 - P/K)$$

$$\rho^p = \rho^0[1/(1 - P/K)]$$

where:

$$\begin{aligned} \rho^0 = & 999.842594 + 6.793952 \times 10^{-2} t - 9.095290 \times 10^{-3} t^2 \\ & + 1.001685 \times 10^{-4} t^3 - 1.120083 \times 10^{-6} t^4 \\ & + 6.536336 \times 10^{-9} t^5 + (8.24493 \times 10^{-1} \\ & - 4.0899 \times 10^{-3} t + 7.6438 \times 10^{-5} t^2 \\ & - 8.2467 \times 10^{-7} t^3 + 5.3875 \times 10^{-9} t^4) S \\ & + (-5.72466 \times 10^{-3} + 1.0227 \times 10^{-4} t \\ & - 1.6546 \times 10^{-6} t^2) S^{3/2} + 4.8314 \times 10^{-4} S^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K = & 19652.21 + 148.4206 t - 2.327105 t^2 + 1.360477 \times 10^{-2} t^3 \\ & - 5.155288 \times 10^{-5} t^4 + S(54.6746 - 0.603459t \\ & + 1.09987 \times 10^{-2} t^2 - 6.1670 \times 10^{-5} t^3) - S^{3/2}(7.944 \times 10^{-2} \\ & + 1.6483 \times 10^{-2} t - 5.3009 \times 10^{-4} t^2) + P[3.239908 \\ & + 1.43713 \times 10^{-3} t + 1.16082 \times 10^{-4} t^2 - 5.77905 \times 10^{-7} t^3 \\ & + S(2.2838 \times 10^{-3} - 1.0981 \times 10^{-5} t - 1.6078 \times 10^{-6} t^2) \\ & + S^{3/2}(1.91075 \times 10^{-4})] + P^2[8.50935 \times 10^{-5} - 6.12293 \times 10^{-6} t \\ & + 5.2787 \times 10^{-8} t^2 + S(-9.9348 \times 10^{-7} \\ & + 2.0816 \times 10^{-8} t + 9.1697 \times 10^{-10} t^2)] \end{aligned}$$

Check values:	S	t	P	$v(\text{m}^3 \text{kg}^{-1})$	K(b)
	35	5°C	0 b	1027.67547	22185.93358
			1000	1069.48914	25577.49819

<sup>a</sup> Millero et al., *Deep-Sea Res.*, 27, 255, 1980; Millero and Poisson, *Deep-Sea Res.*, 28, 625, 1981.



Figure 9. Participants attending the second SCOR/IAPSO WG 127 meeting in Reggio Calabria, Italy, in 2007, included from left to right: Giles M. Marion (DRI, Reno, USA), Rainer Feistel (IOW, Warnemünde, Germany), Trevor J. McDougall (CSIRO, Hobart, Australia), Brian A. King (NOC, Southampton, UK), Chen-Tung Arthur Chen (MGC, Kaohsiung, Taiwan), David R. Jackett (CSIRO, Hobart, Australia), Dan Wright (BIO, Dartmouth, Canada), Petra Spitzer (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Germany), and Frank J. Millero (RSMAS, Miami, USA).

Grupo de trabalho para elaborar um novo conjunto de fórmulas altamente preciso e abrangente para proporcionar ajustes e esclarecimentos para a equação de estado da água do mar (EOS-80)

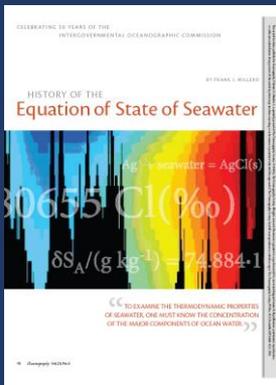
# Século XXI

## 2010 – Equação termodinâmica da água do mar (TEOS-10)

Grupo de trabalho para incorporar os avanços científicos da termodinâmica em uma nova equação de estado da água do mar.

vantagens:

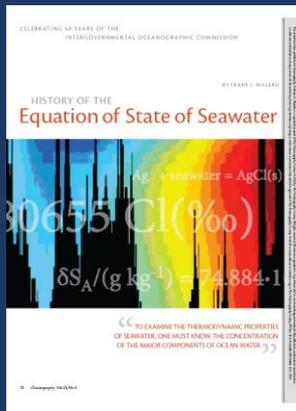
1. representar de forma consistente todas as propriedades termodinâmicas da água do mar (temperatura, pressão e densidade)
2. Considerar a composição química da água do mar, incorporando termos para a correção de desvios nesta composição
3. permitir a abertura de novas áreas de pesquisa associadas com os parâmetros fundamentais da água do mar
4. facilitar o desenvolvimento de novas tecnologias de medida mais estáveis e requeridas nos estudos de previsão de alterações climáticas.



# Século XXI

## 2010– Equação termodinâmica da água do mar (TEOS-10)

A nova abordagem introduziu a mais atual definição no conceito, da salinidade absoluta ( $S_A$ )

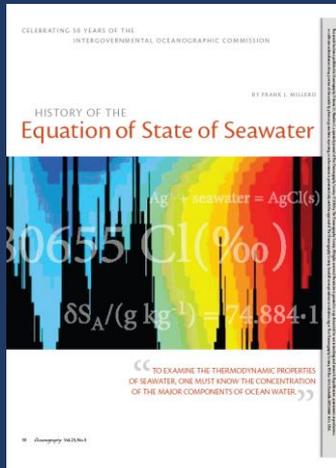


“A salinidade absoluta de uma amostra de água do mar representa, dentro da maior exatidão disponível (e com certas ressalvas), a fração em massa de soluto dissolvido em uma água do mar padrão com a mesma densidade da amostra”.

Com esta definição, a **salinidade** de uma amostra de água voltou a estar associada à **concentração de seus componentes químicos** e a ser expressa em unidades de fração em massa, isto é, em g/kg.



## 2010– Equação termodinâmica da água do mar (TEOS-10)



TEOS-10 é função bastante complexa que relaciona a densidade da amostra de água com a sua salinidade absoluta, a temperatura e a pressão da coluna d'água

[Disponível em: www.teos-10.org](http://www.teos-10.org)

na forma de pacotes em linguagem FORTRAN e MATLAB empregando os seguintes dados de entrada: salinidade prática, latitude, longitude e pressão manométrica

Portanto, pode ser utilizada com medições feitas com CTD e GPS.



# Métodos para determinação de salinidade

---



**Diretos**  
**gravimetria**

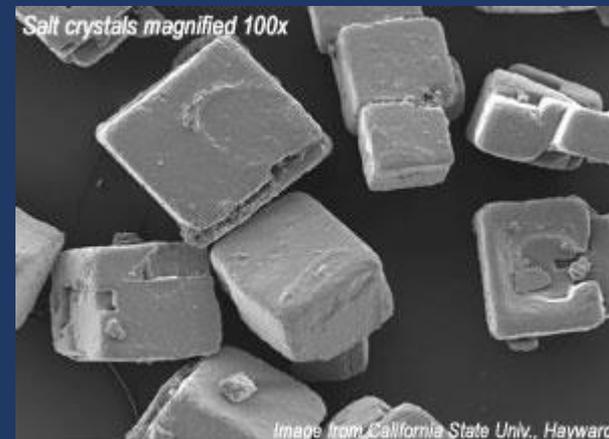
**Indiretos**  
**índice de refração**  
**clorinidade**  
**condutometria**  
**densidade**  
**velocidade do som**

# Métodos para determinação de salinidade

## gravimetria

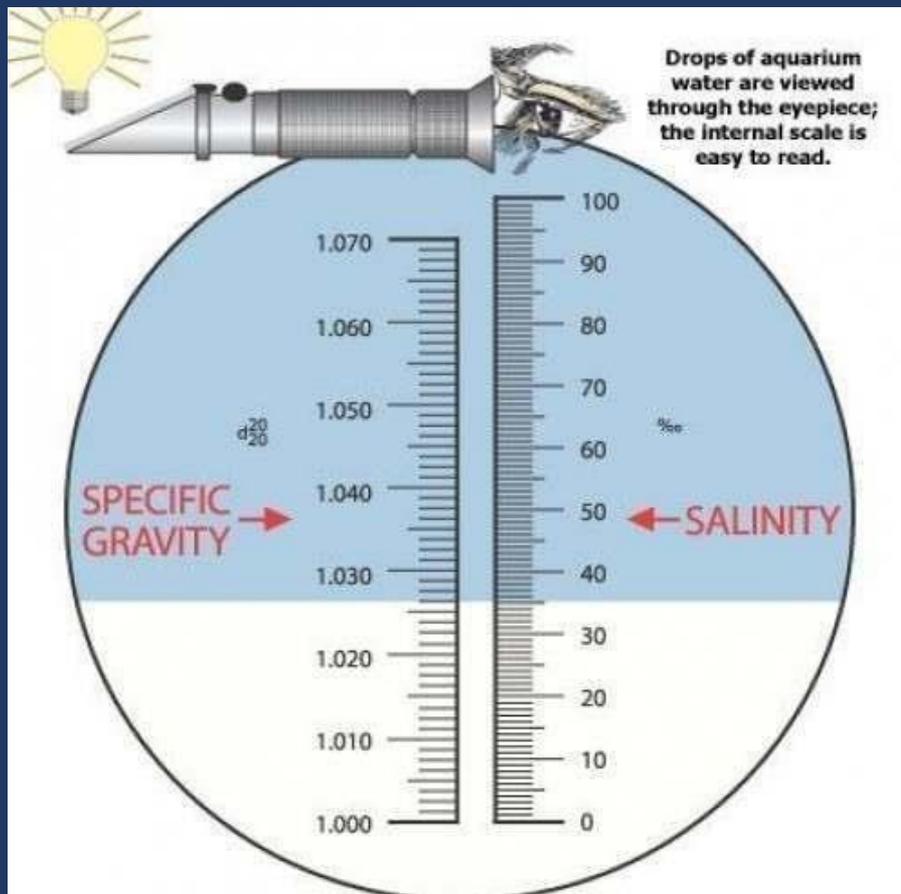
Baseada na pesagem da água do mar

Precisão  $\pm 0,01$



# Métodos para determinação de salinidade

## Índice de refração:



método simples e rápido



Precisão:  $\pm 1,0$

controle de T°  
não é necessário

# Métodos para determinação de salinidade

## clorinidade

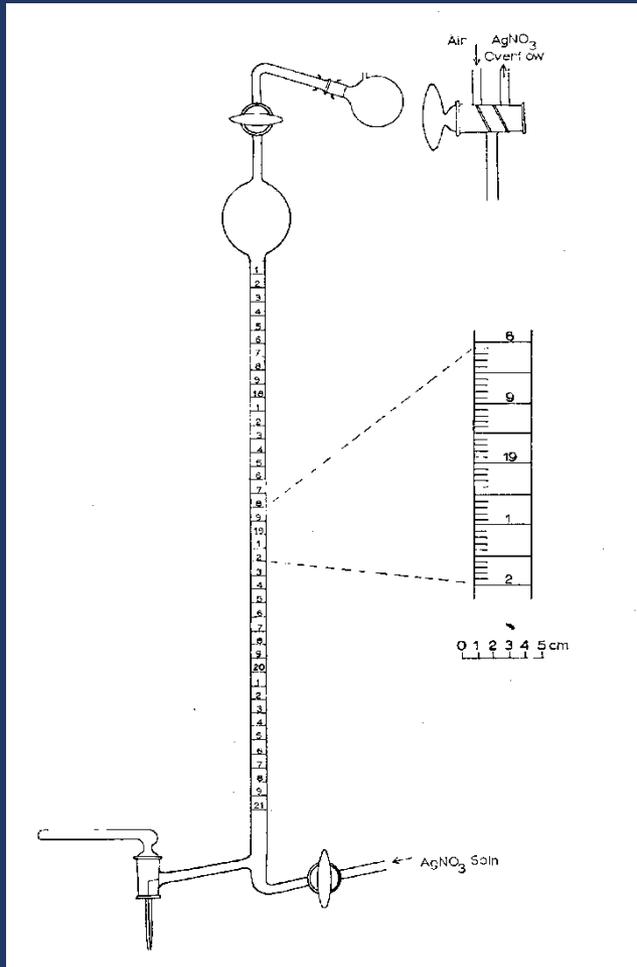


Baseada na titulação c/  $\text{AgNO}_3$



# Métodos para determinação de salinidade

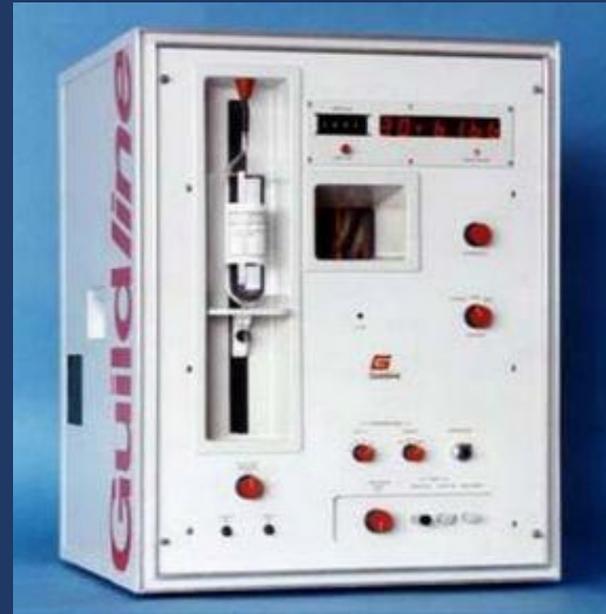
## Bureta de Knudsen



# Métodos para determinação de salinidade

## condutometria

Baseia-se nas medidas da resistência elétrica (R)



Guildline 8400B Autosal

**Precisão:  $\pm 0,001$**

**Ponte de Wheatstone**

$$DDP_{AB} = 0$$

$$R_2 \cdot R_x = R_1 \cdot R_a$$

$R_x$  = valor conhecido

$R_a R_2$  = valores fixos

$R_1$  varia até zerar o galvanômetro

# Métodos para determinação de salinidade

p/ S >42 ou S < 2

**densidade**

Precisão:  $\pm 0,004$

**Velocidade do som**

Precisão: + 0,03

Precisão: + 0,03

# Métodos para determinação de salinidade

## Quadro comparativo dos métodos para determinação de salinidade

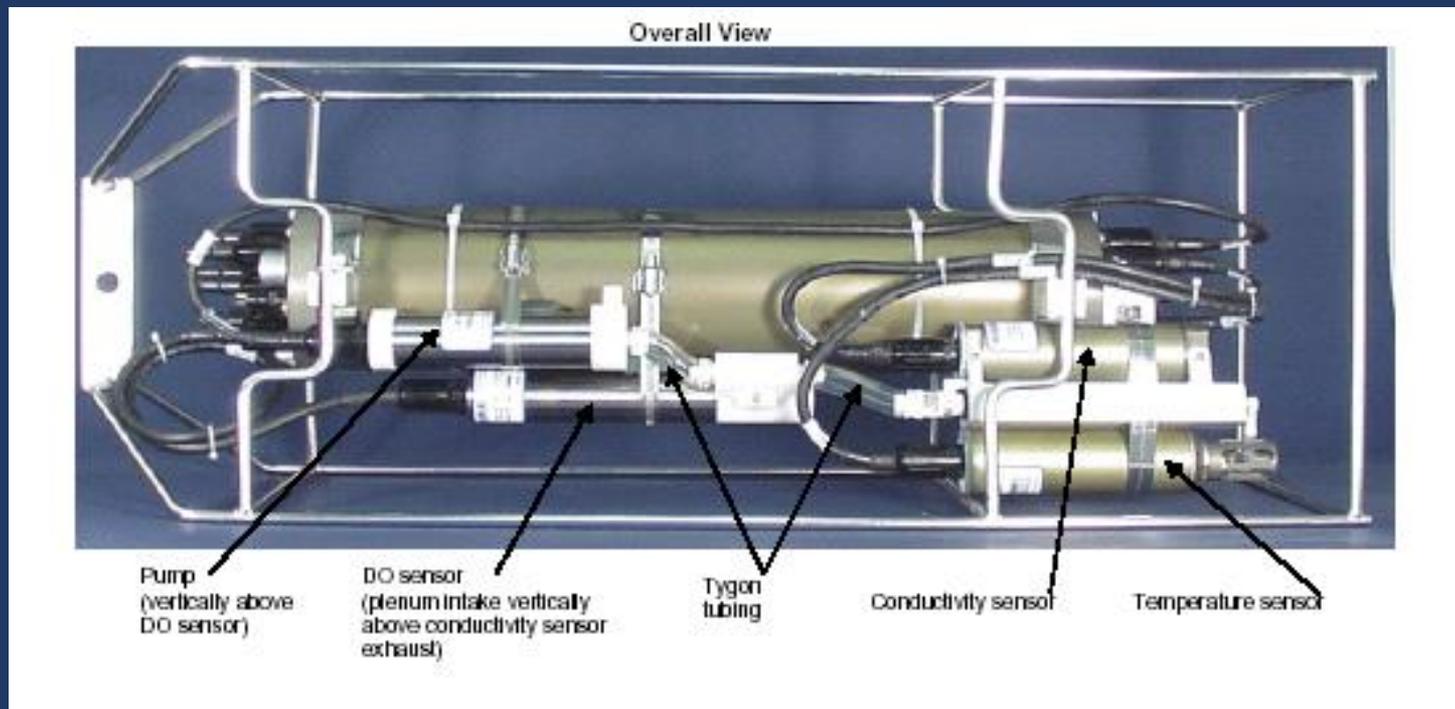
	<b>Precisão</b>	<b>Operação</b>	<b>embarcações</b>	<b>laboratório</b>
<b>índice<sub>refração</sub></b>	<b><math>\pm 1,0</math></b>	<b>fácil</b>	<b>rápido</b>	<b>rápido</b>
<b>Clorinidade</b>	<b><math>\pm 0,05</math></b>	<b>Muitos cuidados</b>	<b>Pouco prático</b>	<b>demorado</b>
<b>condutometria</b>	<b><math>\pm 0,001</math></b>	<b>Controle de temperatura</b>	<b>rápido</b>	<b>rápido</b>



# Métodos para determinação de salinidade

**Século XXI**

**Determinação "in situ"**

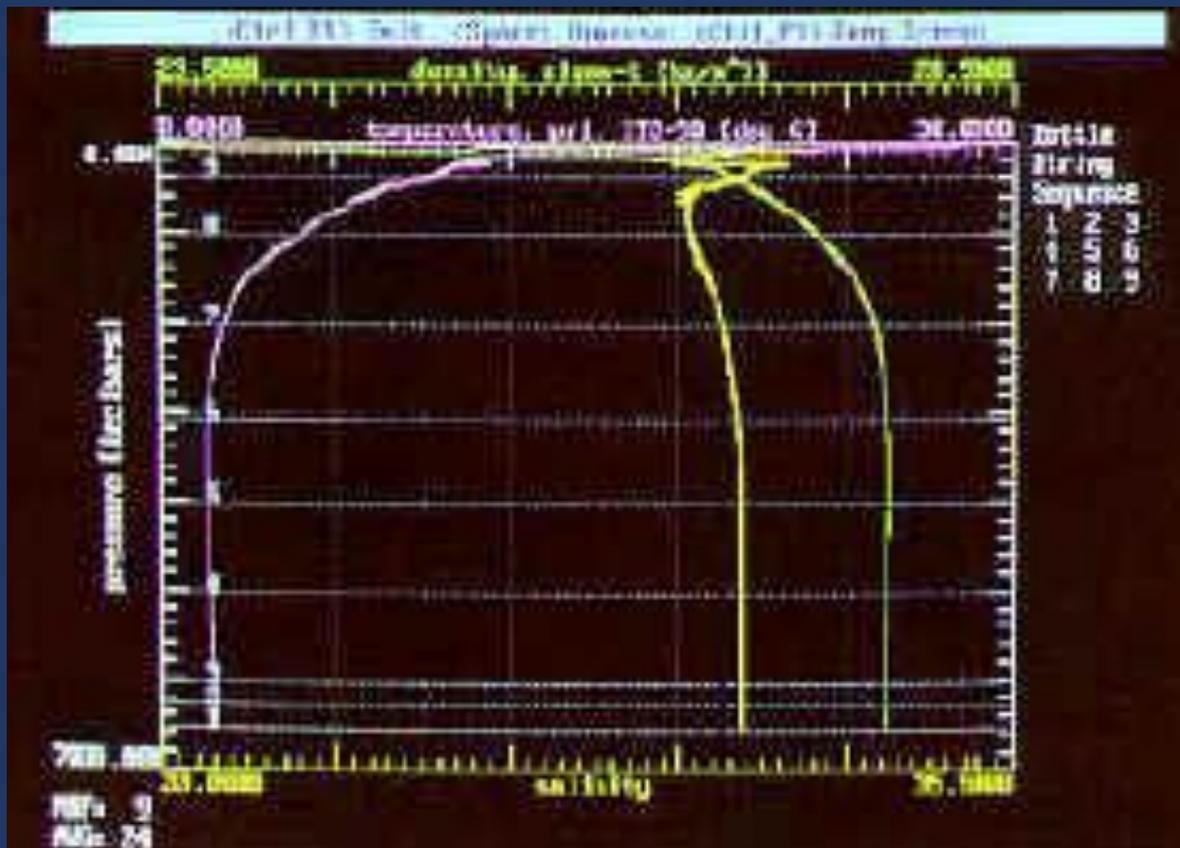


**CTD Sea-Bird**

# Métodos para determinação de salinidade

---

## Registro do CTD: perfis de S, T, OD



# Métodos para determinação de salinidade

---

## Necessidade de calibração

**CTD e rosette com  
24 garrafas 10 litros**

**sensores para:**

- oxigênio
- pH
- fluorescência
- etc..

