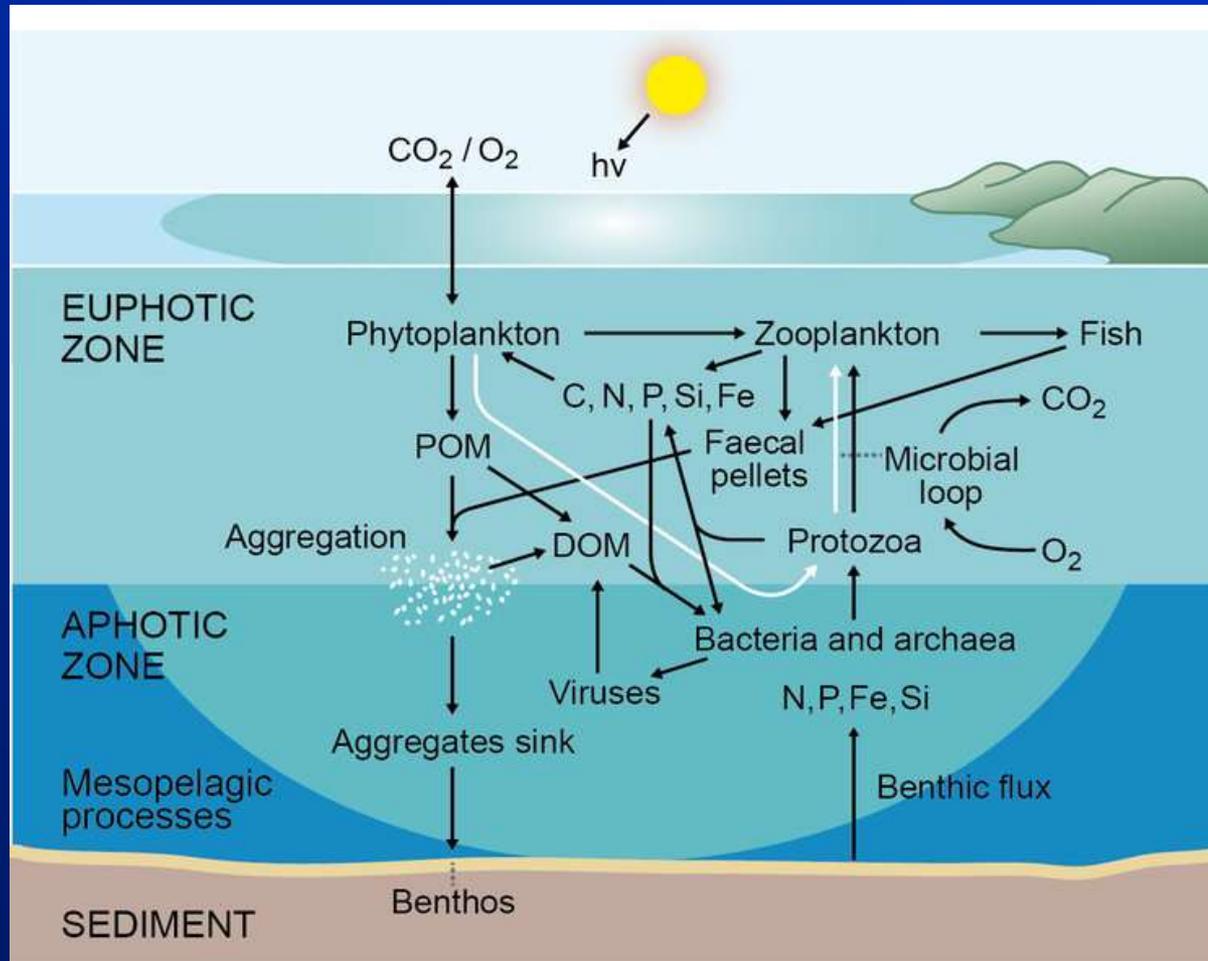


# Ciclo do Carbono no oceano



## Ciclo do Carbono no oceano

Elemento	mg.L <sup>-1</sup>
Cloro	19.500
Sódio	10.770
Magnésio	1.290
Enxofre	905
Cálcio	412
Potássio	380
Bromo	67
Carbono	28
Nitrogênio	11
Estrôncio	8
Oxigênio	6

Apesar do Carbono não ser o elemento mais abundante no oceano é um dos mais significativos do ambiente marinho.

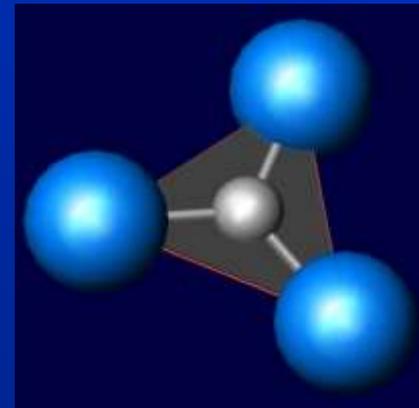
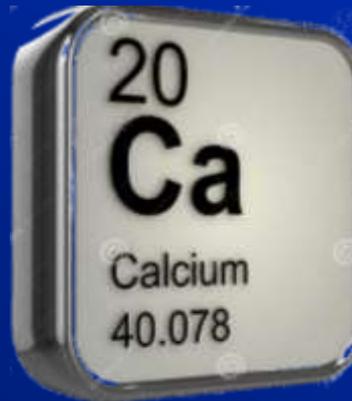
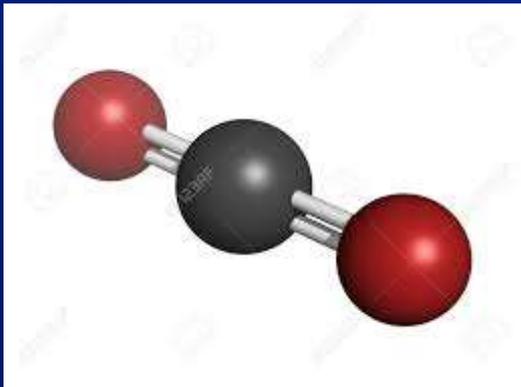
O carbono pode estar na forma orgânica e inorgânica

# Ciclo do Carbono no oceano

dissolvido ( $\text{CO}_2$ )

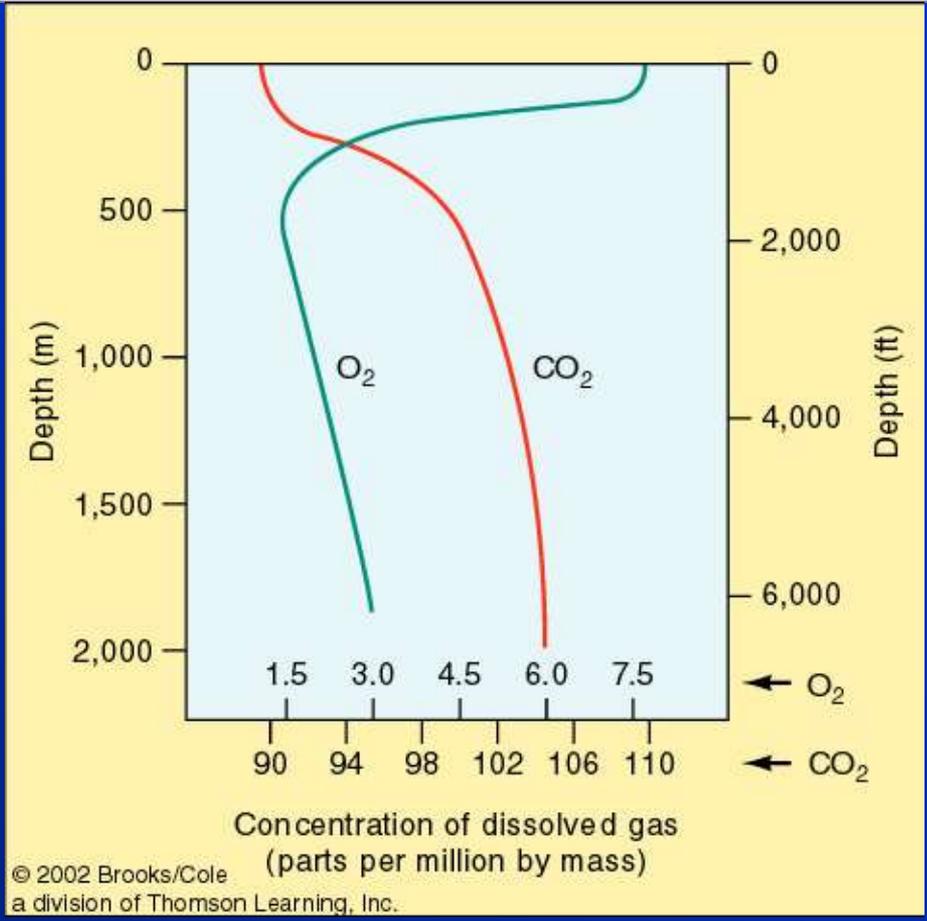
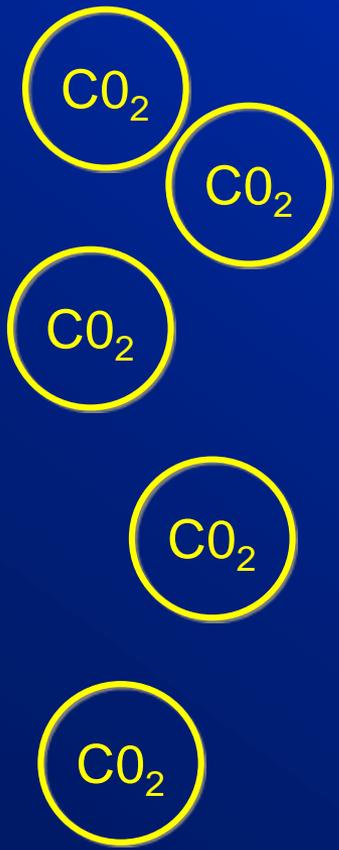
inorgânico

particulado ( $\text{CaCO}_3$ )



# Carbono inorgânico

## CO<sub>2</sub> (gás carbônico)



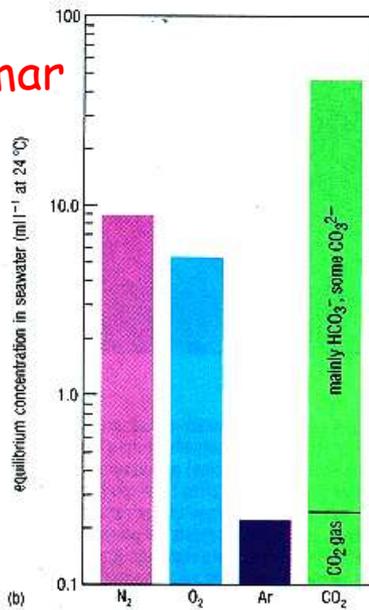
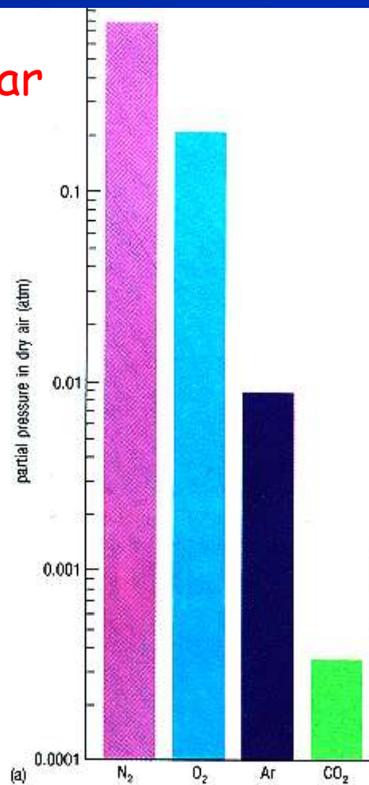
A distribuição do CO<sub>2</sub> depende dos processos biogeoquímicos.

$$[CO_2] \sim 0,23 \text{ mL.L}^{-1} (24^\circ\text{C})$$

# Sistema carbonato



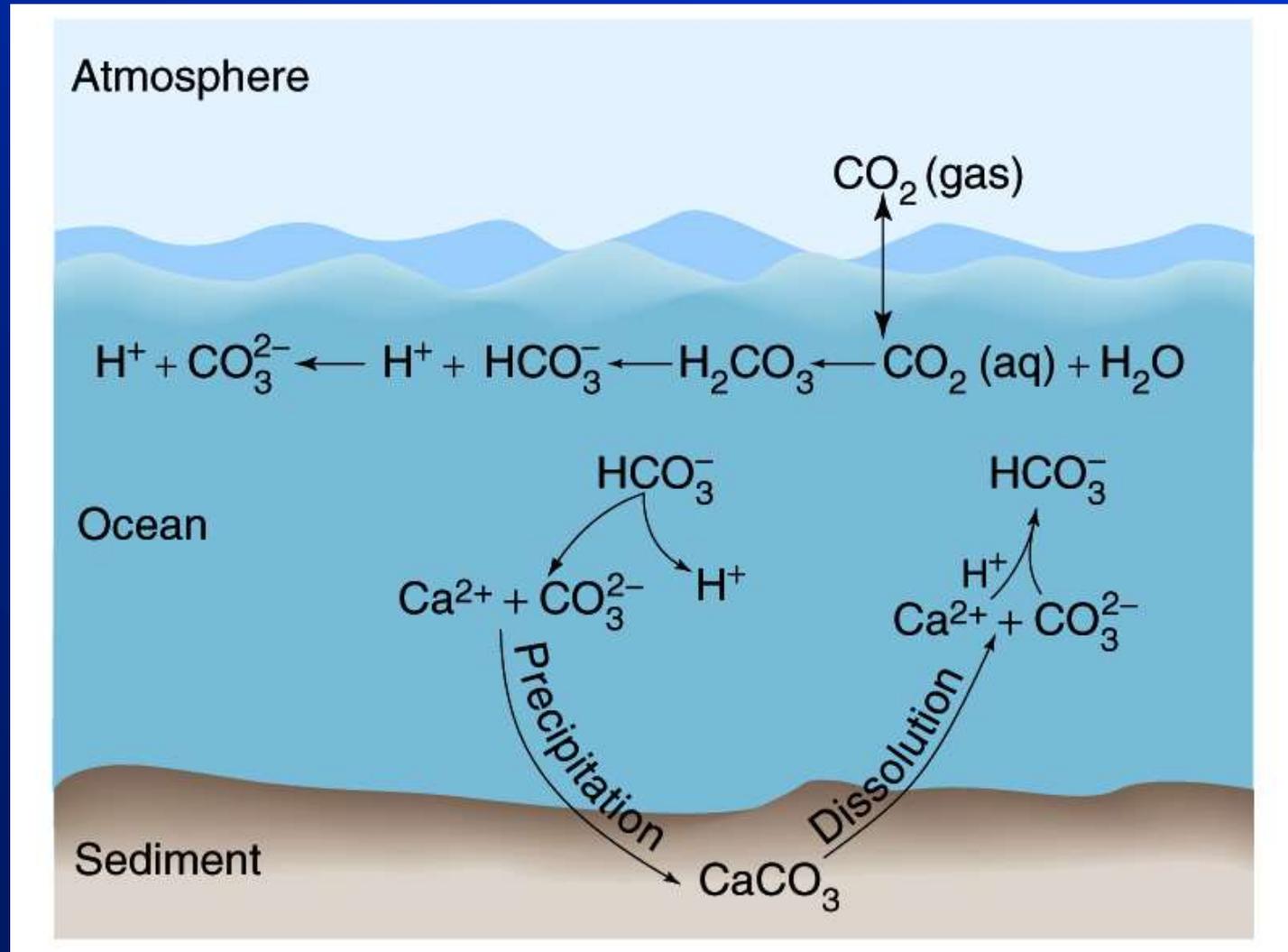
Distribuição de gases na atmosfera e água do mar (%)



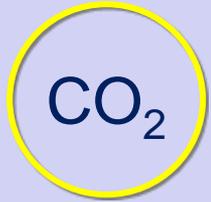
Gás	atmosfera	Oceano (superfície)	Oceano (total)
N <sub>2</sub>	78	48	11
O <sub>2</sub>	21	36	6
CO <sub>2</sub>	0,04	15	83

# Sistema carbonato no oceano

envolve sucessivos equilíbrios entre as fases gasosa, líquida e sólida.



# Sistema carbonato



## 1. na interface ar-mar



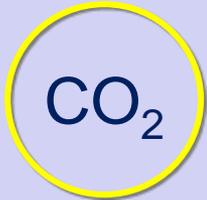
depende da pressão parcial do CO<sub>2</sub>

$$[\text{CO}_2] = K_c \cdot p\text{CO}_2$$

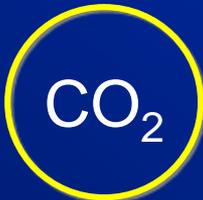
a constante de solubilidade (K<sub>c</sub>) é função da T e S



# Sistema carbonato



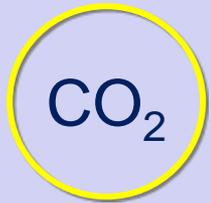
## 2. na água do mar



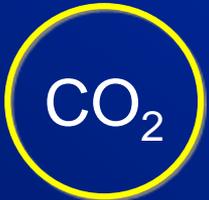
as constantes de dissociação (K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub>) são função de T e S.



# Sistema carbonato



## 3. Formação de carbonato de cálcio



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{=}] \sim 6.3 \times 10^{-7} \text{ (25}^\circ\text{C) pH} = 8.0$$

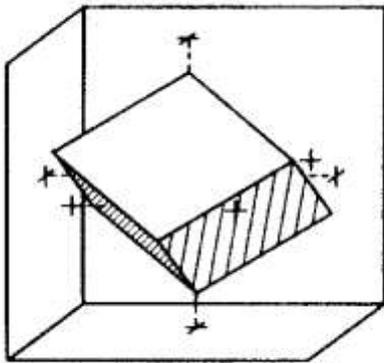


é função da T, S e P.



processo de transferência do gás carbônico da superfície para o fundo.

# formas de $\text{CaCO}_3$ no oceano



Calcite

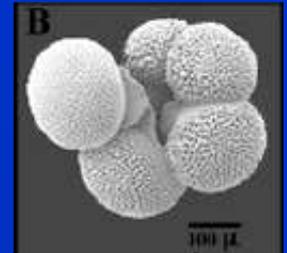
## Calcita

principalmente a partir de foraminiferos

(protozoários de águas quentes) e

cocolitoforideos

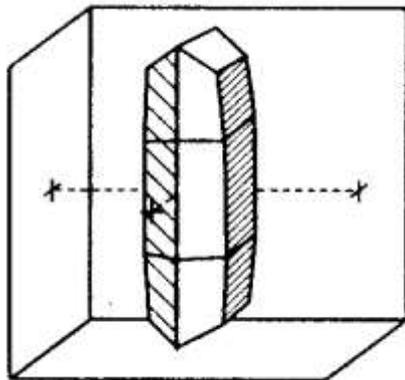
(protozoários flagelados)



foraminiferos



cocolitoforideos

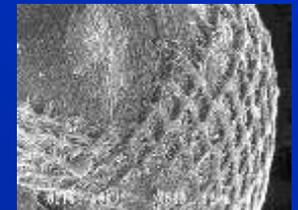


Aragonite

## Aragonita

a partir de pterópodes

(moluscos com concha)

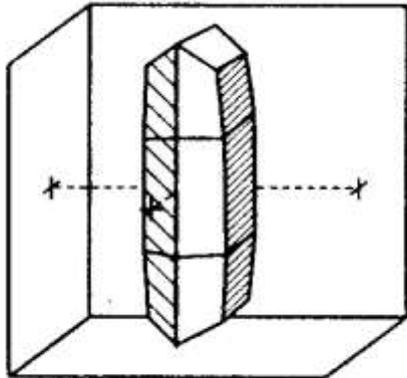


pterópodes

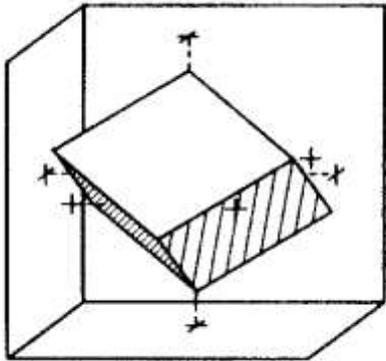
**aragonita é mais solúvel que a calcita**

$K_{ps} \text{ Aragonita} \sim 1,5 \text{ vezes } K_{ps} \text{ calcita}$  (para a mesma T, P e S)

## formas de $\text{CaCO}_3$ no oceano



Aragonite



Calcite

transformação  
aragonite metaestável



calcite estável

fortemente Inibida pelos íons  $\text{Mg}^{+2}$  e menos ( $\text{SO}_4^{-}$ )

também explica a persistência da aragonite na água do mar

## formas de $\text{CaCO}_3$ no oceano

A solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  é função da T e P

$T \downarrow P \uparrow \rightarrow [\text{saturação CO}_3^{2-}] \uparrow$

[saturação carbonato]

T °C	P (atm)	calcita	aragonita
24	1	53	90
2	1	72	110
2	250	97	144
2	500	130	190

# grau de saturação do $\text{CaCO}_3$ no oceano

## $\text{CaCO}_3$

O grau de saturação do  $\text{CaCO}_3$  pode ser expresso como:

$$D = \frac{([\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{-}])_{\text{observado}}}{([\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{-}])_{\text{saturação}}}$$

Como a  $[\text{Ca}^{+2}]$  na água mar  $\sim$  saturação

Pode-se simplificar a expressão para:

$$D = \frac{[\text{CO}_3^{-}]_{\text{obs}}}{[\text{CO}_3^{-}]_{\text{sat}}}$$

# grau de saturação do $\text{CaCO}_3$ no oceano

Quando,

$D > 1$		→ supersaturada
$D = 1$	$\text{H}_2\text{O mar}$	→ saturada
$D < 1$		→ insaturada



$\text{CaCO}_3$

A maioria das massas d'água não é saturada com relação a calcita e/ou aragonita

**No geral**

águas superficiais → supersaturadas em  $\text{CaCO}_3$

águas profundas → subsaturadas em  $\text{CaCO}_3$

# CaCO<sub>3</sub> no oceano

	Oceano Pacífico	Oceano Atlântico
Calcita	P <sub>c</sub> = 3.000 m	P <sub>c</sub> = 4.500 m
Aragonita	P <sub>c</sub> = 500 m	P <sub>c</sub> = 2.500 m

P<sub>c</sub> = profundidade de compensação  
(não ocorre precipitação)

Por que o Oceano Pacífico torna-se insaturado em CaCO<sub>3</sub> seja em calcita ou aragonita em profundidades menores que o Oceano Atlântico?

Devido a maior produção de matéria orgânica no Pacífico.

A matéria orgânica aumenta o teor de CO<sub>2</sub> que dissolve o CaCO<sub>3</sub>



# Perfil de $\Sigma\text{CO}_2$ no oceano

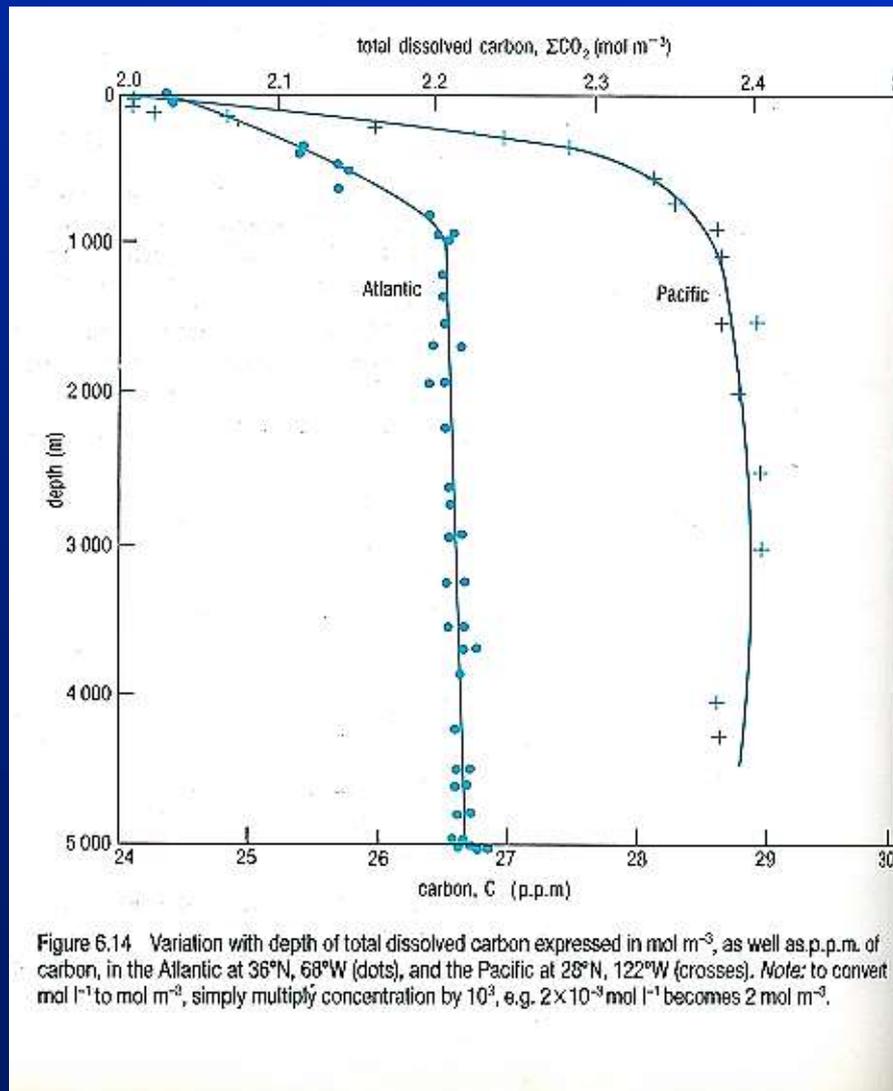


Figure 6.14 Variation with depth of total dissolved carbon expressed in  $\text{mol m}^{-3}$ , as well as p.p.m. of carbon, in the Atlantic at  $36^\circ\text{N}$ ,  $68^\circ\text{W}$  (dots), and the Pacific at  $28^\circ\text{N}$ ,  $122^\circ\text{W}$  (crosses). Note: to convert  $\text{mol l}^{-1}$  to  $\text{mol m}^{-3}$ , simply multiply concentration by  $10^3$ , e.g.  $2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  becomes  $2 \text{ mol m}^{-3}$ .

# Medidas do sistema carbonato

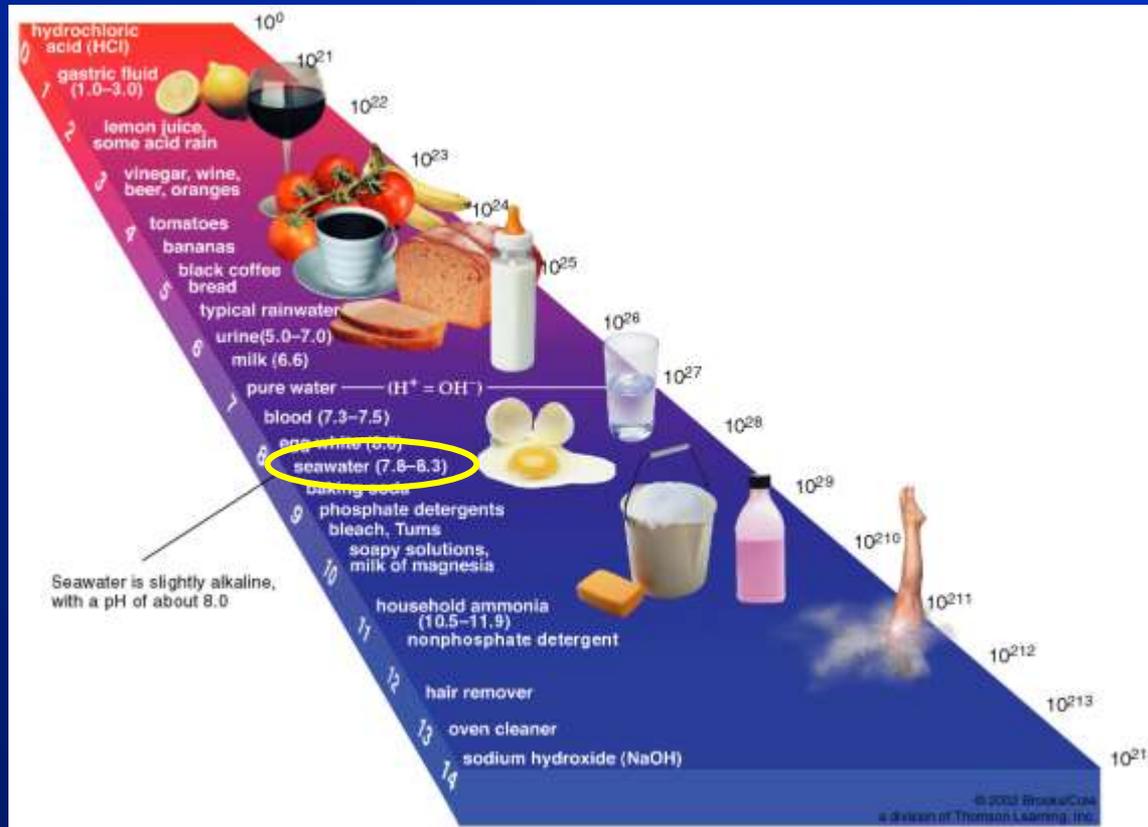
- Método clássico: medidas de pH e alcalinidade total a bordo (Almgren et al., 1983).
- Medidas de pressão parcial do  $\text{CO}_2$  na água do mar ( $p\text{CO}_2$ ) e  $\Sigma\text{CO}_2$  por espectroscopia IV a bordo.

$\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  não podem ser medidos separadamente

Podem ser calculados mas com simplificações químicas e matemáticas que não levam em conta todos os componentes envolvidos

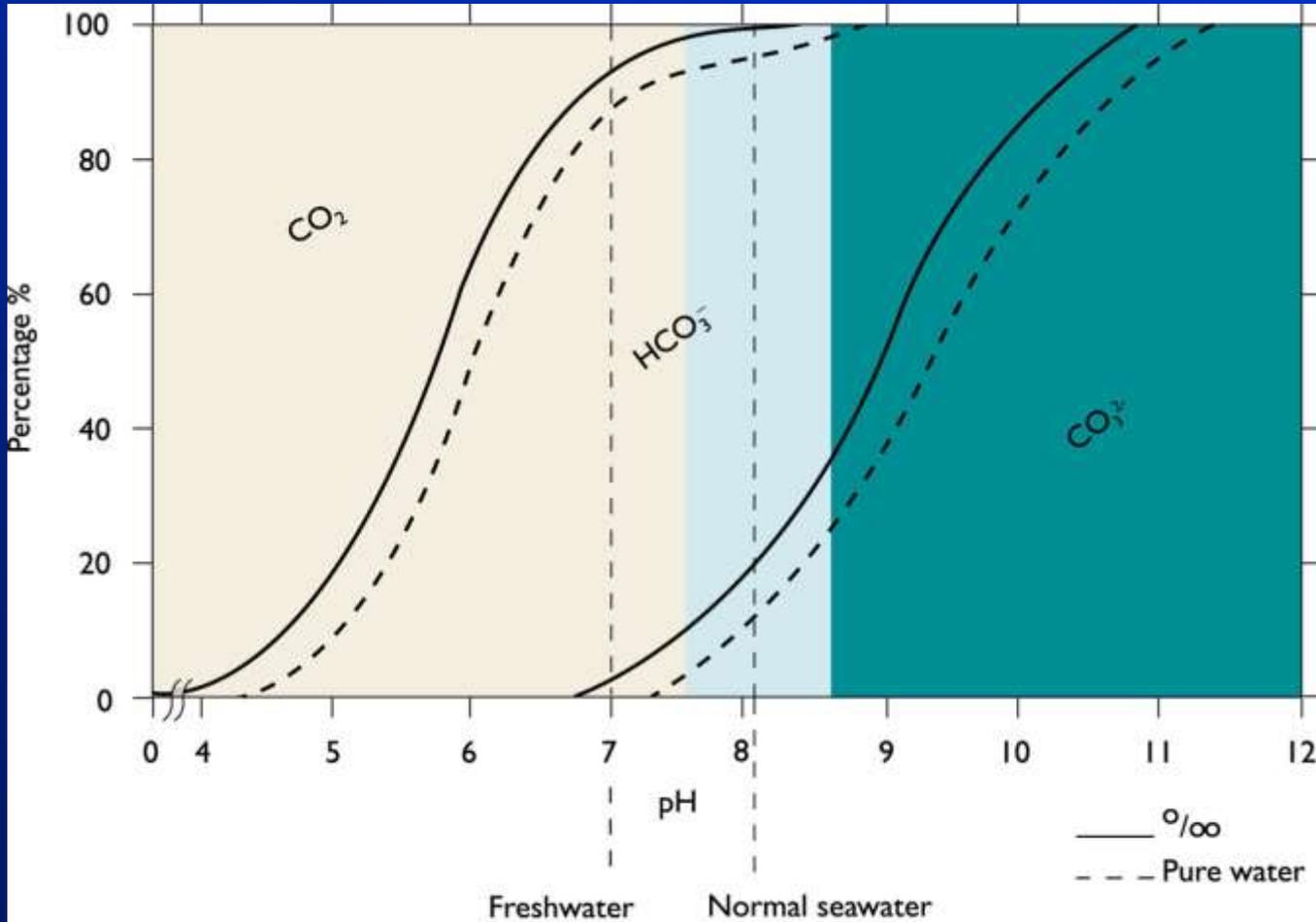
# importância do CO<sub>2</sub> (sistema carbonato)

o sistema carbonato controla o pH do mar



em escala de tempo de centena ou milhares de anos

# Distribuição de $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ na água



$\text{CO}_2 \sim <1\%$   
 $\text{HCO}_3^- \sim 80\%$

(a) DISTRIBUTION OF CARBON SPECIES IN WATER

É um parâmetro oceanográfico que reflete o estado termodinâmico dos sistemas ácido-base presentes no ambiente marinho e particularmente do sistema carbonato

É definido por:  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]$$

onde:  $a_{\text{H}^+}$  = atividade dos íons  $\text{H}^+$

$f_{\text{H}^+}$  = coeficiente de atividade dos íons hidrogênio na solução  
(é função do solvente, da força iônica total e dos íons dissolvidos em solução)

$[\text{H}^+]$  = concentração dos íons hidrogênio

(controle do pH é feito pela etapa mais rápida)



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{=}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = K_2 \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{=}]}$$

$K_2$  = constante de dissociação

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log K_2 \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{=}]}$$

## Como é feito esse controle?

devido à habilidade da solução marinha atuar como solução tampão devido à reação de equilíbrio:



$[\text{HCO}_3^-] \sim 2 \text{ moles/L}$

moles/L

$[\text{CO}_3^{=}] \sim 0,2 \text{ moles/L}$

$\gg [\text{H}^+] \sim 10^{-8}$

# Como funciona o efeito tampão?

Quando a água do mar está muito básica:



Desloca o equilíbrio favorecendo a dissociação do ácido carbônico liberando  $\text{H}^+$   
→ pH diminui

Quando a água do mar está muito ácida:



Desloca o equilíbrio favorecendo a formação do ácido carbônico consumindo  $\text{H}^+$   
→ pH **aumenta**

# Distribuição do pH na água do mar



Águas oceânicas:  $8,0 \pm 0,2$

Alterações nos equilíbrios do sistema carbonato levam a  
pequenas variações de pH

pH ↑

Atividade fotossintética ( $\text{CO}_2 \downarrow$ )

Aumento de temperatura

Decréscimo de pressão

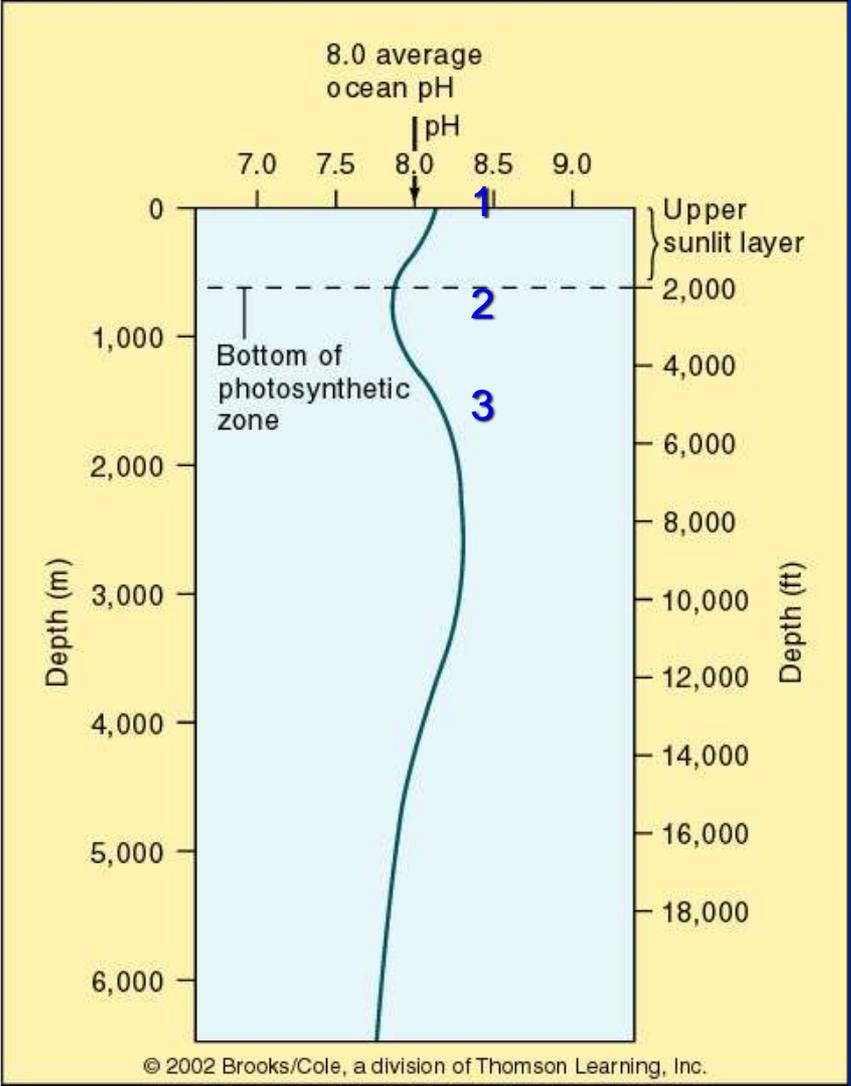
pH ↓

respiração, oxidação da matéria orgânica ( $\text{CO}_2 \uparrow$ )

decréscimo de temperatura

aumento de pressão

# Perfil do pH na água do mar



1. **fotossíntese**       $\text{CO}_2 \downarrow \rightarrow \text{H}^+ \downarrow \rightarrow \text{pH} \uparrow$

2. **Respiração e oxidação matéria orgânica**  
 $\text{CO}_2 \uparrow \rightarrow \text{H}^+ \uparrow \rightarrow \text{pH} \downarrow$

3. **Temp diminui e P aumenta**  
 (↑ dissolução do  $\text{CaCO}_3$ )  
 $\text{CO}_3^{2-} \uparrow \rightarrow \text{H}^+ \downarrow \rightarrow \text{pH} \uparrow$

© 2002 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc.

# Efeito da temperatura no pH da água do mar

A temperatura afeta o pH sendo necessária sua correção pela equação:

$$\text{pH}_{t_2} = \text{pH}_{t_1} + x(t_2 - t_1)$$

onde:  $t_1$  = temp medida no momento da análise

$t_2$  = temperatura in situ

$x = 0,0111 \pm 0,0010$  (Murray)

$0,0118 \pm 0,0006$  (Gieskes)

$0,0112 \pm 0,0015$  (Lyman)

$$\text{pH}_{t_2} = \text{pH}_{t_1} + 0,0114(t_2 - t_1)$$

para:

pH = 7,5 - 8,4

temperatura = 1 a 30° C

Salinidade = 10 a 40 ups

# alcalinidade

A alcalinidade total (AT) pode ser definida como o excesso de ânions de bases fracas, principalmente carbonato e bicarbonato que dão caráter alcalino à água do mar.

Ou

A concentração de íon hidrogênio, em moles, necessária para neutralizar as bases fracas em 1 Kg de água do mar

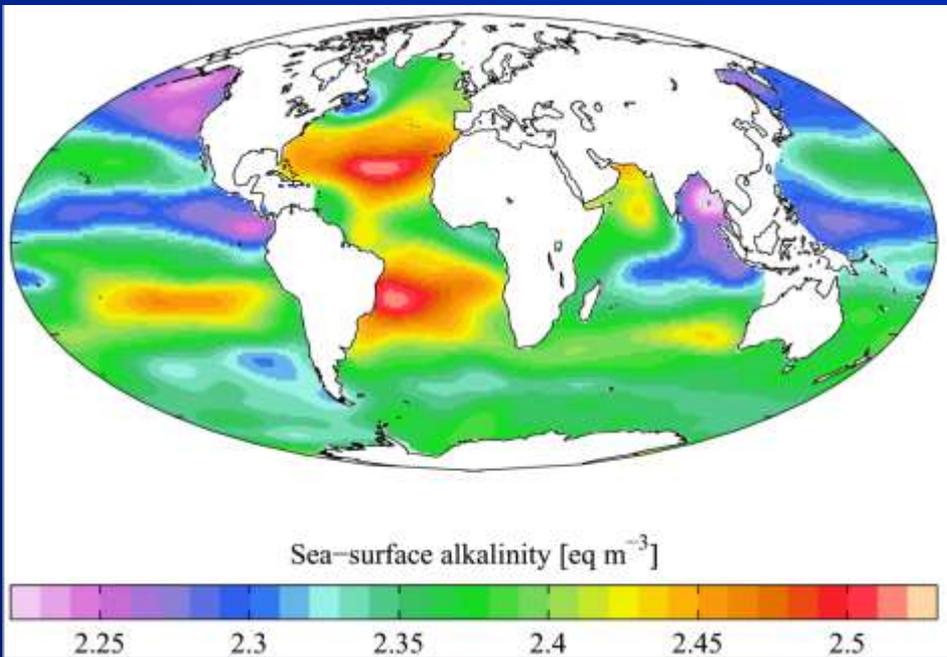
$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Si}(\text{OH})_3^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

na faixa de pH 5,5 a 8,5 (negligenciáveis)

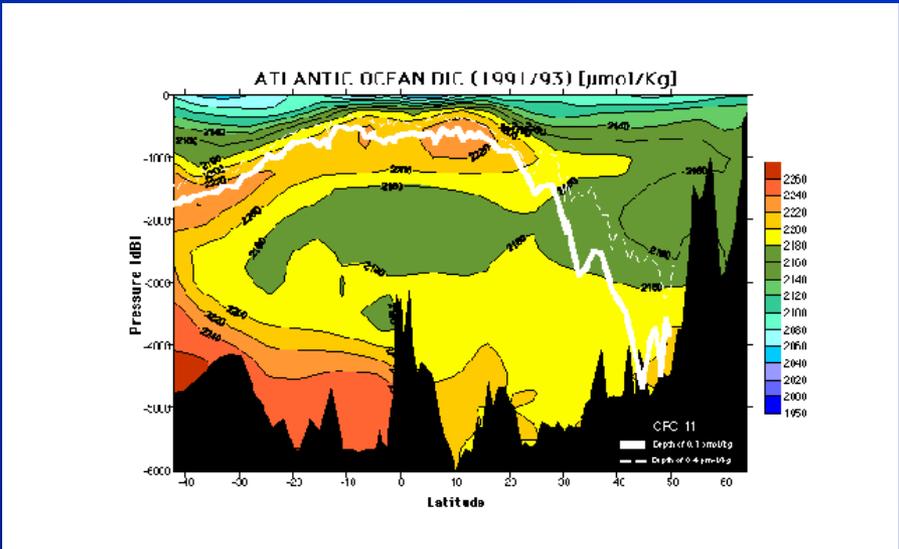
$$AT \sim 2,3 - 2,6 \text{ mmol. Kg}^{-1}$$

# alcalinidade

AT - Água superficial [ eq.m<sup>-3</sup>]



Perfil de alcalinidade total (AT)



Source: NOAA Pacific Marine Environmental Lab  
<http://www.pmel.noaa.gov/co2>

# Aplicação da alcalinidade

**Estes parâmetros são de interesse para o estudo da produção primária do fito, pH, processos de troca oceano-atmosfera e composição dos sedimentos marinhos**

- Estimar variações nas concentrações de gás carbônico, bicarbonato, carbonato e pressão parcial do gás carbônico na água do mar
- Como índice em análises de massas d'água
- Estudo de águas costeiras afetadas por ressurgência
- Estudo de águas costeiras afetadas por influxos de água doce

# alcalinidade

A estimativa para a determinação do gás carbônico é feita da seguinte maneira:

$$\Sigma\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{=}]$$

$$\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}]$$

$$\Sigma\text{CO}_2 = \text{AT} - [\text{CO}_3^{=}]$$

# Limitações do tratamento do sistema carbonato

Íons	% AT
$\text{HCO}_3^-$	89,8
$\text{CO}_3^{=}$	6,7
$\text{B(OH)}_4$	2,9
$\text{SiO(OH)}_3^-$	0,2
$\text{MgOH}^+$	0,1
$\text{OH}^-$	0,1
$\text{HPO}_4^-$	0,1
	<hr/>
	99,9

- Não se considera a alcalinidade devida ao borato que em  $\text{pH} > 8$  é cerca de 3-4% da AT

# Limitações do tratamento do sistema carbonato

- Efeito da temperatura e pressão no pH da água do mar
- Não leva em conta a formação de íons pares dos  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$  com o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Ca}^{+2}$

	% íon livre	Com $\text{Ca}^{++}$	Com $\text{Mg}^{++}$	Com $\text{Na}^+$	Com $\text{K}^+$
$\text{SO}_4^{=}$	54	3	21,5	21	0,5
$\text{HCO}_3^-$	69	4	19	8	-
$\text{CO}_3^{=}$	9	7	67	17	-

# importância do CO<sub>2</sub> (sistema carbonato)

⇒ Controla o pH da água do mar

$$\text{pH} = -\log K_2 \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \sim 7,8 - 8,2$$

⇒ Processos fotossintéticos



⇒ precipitação dos carbonatos

composição geoquímica dos sedimentos marinhos

formação e dissolução das carapaças dos organismos