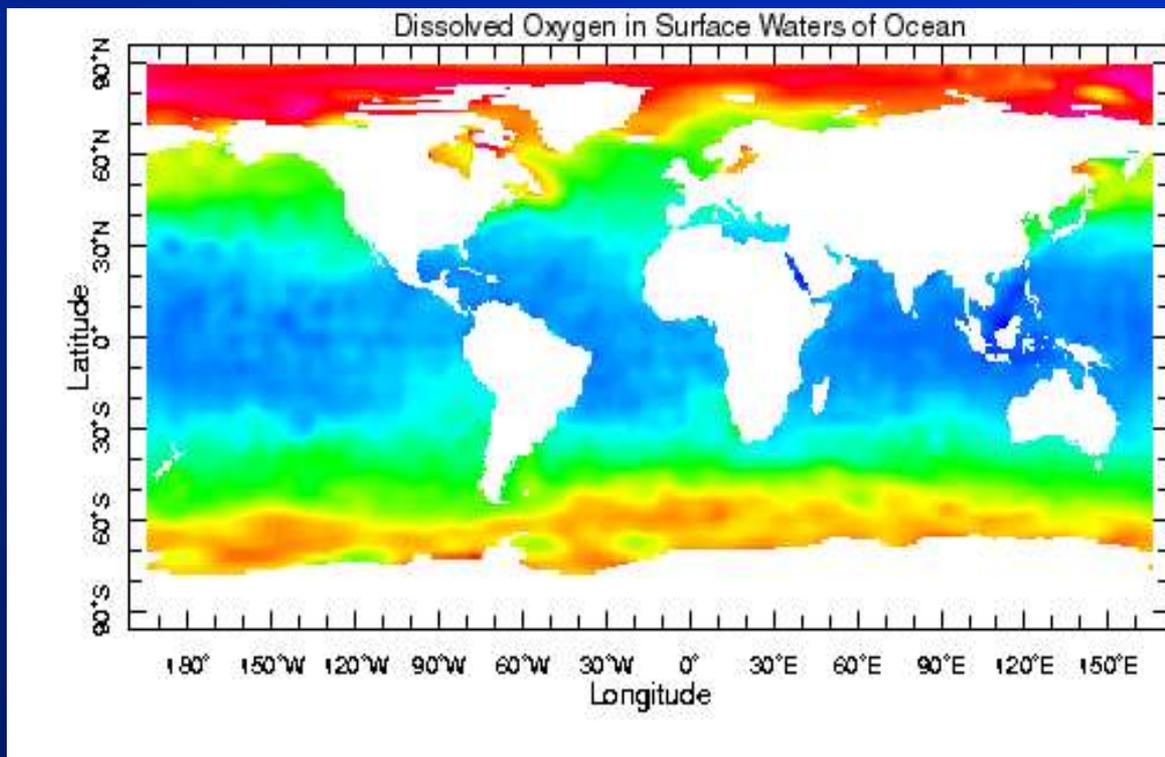


2100106

SISTEMA OCEANO - Poli Naval

Gases dissolvidos na água do mar



R.C. Montone - IOUSP

Origem dos gases no mar

Atmosfera



Gases nobres

Biológicos

- atividade fotossintética (ex: O_2 , CO_2)
- decomposição de mat. Orgânica (ex: CH_4)

Atividade vulcânica
EX: Hélio, H_2S

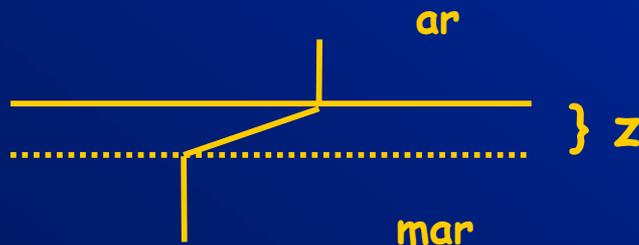
Como ocorre a introdução de gás no mar?

Trocas ar-mar



Os gases são transferidos através da interface gás-água pela **difusão molecular**.

O processo é dupla via.

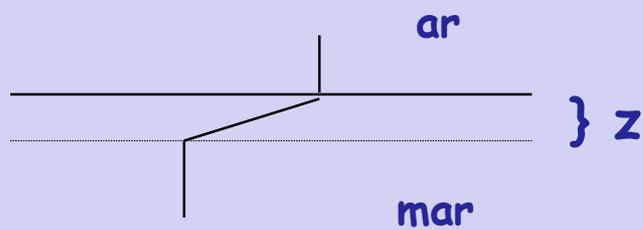


Existem vários modelos
Mais simples: filme estagnado



As trocas de gases entre a atmosfera e a água do mar são processos dinâmicos

Trocas ar-mar



O fluxo de gás na interface é dado por:

$$F = K \cdot \Delta c$$

F = fluxo ($\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

K = velocidade de transferência ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

ΔC = variação da concentração através da interface ar-mar ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Como $K = D_i/z$

Temos que: $F = \frac{D_i \Delta c}{z}$

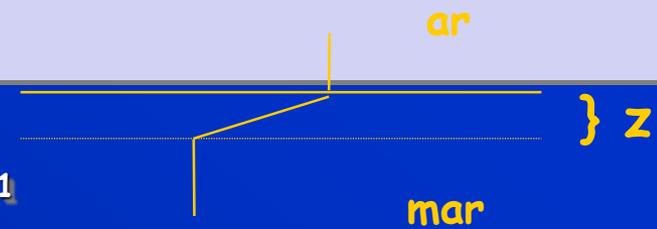
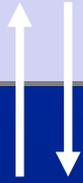
D_i = coeficiente de difusão molar ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

z = espessura da camada laminar (cm)

0,002 a 0,02 cm (17 μm)



Trocas ar-mar



coeficiente de difusão molar (D_i) $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

gás	mm	0 °C	24°C
He	4	2,0	4,0
Ne	20	1,4	2,8
N ₂	28	1,1	2,1
O ₂	32	1,2	2,3
Ar	40	0,8	1,5
CO ₂	44	1,0	1,9
N ₂ O	44	1,0	2,0
Kr	84	0,7	1,4
Xe	131	0,7	1,4
Rn	222	0,7	1,4



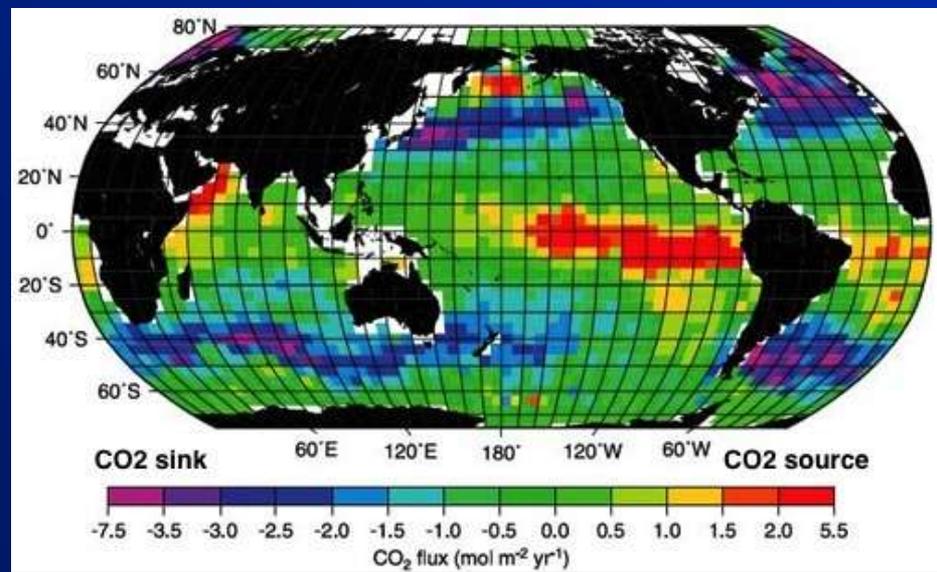
Fluxo ar-mar



direção ar p/ mar

direção mar p/ ar

gás	fluxo oceânico total (g/ano)	gás	fluxo oceânico total (g/ano)
SO ₂	1,5 x 10 ¹⁴	N ₂ O	1,2 x 10 ¹⁴
CCl ₄	1,4 x 10 ¹⁰	CO	4,3 x 10 ¹³
CCl ₃ F	5,4 x 10 ⁹	CH ₄	3,2 x 10 ¹²



Fluxo médio de CO₂ do oceano IPCC 2007

→ CO₂ ~ 8 x 10¹⁵ g/ano

Solubilidade dos gases

é diretamente proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido.

Lei de Henry

[gás] ~ Pressão parcial

$$P_G = K \cdot C_G$$

P_G = Pressão parcial do gás

K = Cte de proporcionalidade ou cte Lei de Henry

C_G = Concentração do gás

Valores da constante de Henry (k) na água ($K \times 10^5 \text{ atm}^{-1}$)

gás	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C
H ₂	1,72	1,46	1,31	1,21
N ₂	1,86	1,32	1,00	0,87
O ₂	3,98	2,58	1,84	1,57

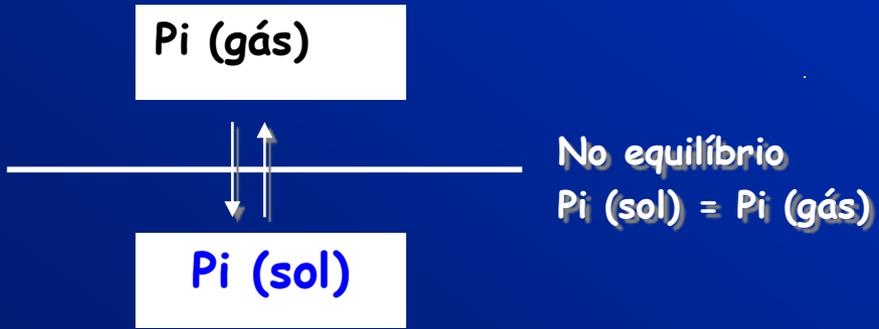
A lei de Henry aplica-se somente quando a concentração do soluto e a sua pressão parcial são baixas

→ Solução ideal



Solubilidade dos gases

Em condições de equilíbrio, a pressão parcial do gás na atmosfera pode ser relacionado com a [gás] oceano



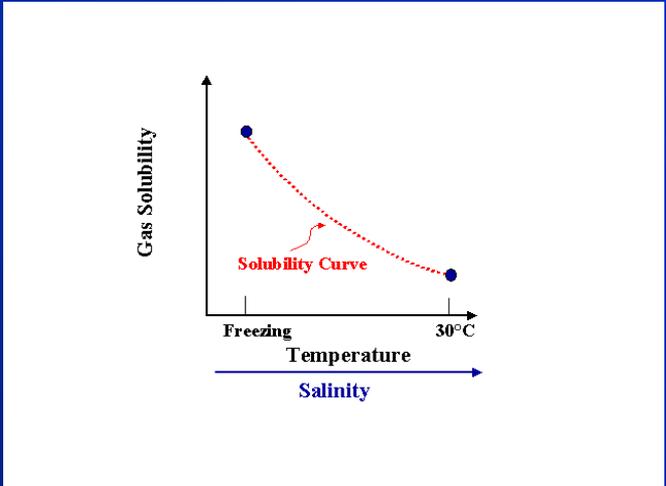
$$P_G = K \cdot C_G$$

P_G = Pressão parcial do gás
 K = Cte de Henry (função da T e S)
 C_G = Concentração do gás

Lei de Henry quase sempre obedecida

Desvios pequenos: 0,6 – 5%

- Ex: He 0,1 %
- Xe 0,6 %
- O₂ 0,1 %



K = é função da temperatura e salinidade →

Solubilidade dos gases

coeficiente de Bunsen

$$\alpha = V/V$$

(mL/L)

% saturação

$$\%_{\text{sat}} = 100 \cdot G/G'$$

Onde: G = [gás] medida

G' = [gás] máxima do gás
(tabelado)

Desde que o volume de cada gás é diferente nas CNTP, isto levará a confusão.

Por razões práticas a escala mais conveniente é mol/Kg de água do mar quando P_i é a pressão parcial e a pressão total é um padrão atmosférico (1 atm = 1,013 bar).



Solubilidade do oxigênio na água do mar

Table (i) The solubility of oxygen in sea water^a (units, $\mu\text{mol kg}^{-1}$)

T°C	Salinity (‰)												
	0	4	8	12	16	20	24	28	31	33	35	37	39
-1	469.7	455.5	441.7	428.3	415.4	402.8	390.6	378.8	370.2	364.6	359.0	353.5	348.2
0	456.4	442.7	429.4	416.5	404.0	391.9	380.1	368.7	360.4	354.9	349.5	344.2	339.0
1	443.8	430.6	417.7	405.3	393.2	381.5	370.1	359.0	351.0	345.7	340.5	335.4	330.3
2	431.7	418.9	406.5	394.5	382.8	371.5	360.5	349.8	342.0	336.9	331.8	326.9	322.0
3	420.2	407.9	395.9	384.2	372.9	361.9	351.3	340.9	333.4	328.5	323.6	318.8	314.1
4	409.3	397.3	385.7	374.4	363.5	352.9	342.6	332.5	325.2	320.4	315.7	311.1	306.5
5	398.8	387.2	375.9	365.0	354.4	344.1	334.1	324.4	317.4	312.7	308.1	303.6	299.2
6	388.7	377.5	366.6	356.0	345.8	335.8	326.1	316.7	309.8	305.3	300.9	296.5	292.2
7	379.1	368.2	357.7	347.4	337.5	327.8	318.4	309.3	302.6	298.3	294.0	289.7	285.5
8	369.9	359.4	349.1	339.2	329.6	320.2	311.1	302.2	295.8	291.5	287.3	283.2	279.2
9	361.1	350.9	341.0	331.3	322.0	312.9	304.0	295.4	289.2	285.0	281.0	277.0	273.0
10	352.6	342.7	333.1	323.7	314.6	305.8	297.2	288.9	282.8	278.8	274.8	271.0	267.1
11	344.5	334.9	325.5	316.5	307.6	299.1	290.7	282.6	276.7	272.8	269.0	265.2	261.5
12	336.7	327.3	318.3	309.5	300.9	292.6	284.5	276.6	270.8	267.0	263.3	259.6	256.0
13	329.2	320.1	311.3	302.8	294.4	286.3	278.5	270.8	265.2	261.5	257.9	254.3	250.8
14	322.0	313.2	304.7	296.3	288.2	280.4	272.7	265.3	259.8	256.2	252.7	249.2	245.8
15	315.1	306.5	298.2	290.1	282.3	274.6	267.1	259.9	254.6	251.1	247.7	244.3	240.9
16	308.5	300.1	292.0	284.2	276.5	269.1	261.8	254.7	249.6	246.2	242.8	239.5	236.3
18	295.9	288.0	280.3	272.9	265.6	258.5	251.7	245.0	240.1	236.9	233.7	230.6	227.5
20	284.2	276.7	269.5	262.4	255.5	248.8	242.3	235.9	231.2	228.2	225.2	222.2	219.3
22	273.4	266.3	259.4	252.7	246.1	239.7	233.5	227.5	223.0	220.1	217.3	214.4	211.6
24	263.3	256.5	250.0	243.6	237.3	231.3	225.4	219.6	215.4	212.6	209.9	207.2	204.5
26	253.8	247.4	241.2	235.1	229.2	223.4	217.7	212.2	208.2	205.6	202.9	200.4	197.8
28	245.0	238.9	232.9	227.1	221.5	215.9	210.6	205.3	201.5	198.9	196.4	194.0	191.5
30	236.7	230.9	225.2	219.7	214.2	209.0	203.8	198.8	195.1	192.7	190.3	188.0	185.7
32	228.9	223.4	217.9	212.6	207.5	202.4	197.5	192.7	189.2	186.9	184.6	182.3	180.1

unidades p/ medida dos gases

Volume/Volume (mL L⁻¹)

Massa/Volume (mg L⁻¹)

Moles/Massa (moles Kg⁻¹)

gás	ml.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	μmoles.Kg ⁻¹
CO ₂	40	78,4	1760
N ₂	10	12,5	440
O ₂	5	7,2	220



Solubilidade dos gases

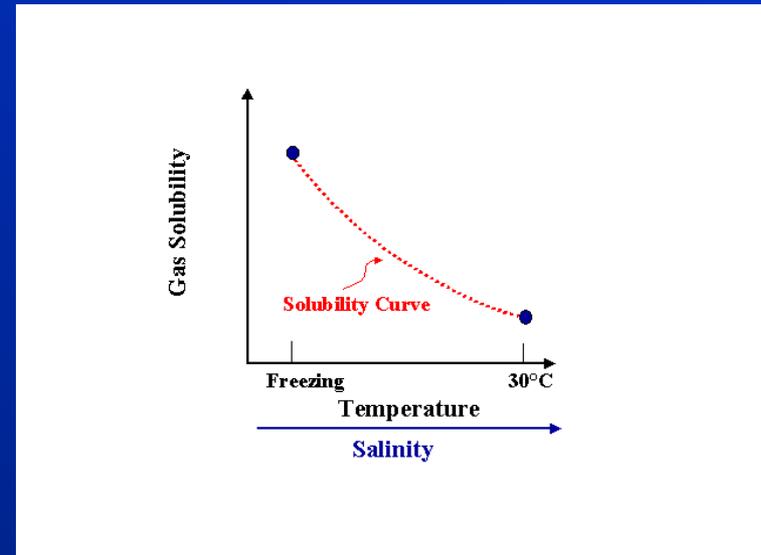
Função da temperatura, salinidade e pressão

$$\alpha = f(T, P, S)$$

$\alpha \downarrow$ Temperatura \uparrow

$\alpha \downarrow$ Salinidade \uparrow

$\alpha \uparrow$ Pressão \uparrow



Solubilidade dos gases

Influência da salinidade

$\alpha \downarrow$ Salinidade \uparrow

Gás	Água	Água do Mar
He	2,2 nM	1,8 nM
Ne	10	7,9
Kr	5,8	4,0
Xe	0,9	0,2
N ₂	823 μ M	616 μ M
O ₂	456	349
Ar	22	17
CO ₂	23	20



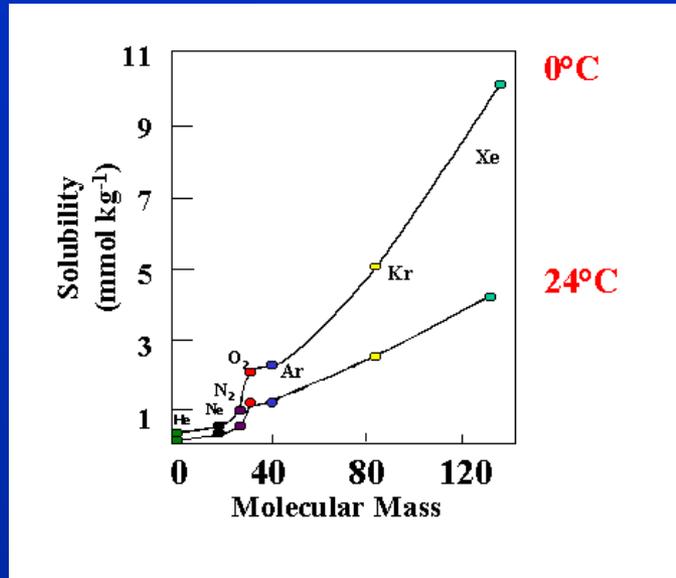
Solubilidade dos gases

Influência da temperatura

Temperatura \uparrow α \downarrow

Solubilidade dos gases diminui

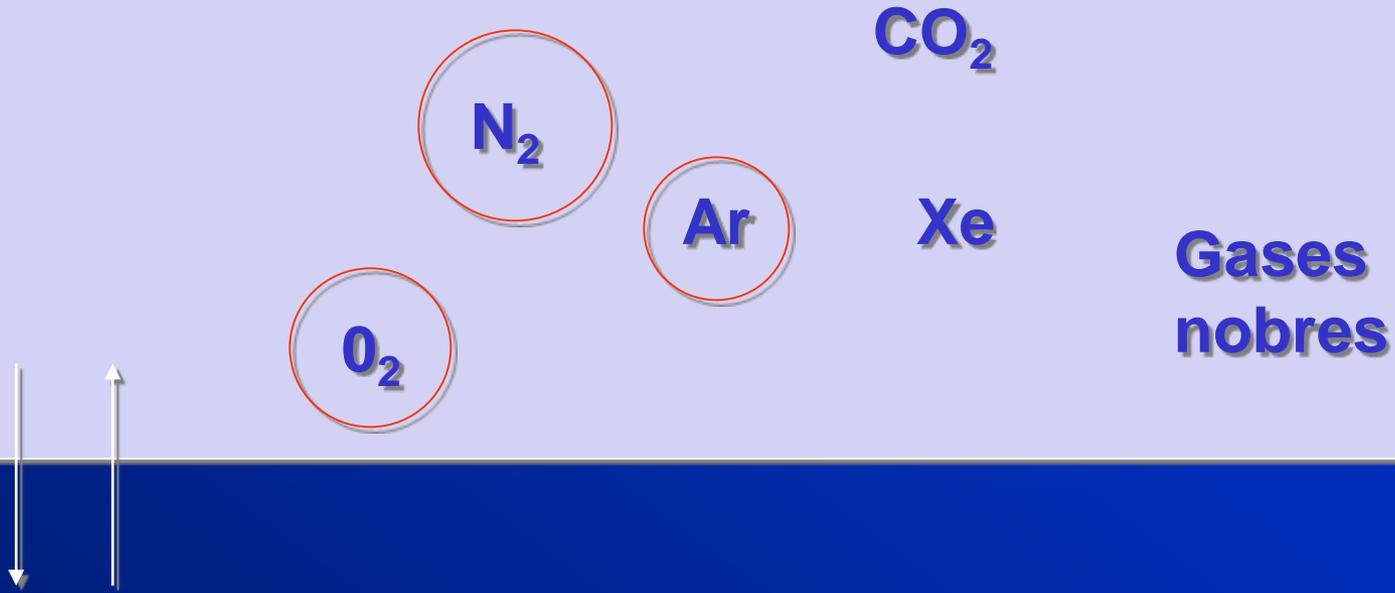
$(\mu\text{moles.Kg}^{-1}) S = 35$ e $P = 1\text{atm}$



T°C	nitrogênio	oxigênio	argônio
0	616,4	349,5	17,0
10	495,6	274,8	14,4
20	414,4	229,2	11,0
30	356,8	190,3	9,3



Classificação dos gases



conservativos (N_2 , Ar, Xe)

não conservativos (O_2 e CO_2)

Gases conservativos

Ou maiores

gases cujas concentrações não variam na água do mar.

São os **gases inertes ou nobres**

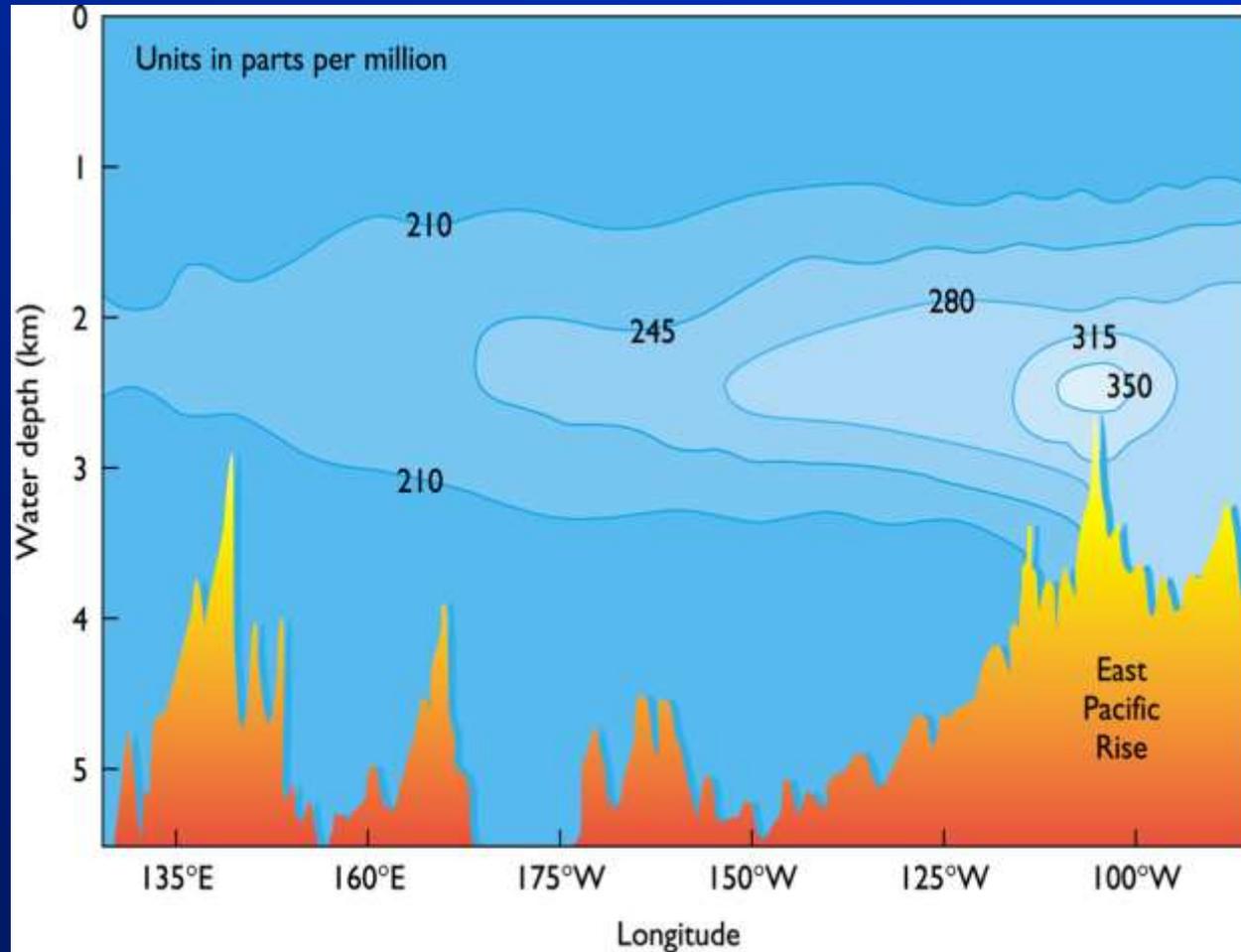


Estes gases não participam de processos biológicos, portanto, são úteis como referências ou linha de base p/ processos oceânicos que controlam a distribuição dos gases.

A concentração é próxima do equilíbrio c/ a atmosfera.

* N_2 - apesar de participar de alguns processos biológicos, é o gás dissolvido em maior quantidade no mar e sua concentração não é significativamente alterada

Gases conservativos



****He é uma anomalia pois é encontrado em excesso no oceano profundo.
Provavelmente de fonte vulcânica submarina**

Gases conservativos

Concentração de gases conservativos na água do mar
($\mu\text{moles.Kg}^{-1}$)

Gases	concentração
Nitrogênio	383,4
Argônio	10,11
Neônio	6,56
Criptônio	2,2
Hélio	1,65
xenônio	0,29

(S = 35, t = 25°C)

Gases não conservativos

- **ou menores**

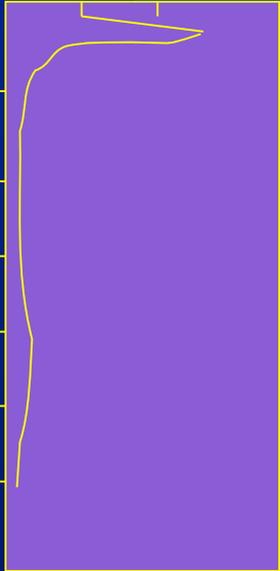
CH₄, CO, H₂S, N₂O, O₂, CO₂,

Concentrações dos gases variam na água do mar

A maioria participa de processos biogeoquímicos

Gases não conservativos

- **CH₄ (metano)**



origem: decomposição da matéria orgânica
geralmente em mangues e pântanos

[CH₄] = 5.10⁻⁵ ml.L⁻¹ oceanos

25.10⁻⁵ ml.L⁻¹ ressurgência

250.10⁻⁵ ml.L⁻¹ poluído

É difícil medi-lo pois há decomposição fotoquímica

Gases não conservativos

CO (monóxido de Carbono)

é resultante do metabolismo de alguns organismos e geralmente ocorre até 40 m de profundidade

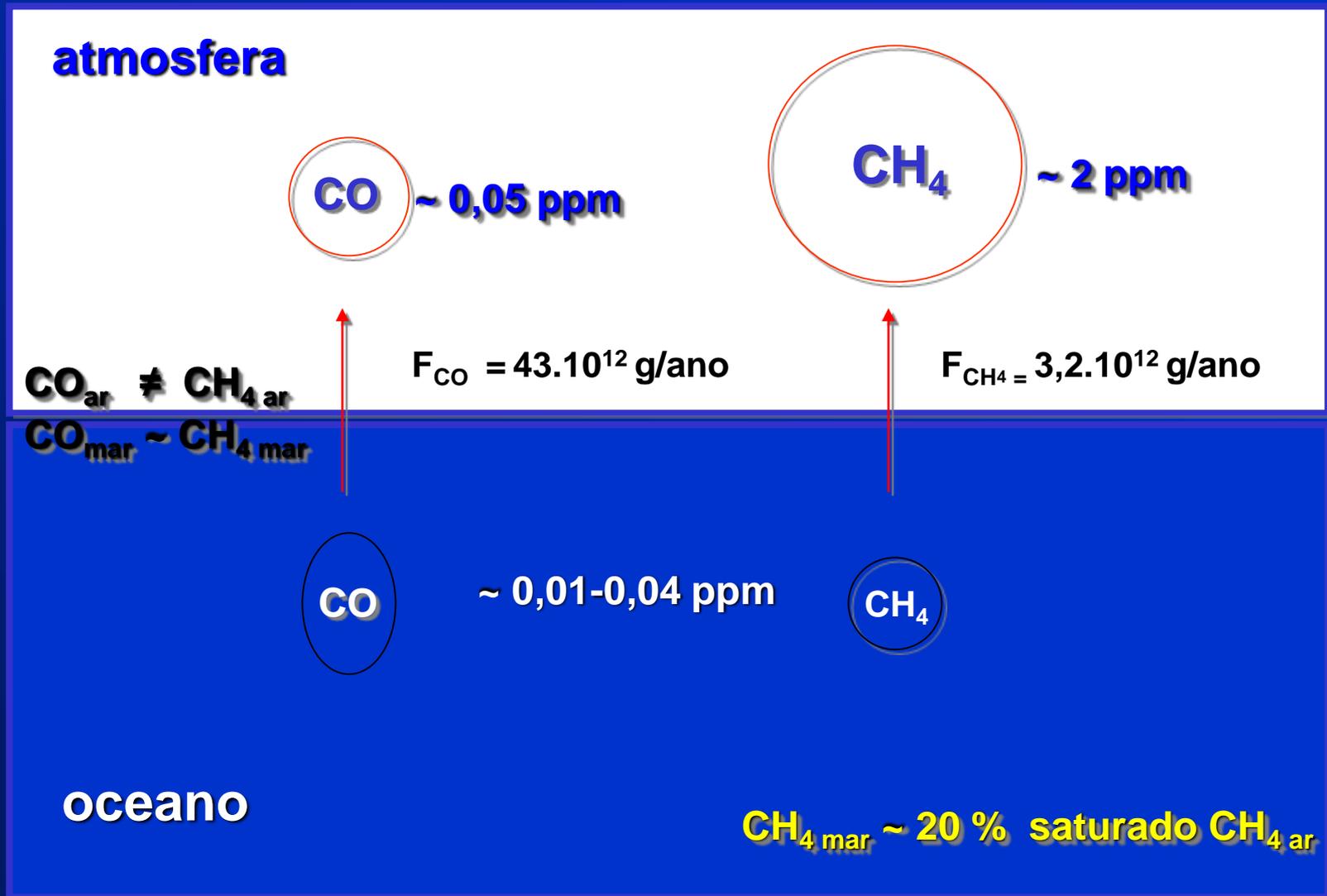
CO é um subproduto da combustão e portanto também existe CO de fonte antropogênica no mar.

As águas são supersaturadas devido à atividade bacteriana e processos fotossintéticos.

[CO] > 1 ppm regiões urbanas

[CO]_{mar} ~ 0,01 ppm (Atlântico Norte)

Contraste entre CO e CH₄



Gases não conservativos

H₂S (gás sulfídrico)

H₂S

H₂S

H₂S

H₂S

H₂S

Ocorre em bacias anóxicas, onde há pouca renovação de O₂ e muita produção de matéria orgânica.

Ex. em fiordes



Cinética
complexa

→ constitui 0,03% da área total dos oceanos

comportamento dos metais é diferente

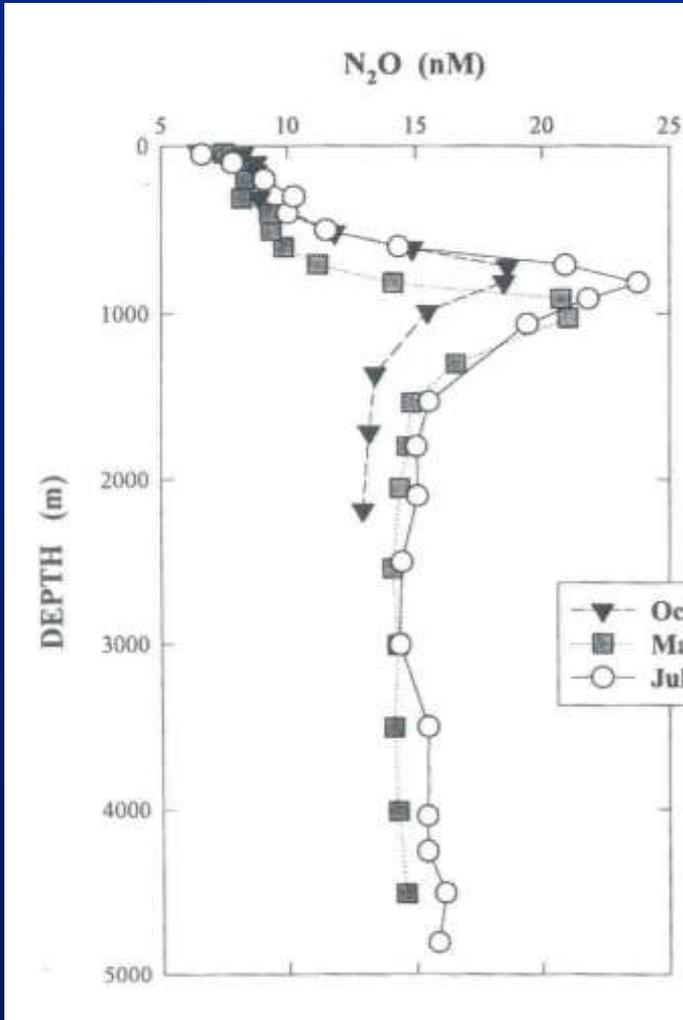
em ambiente oxidante o Mn é +3 ou +4 e Fe é +3

em ambiente anóxico o Mn é +2 e Fe é +2

Há formação de precipitados CuS e ZnS.

(bactérias *Desulphovibrio desulphurium*)

Gases não conservativos



N_2O (óxido nitroso)

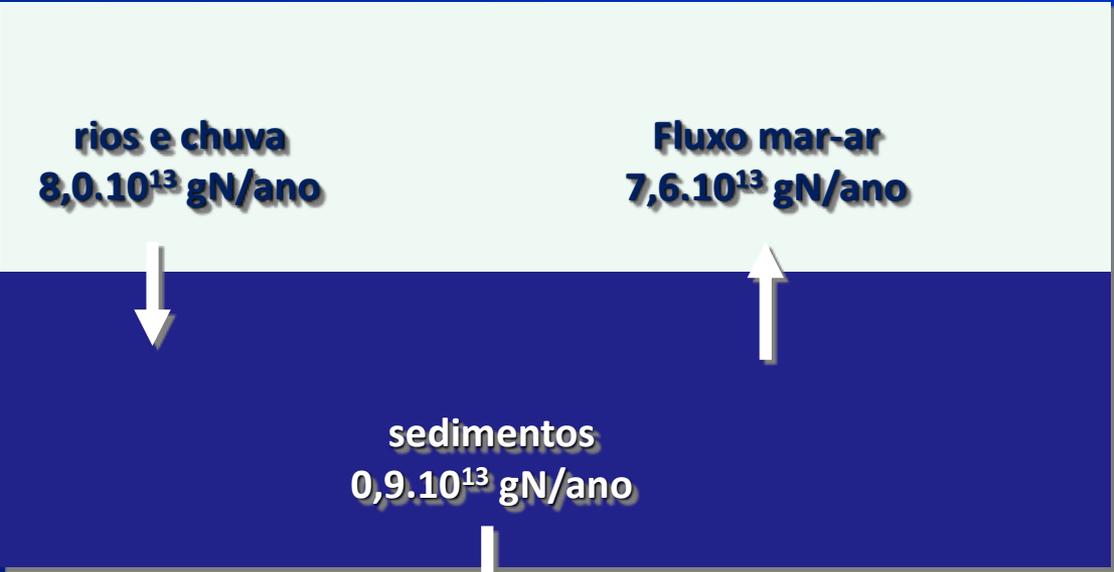
água do mar é saturada com óxido nitroso (atividade bacteriana)

Importante para compreender o balanço do N no oceano

Perfil N_2O – Oceano Pacífico

Gases não conservativos

N_2O (óxido nitroso)



(quase completa o balanço da entrada de N para os oceanos que é removido para os sedimentos)

Gases não conservativos

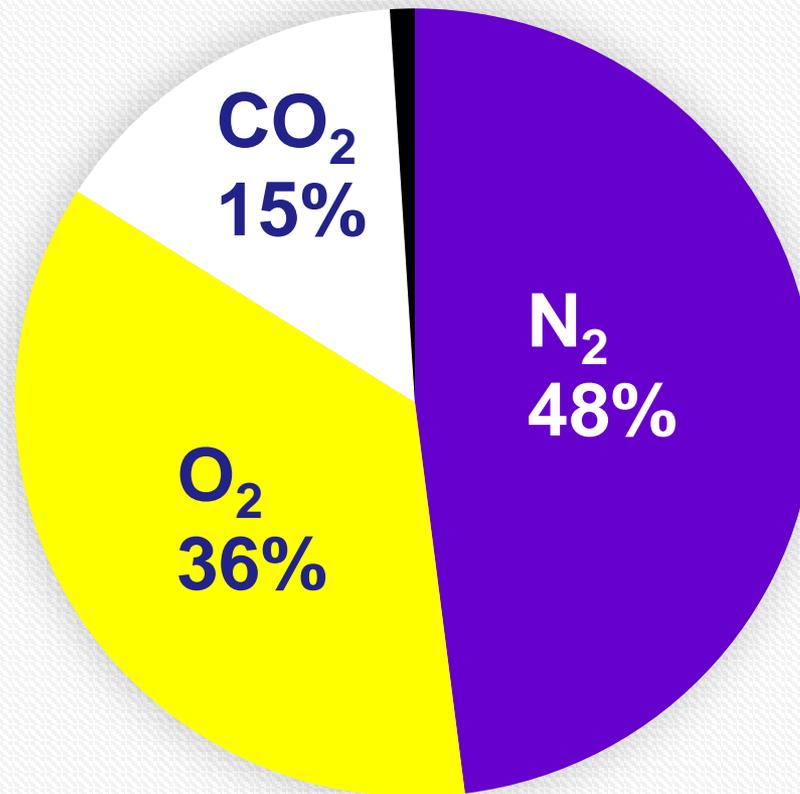
O₂ (oxigênio)



Gás mais estudado nas águas oceânicas devido ao interesse pelos processos físico, químicos e geológicos e também pela facilidade da medida.

Oxigênio dissolvido no oceano

É o segundo gás mais abundante no mar (superfície)



Oxigênio dissolvido

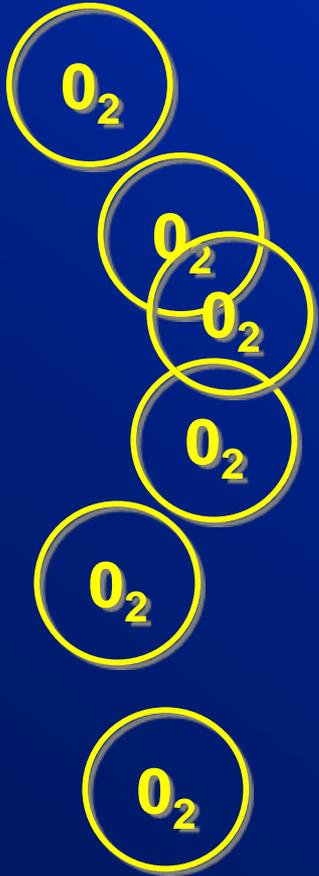
Lembrando que o oceano é um sistema oxidante devido a presença de O_2 em excesso.

[OD] ~ 4-6 ml.L⁻¹ (176-264 μ moles.Kg⁻¹)
S = 34-35 e T = 15-25°C

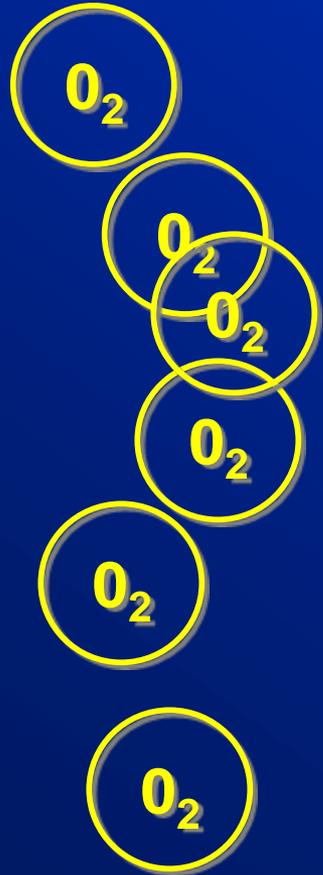
Gás não conservativo

Envolvido em processos biogeoquímicos

[OD] varia na água do mar



Distribuição do oxigênio dissolvido no oceano



É o resultado da interação de processos:

- físicos

(deslocamento de massas d'água, turbulência, difusão)

- biológicos

(fotossíntese e oxidação de matéria orgânica)

Solubilidade do oxigênio

Função da temperatura, pressão e salinidade

$$\alpha = f(T, P, S)$$

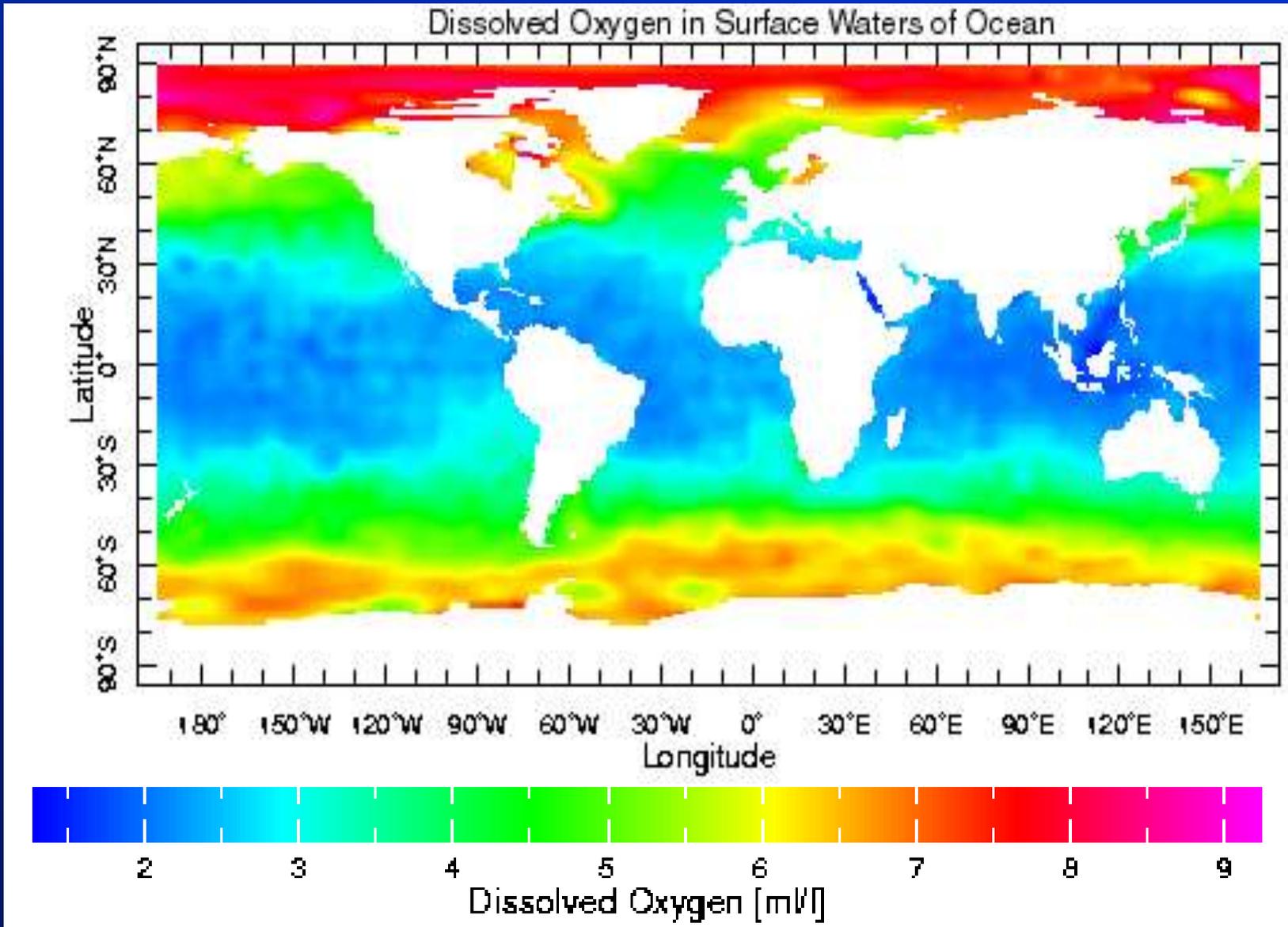
$\alpha \downarrow$ Temperatura \uparrow

$\alpha \downarrow$ Salinidade \uparrow

$\alpha \uparrow$ Pressão \uparrow

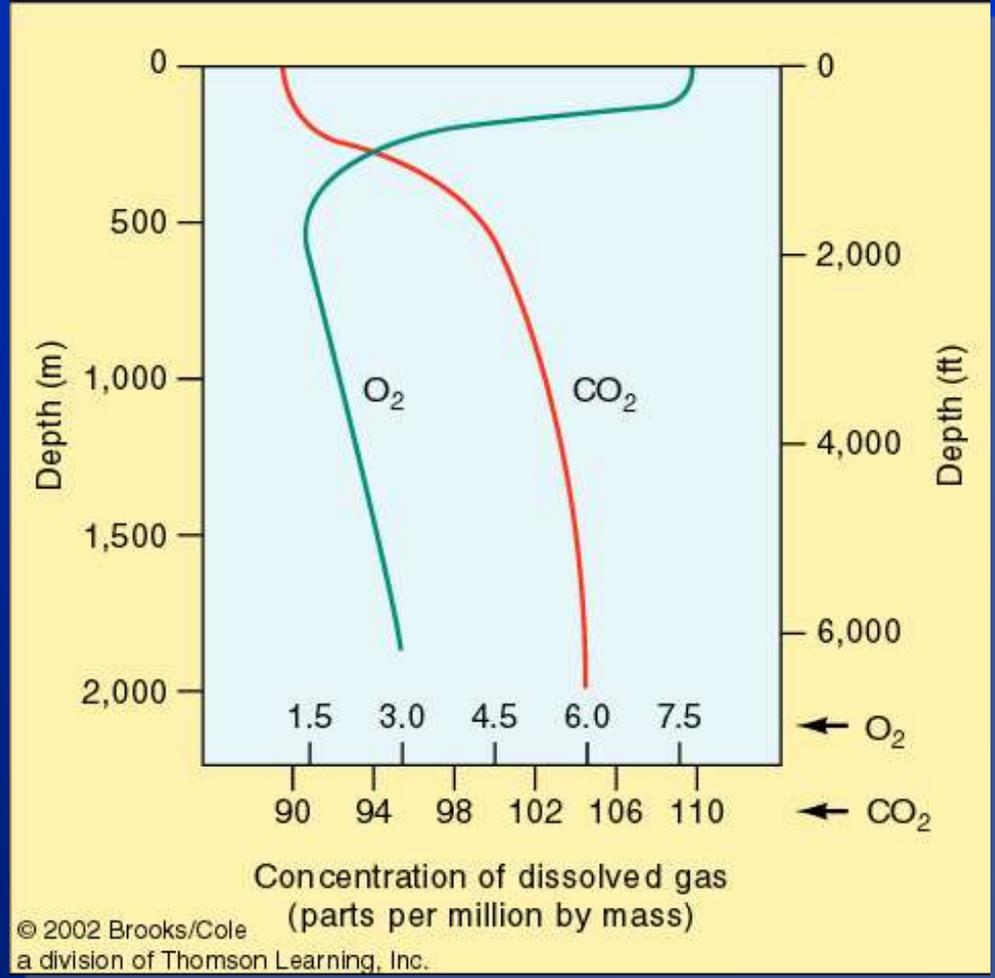
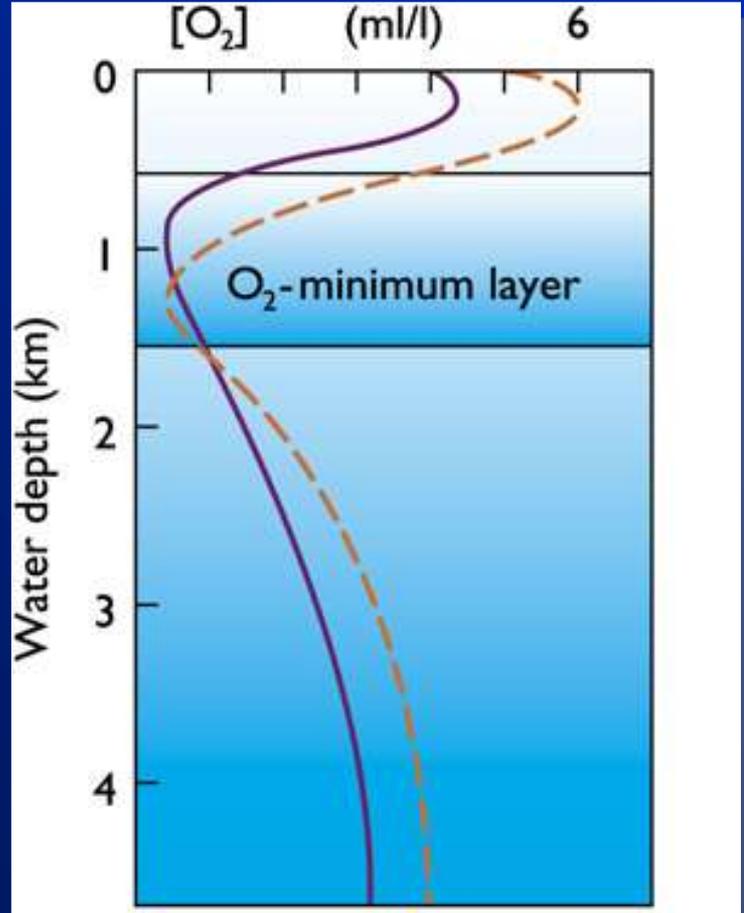


Distribuição horizontal do OD no oceano



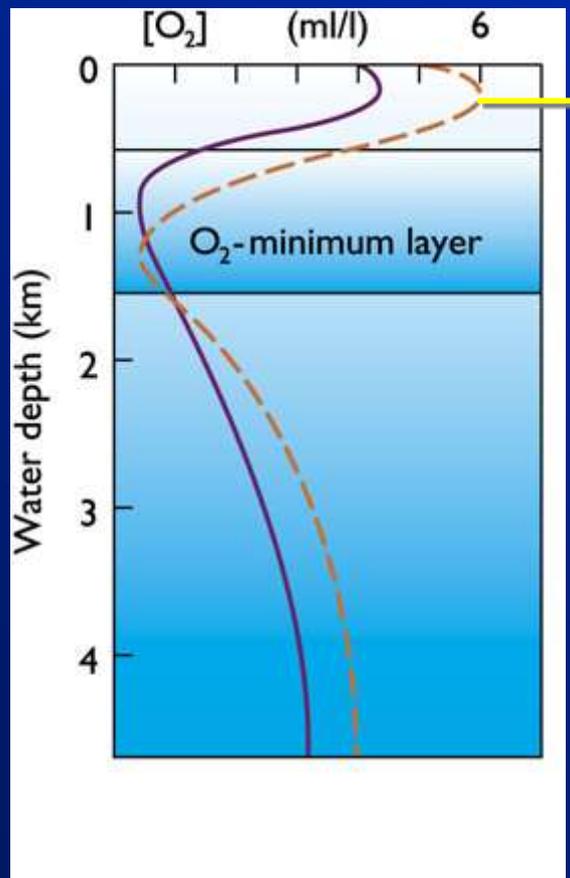
Oxigênio dissolvido no oceano

Distribuição vertical:

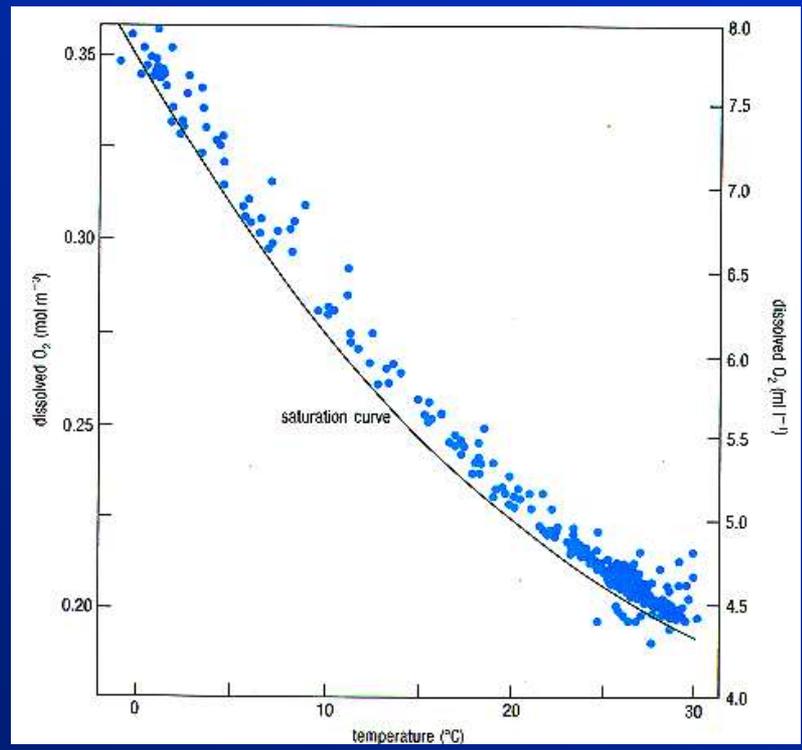


Oxigênio dissolvido no oceano

Distribuição vertical:



a) camada de mistura superficial (0 - 100 m)
A [O₂] é uniforme e próximo da saturação



supersaturação de O₂ na camada superficial

Trocas de O₂ na atmosfera:
~800 moles O₂.m⁻².ano⁻¹

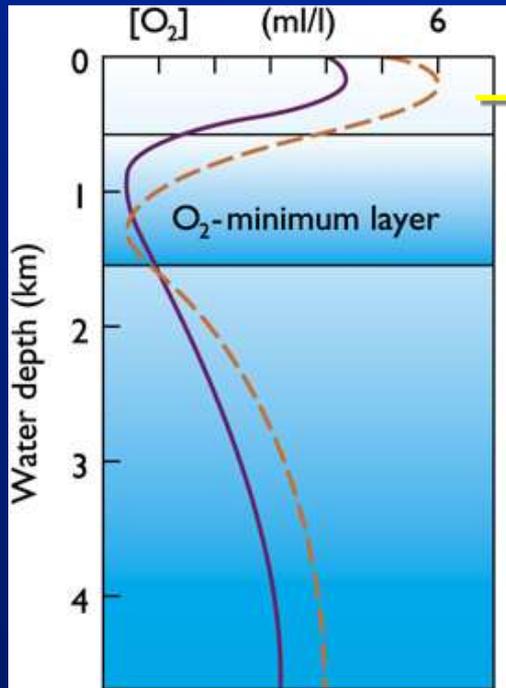
>>

Liberação pela fotossíntese:
~11 moles O₂

Outra confirmação é o fato que o argônio e nitrogênio também apresentam super saturação sugerindo que os processos físicos são responsáveis pelas anomalias químicas observadas

Oxigênio dissolvido no oceano

Distribuição vertical:



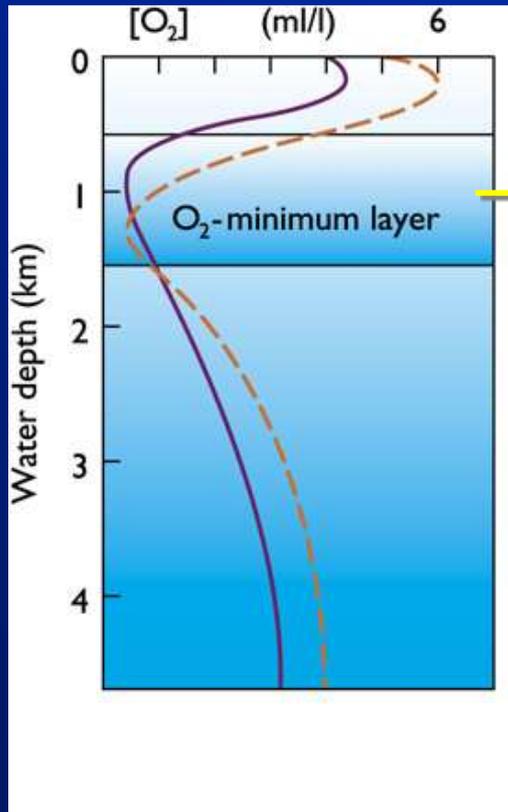
a) camada de mistura superficial (0 - 100 m)

A [O₂] é uniforme e próximo da saturação porque há equilíbrio com o oxigênio da atmosfera devido às trocas com a atmosfera.

Em condições de turbulência esta camada é menor e portanto a troca do gás é mais rápida. Há formação de bolhas e isto causa supersaturação.

Oxigênio dissolvido no oceano

Distribuição vertical:



b) camada intermediária (100 - 1000 m)

conteúdo de oxigênio diminui com o aumento da profundidade devido ao uso biológico na respiração dos organismos e oxidação da matéria orgânica.

portanto **HÁ CONSUMO DE O₂**



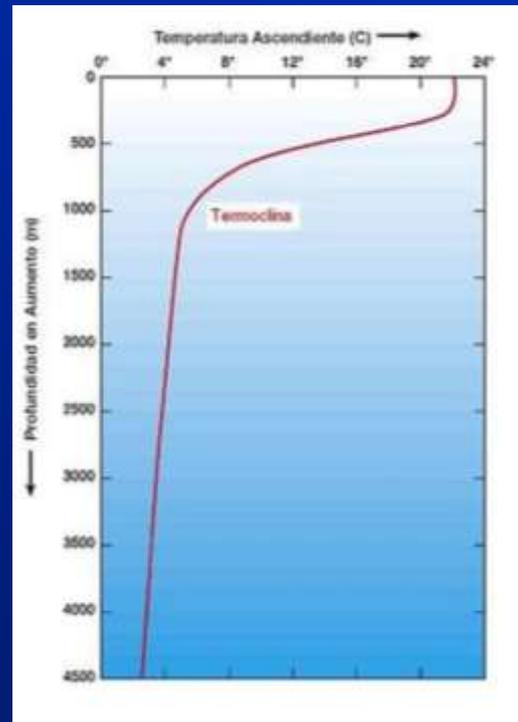
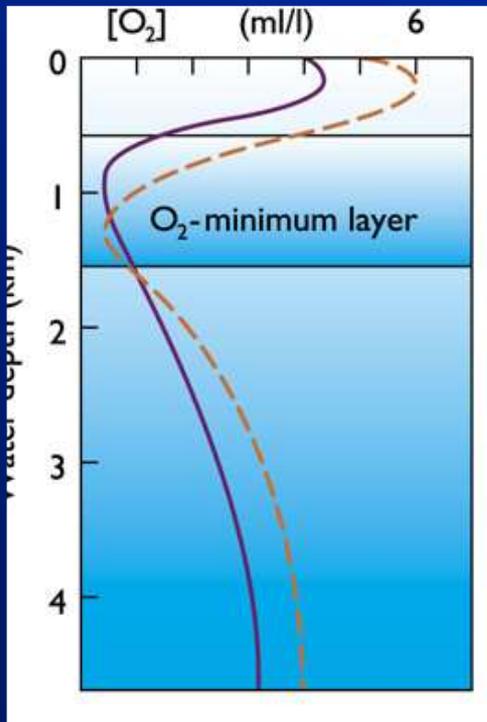
Camada de mínimo de O₂

a utilização de O₂ >>> que a reposição
(Geralmente entre 500-1000 m)

Oxigênio dissolvido no oceano

Distribuição vertical:

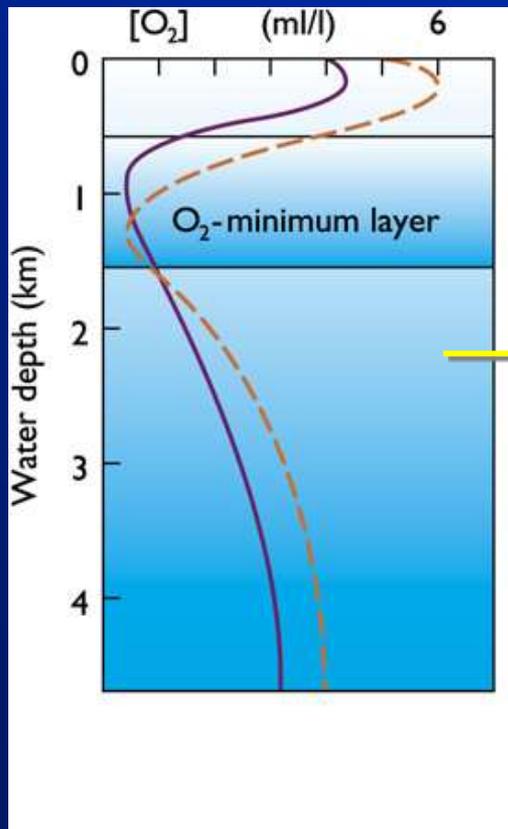
Na região de termoclina ocorre a maior subsaturação do OD devido:



- Fluxo de matéria orgânica é maior na termoclina
- Forte estratificação de densidade inibindo a mistura vertical
- transporte de massas d'água horizontal é relativamente lento e fraco

Oxigênio dissolvido no oceano

Distribuição vertical:



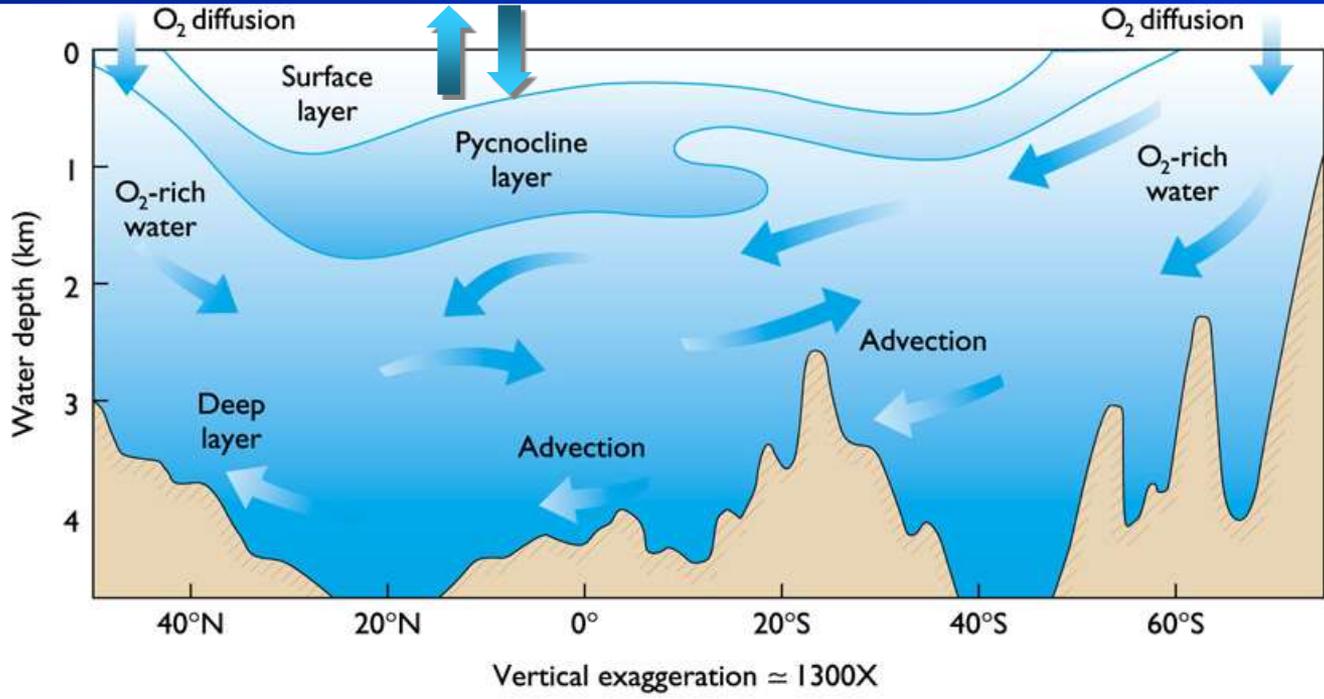
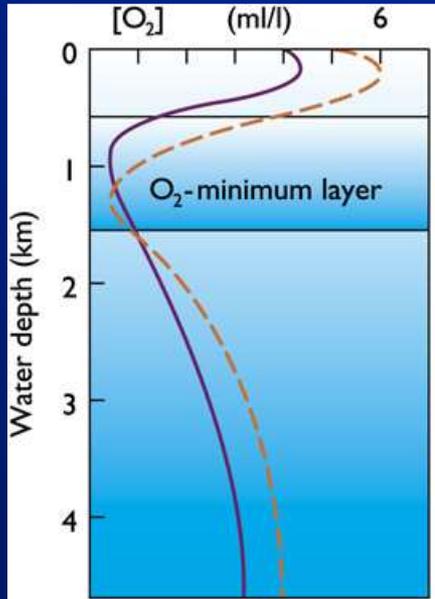
c) Águas profundas (> 1000 m)

conteúdo de oxigênio aumenta porque a utilização do oxigênio é pequena.

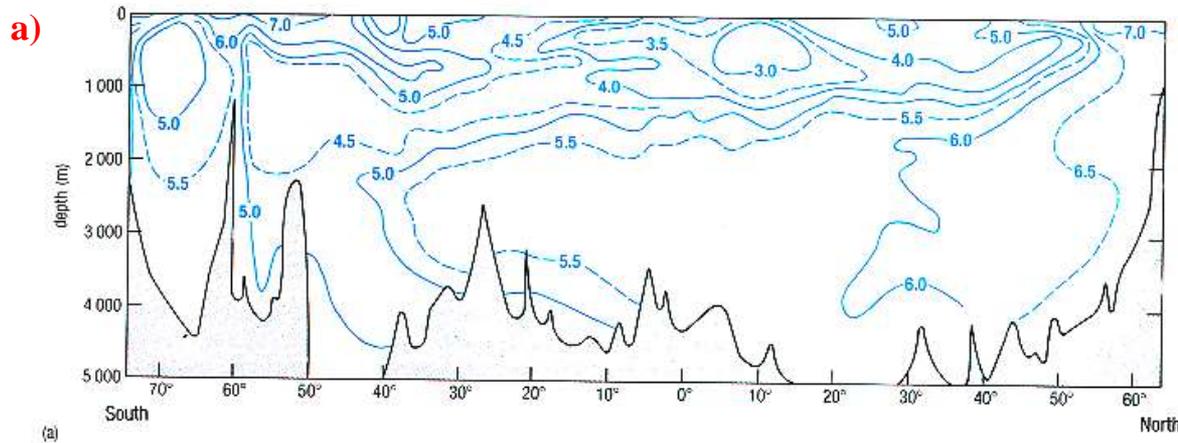
A maior parte da matéria orgânica já foi oxidada e também porque as águas são mais antigas (ricas em O₂)

Oxigênio dissolvido no oceano

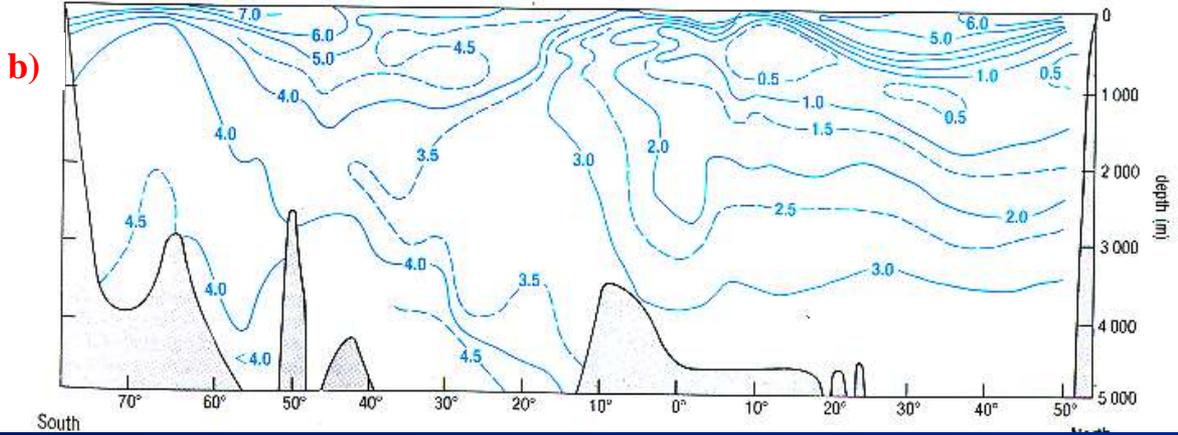
Existe um delicado balanço entre a utilização do O₂ nas águas de fundo e saturação com atmosfera nas águas superficiais



Seção vertical do oxigênio nos oceanos



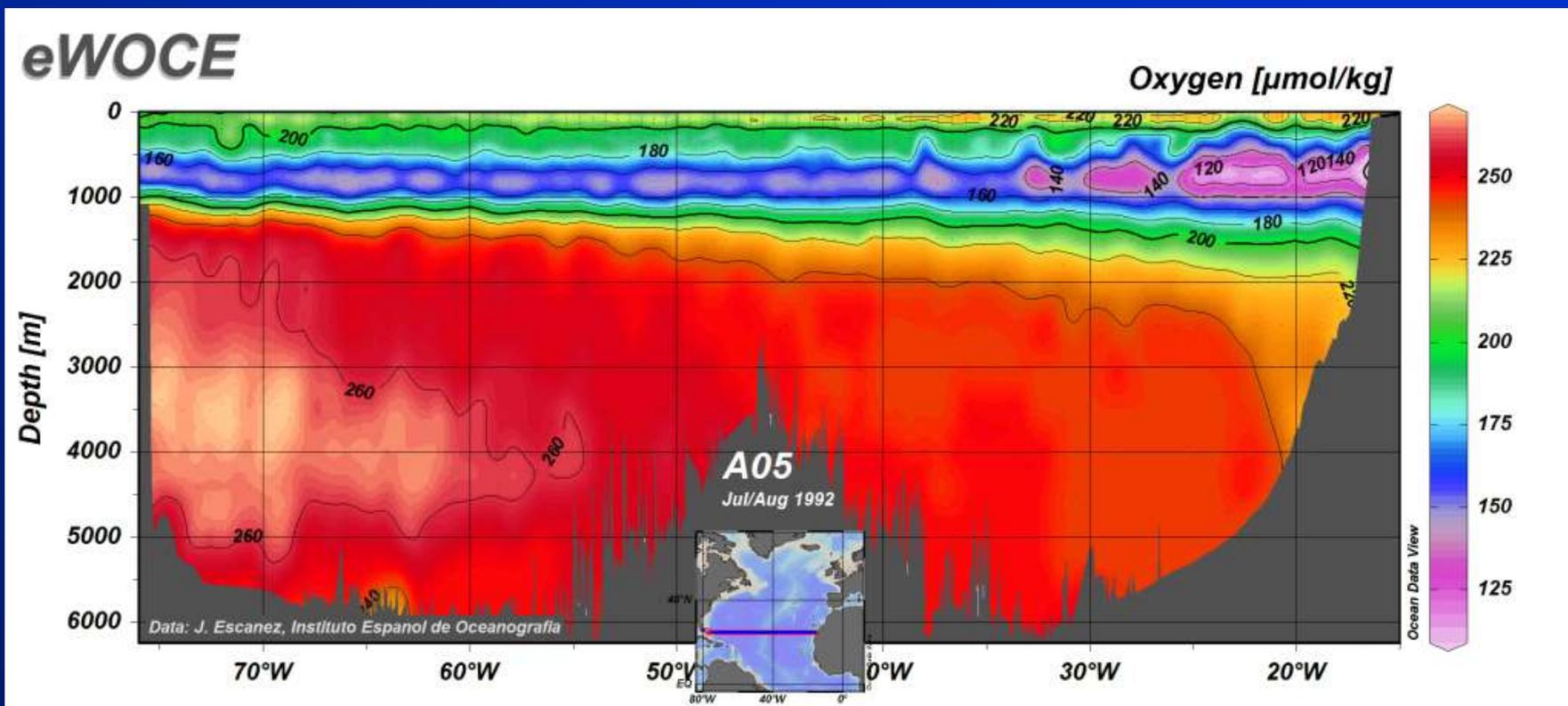
a) Atlântico oeste



b) Oceano Pacífico

Fonte: Open University, 1995

Seção vertical do oxigênio nos oceanos



Perfil de oxigênio dissolvido de um transecto através do Oceano Atlântico da Flórida até a costa da África

Fonte: http://www.ewoce.org/gallery/eWOCE_Tables.html#Atlantic).

WOCE= World Ocean Circulation Experiment
Observações oceanográficas 1988- 1998

Utilização aparente do oxigênio (AOU)

Como saber quanto oxigênio foi utilizado nos processos?

Em 1942, o Redfield propôs a AOU

$$AOU = [O_2]^* - [O_2]$$

$[O_2]^*$ = oxigênio no equilíbrio

$[O_2]$ = oxigênio residual

AOU representa a quantidade de O_2 utilizado depois que as águas deixaram a superfície do oceano.

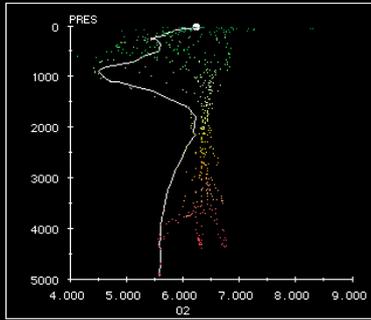
(supõe-se que a P_{atm} na superfície do mar tem sempre valor normal e se despreza a supersaturação de água superficiais)



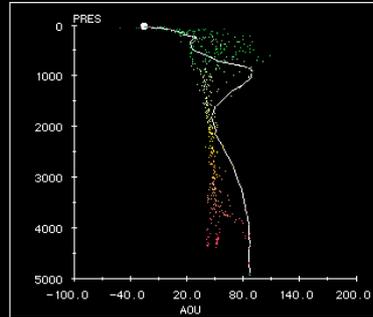
Utilização aparente do oxigênio (AOU)

Perfil AOU

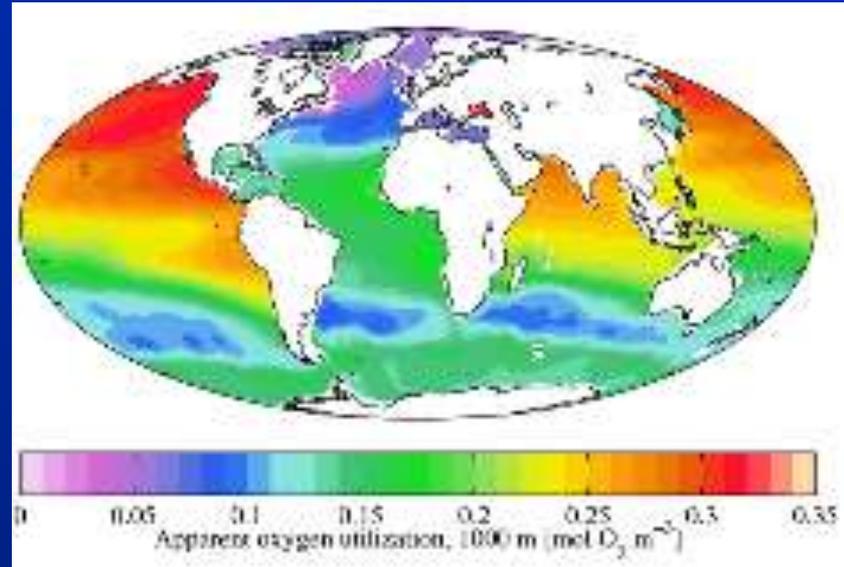
Atlantic 50 N TTO (1981)



Oxygen
(mL L⁻¹)



Apparent O₂
Utilization (μM)



AOU a 1000 m de profundidade

Utilização aparente do oxigênio (AOU)

Seção vertical do AOU nos oceanos:

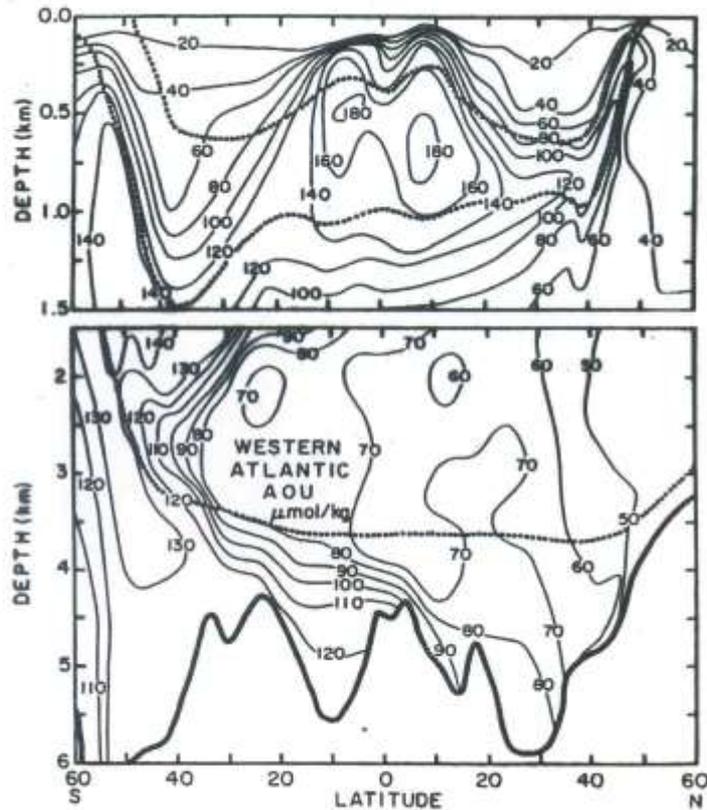
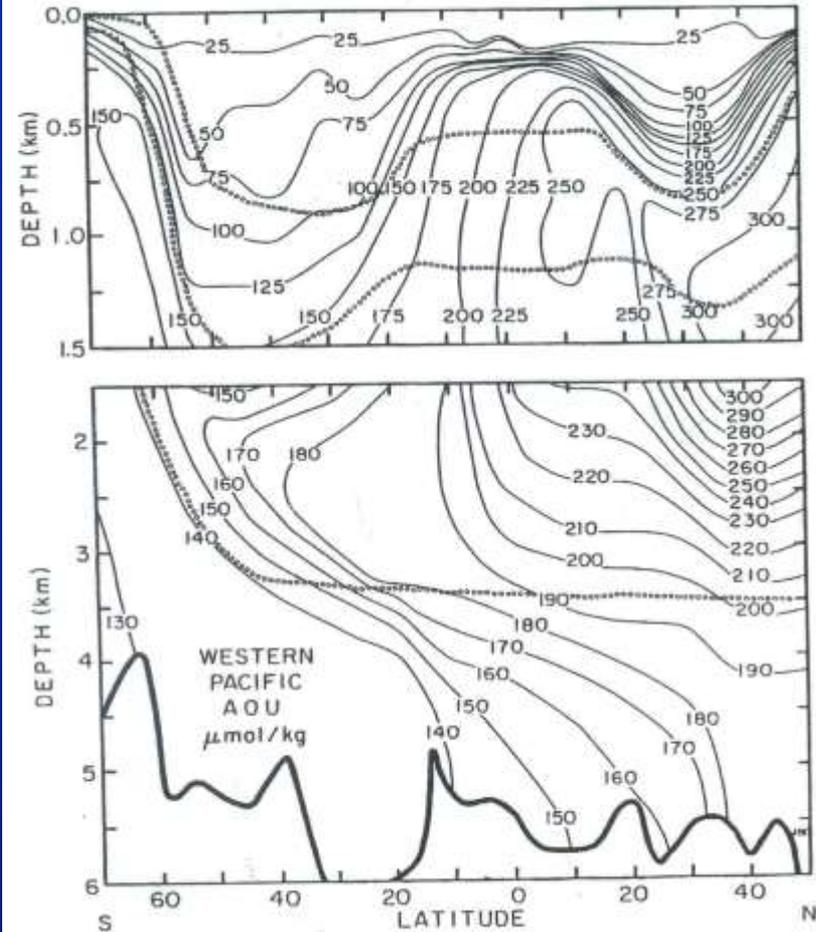


FIGURE 6.17. A section of apparent oxygen utilization of Atlantic Ocean waters.

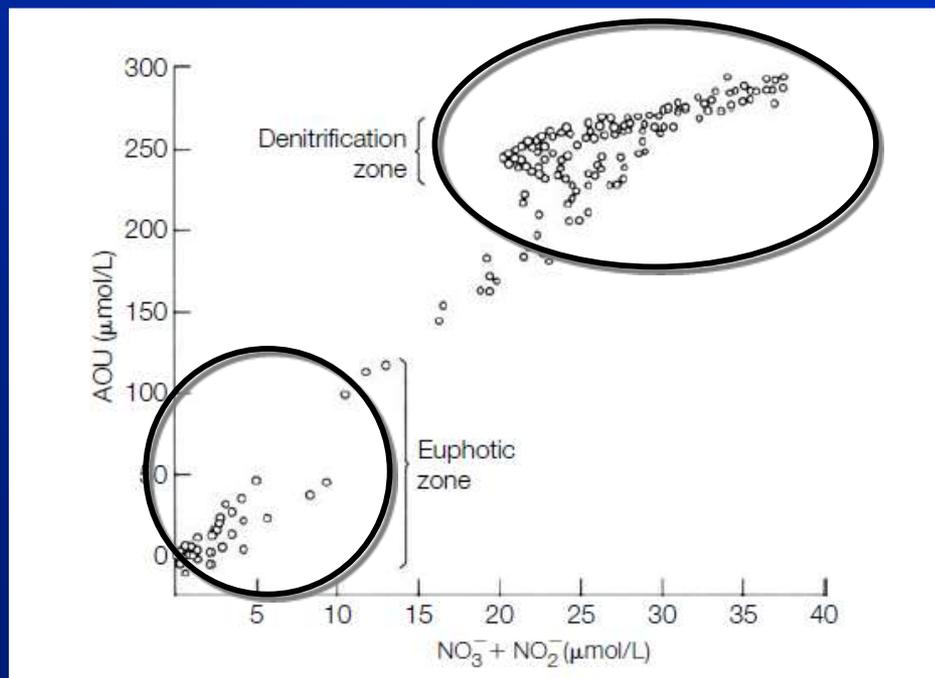
Atlântico



Pacífico

Utilização aparente do oxigênio (AOU)

> consumo de OD



< consumo
de OD

AOU versus NO₃⁻ + NO₂⁻ água do Mar da Arábia

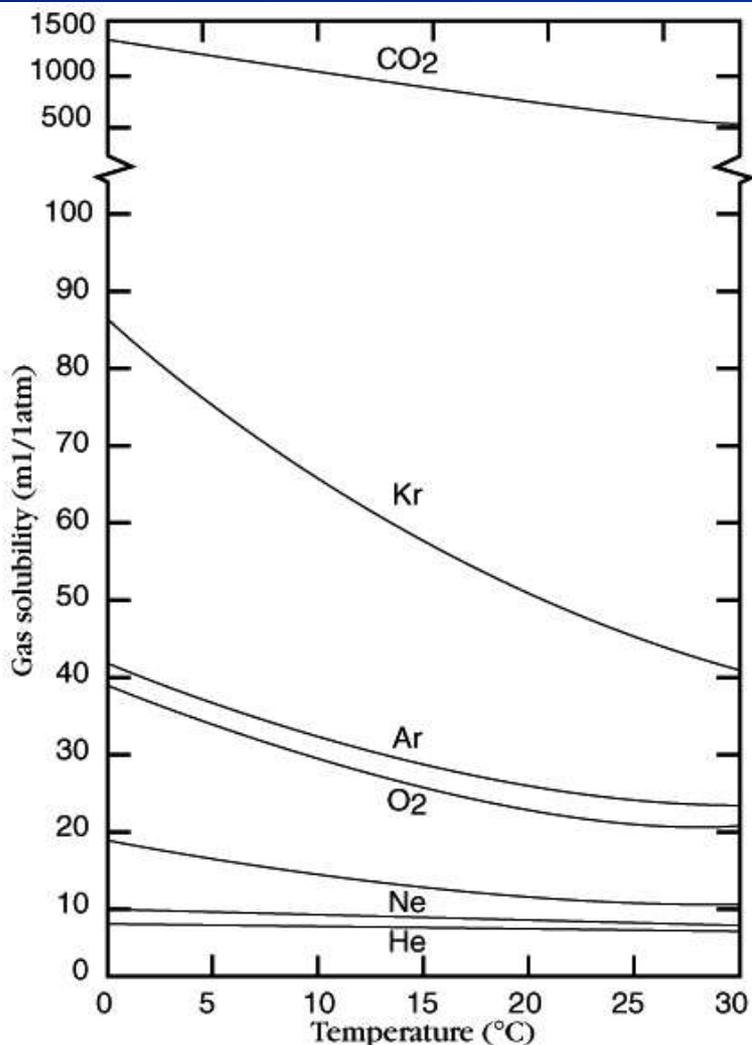
De: Deuser, W. G., et al. (1978). *Deep Sea Research* 25, 431–445.

Utilização aparente do oxigênio (AOU)

AOU pode ter 3 utilidades:

1. representa o oxigênio utilizado na oxidação da M.O desde que esta água deixou as fontes (superfície ou fundo)
2. É útil no estudo de como o plâncton afeta as concentrações de nutrientes nos oceanos
3. Permite uma comparação da utilização relativa a vários pontos no oceano

Utilização aparente do oxigênio (AOU)



Neste método não dá para saber quanto corresponde a cada processo.

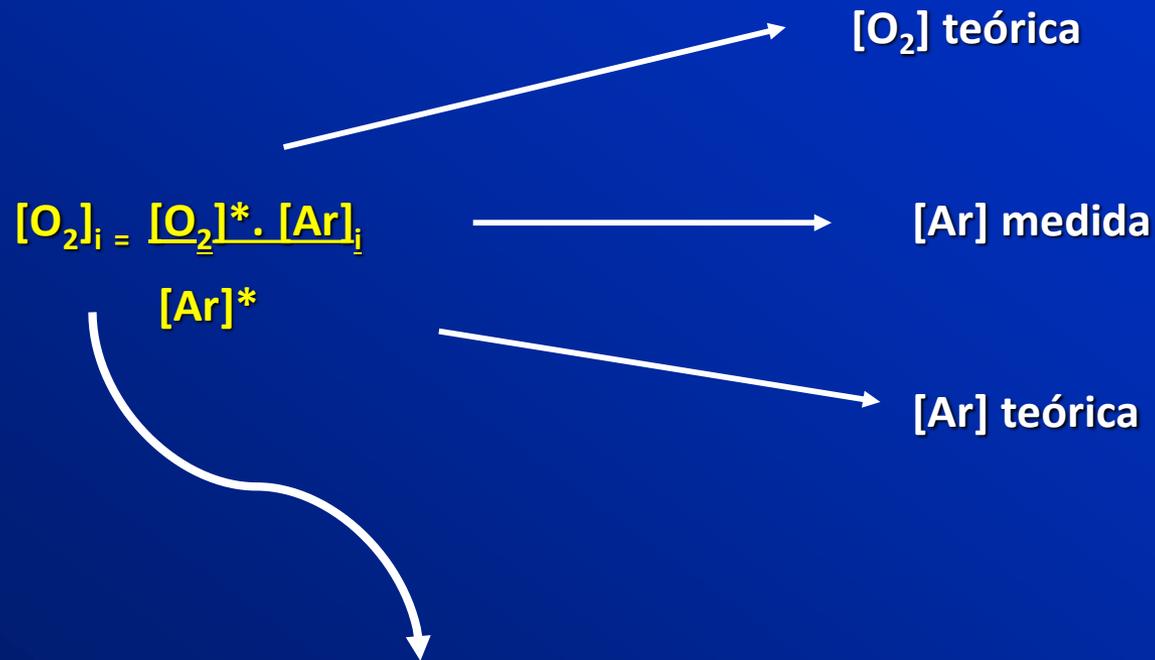
Atualmente existe um método mais correto e preciso para separar estes efeitos.

Oxigênio é medido através da medição simultânea com outro gás inerte que não sofre influência biológica.

Qual?

→ Utiliza-se o argônio devido à semelhança de solubilidade com o oxigênio

Utilização aparente do oxigênio (AOU)



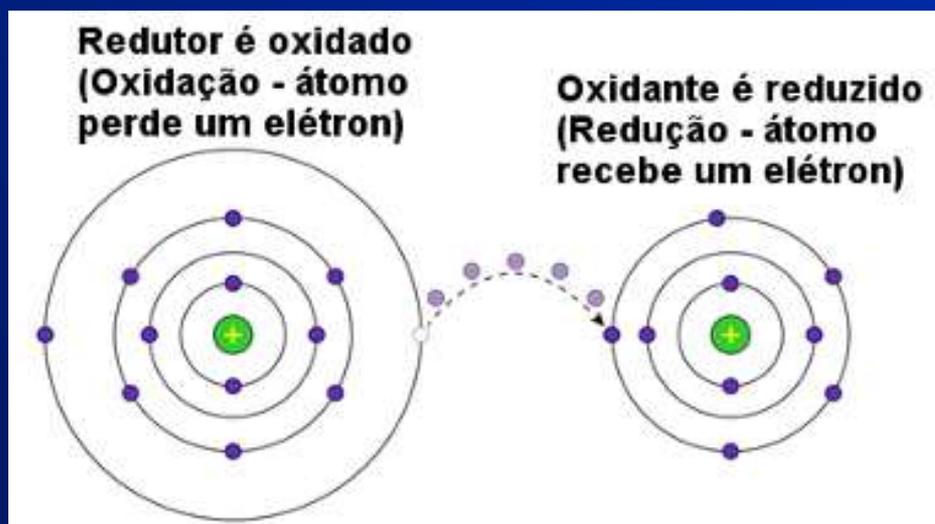
$$O_2 \text{ consumido} = O_2 \text{ inicial} - O_2 \text{ residual}$$



Importância do oxigênio no oceano

⇒ reações redox na água do mar

são as reações que envolvem a transferência de elétrons entre os átomos e moléculas e o fluxo é contínuo até os reagentes e produtos atingirem o equilíbrio



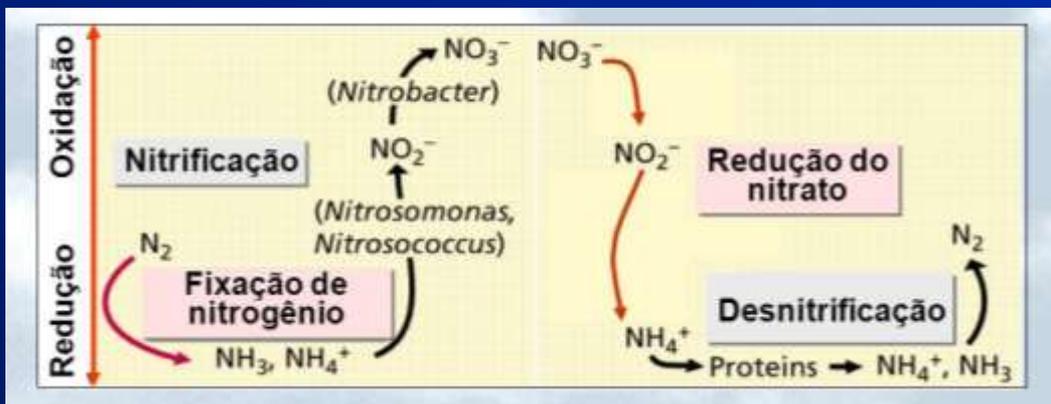
Importância do oxigênio no oceano

⇒ reações redox na água do mar

Os ciclos biogeoquímicos dos elementos são fortemente influenciados pelas reações redox

Os elementos mais fortemente afetados são:

C, O, N, P, S e muitos metais traços



O ciclo do nitrogênio envolve etapas de redução e oxidação

As concentrações são muito mais altas em tecidos vivos do que na água do mar

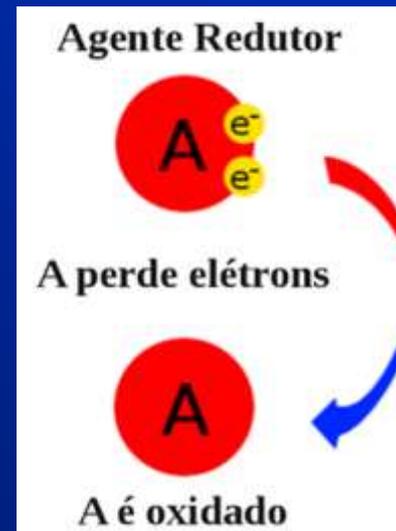
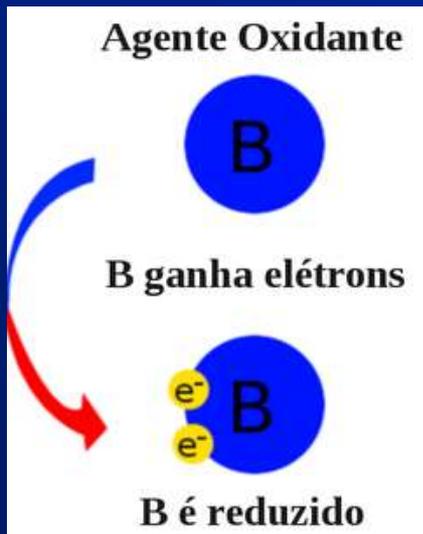


Importância do oxigênio no oceano

Na água do mar....

a reação redox que produz mais energia é a oxidação aeróbica da matéria orgânica para CO_2 .

Quando um dos reagentes se esgota, a próxima reação redox mais energética ocorrerá em seu lugar.



A importância do oxigênio no mar

As equações de oxidação e redução

Excesso de oxigênio



ΔG°

- 29,95 Kcal

- 23,50 Kcal

- 21,00 Kcal

- 10,80 Kcal

→ Note que 2ª reação produz somente um pouco menos de energia (-23,88 Kcal) que a oxidação da matéria orgânica.



A importância do oxigênio no mar

As equações de oxidação e redução

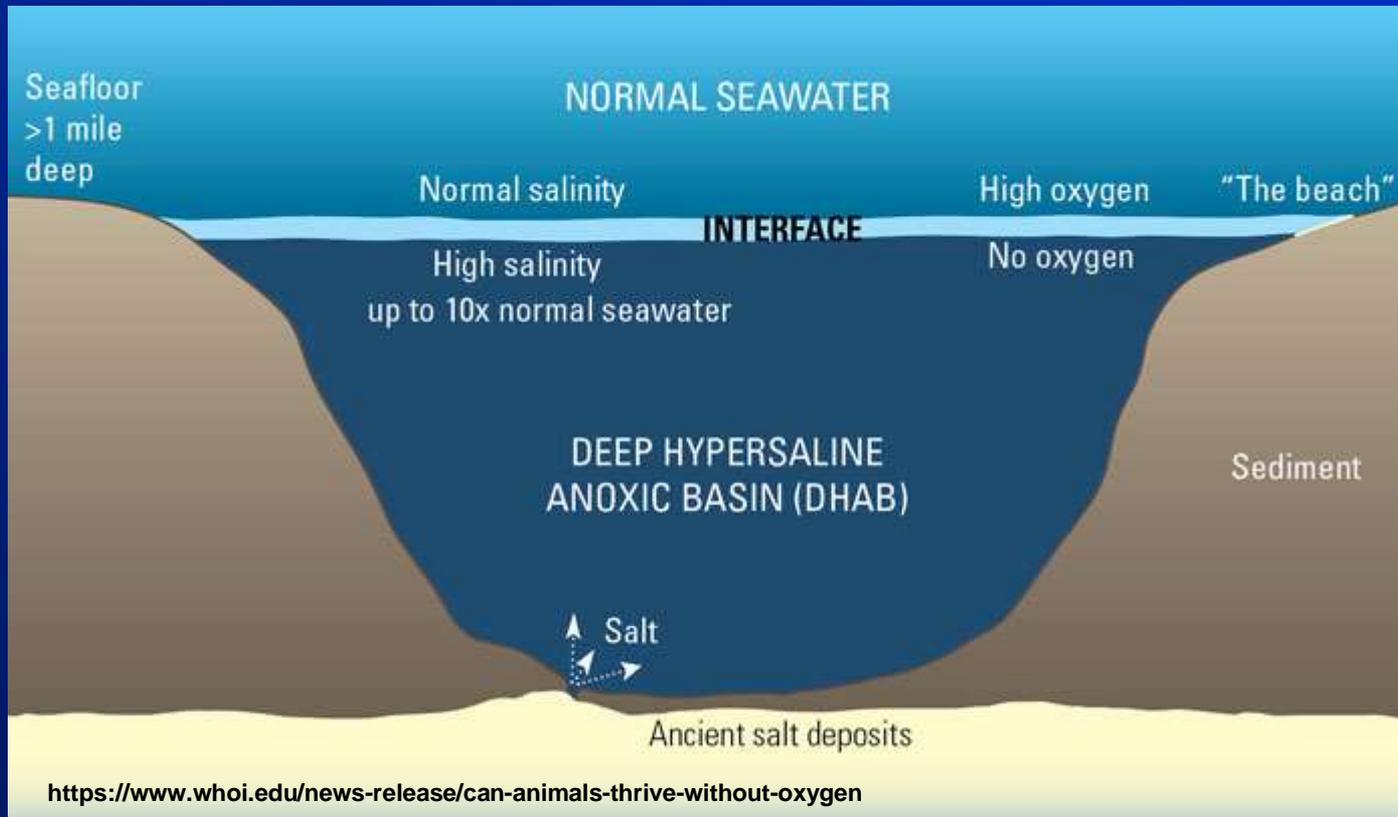
Excesso de matéria orgânica

	ΔG°
$O_2 + CH_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2O$	-29,95
$4NO_3^- + 5CH_2O + 4H^+ \Leftrightarrow 5CO_2 + 2N_2 + 7H_2O$	-28,40
$NO_3^- + CH_2O \Leftrightarrow CO_2 + NO_2^- + H_2O$	-19,60
$SO_4^{2-} + 2CH_2O + H^+ \Leftrightarrow 2CO_2 + HS^- + 2H_2O$	- 6,10
$H_2CO_3 + 2CH_2O \Leftrightarrow 2CO_2 + CH_4 + H_2O$	- 5,60



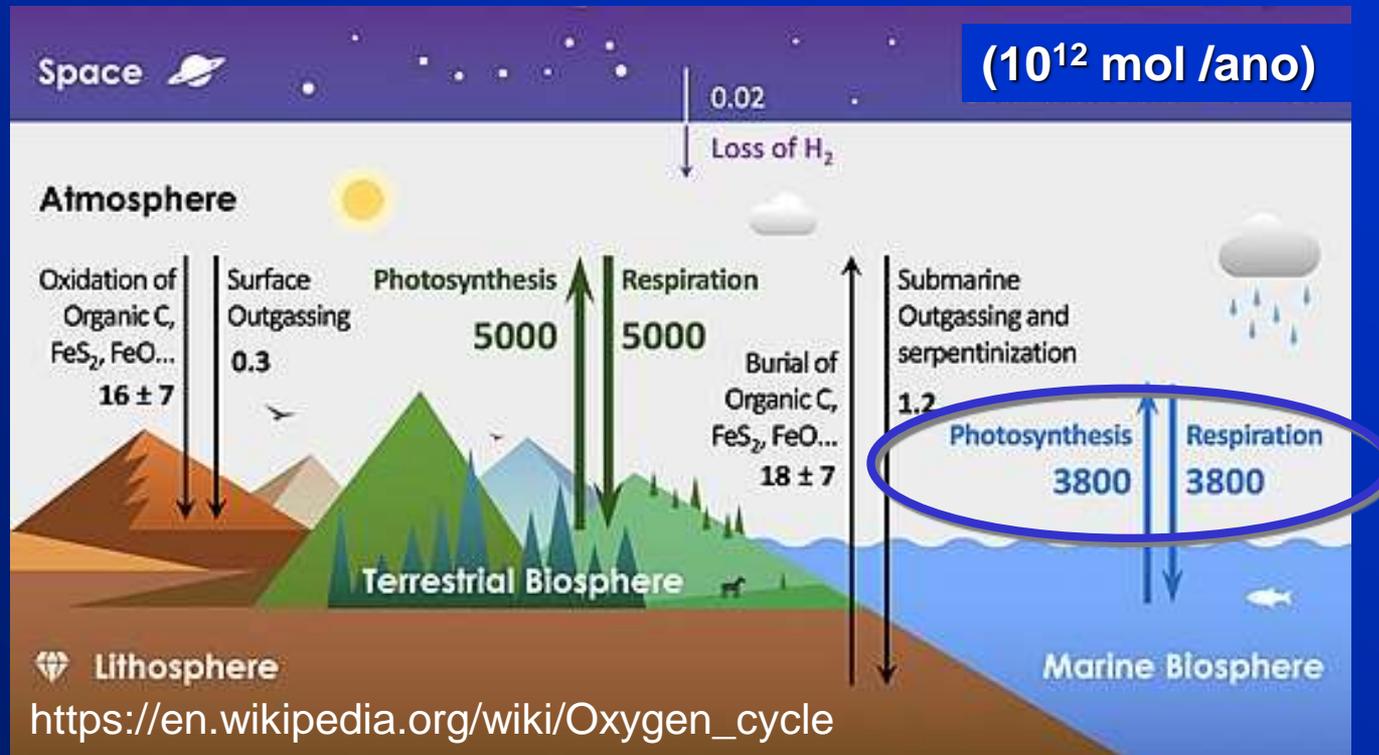
Ambientes anóxicos

- nos oceanos podem ocorrer condições redutoras, só onde a velocidade de consumo do O_2 excede a velocidade de suprimento



Ciclo biogeoquímico do oxigênio dissolvido

Principais reservatórios e fluxos do ciclo global de O₂ na Terra



reservatório	Capacidade (kg O ₂)	Fluxo (kg O ₂ /ano)	Tempo de residência (anos)
Amosfera	1,4 x 10 ¹⁸	3 x 10 ¹⁴	4500
Biosfera	1,6 x 10 ¹⁶	3 x 10 ¹⁴	50
lithosphere	2,9 x 10 ²⁰	6 x 10 ¹¹	500 000 000

Referências

1. Libes, S. M. 1992. An Introduction to Marine Biogeochemistry. John Wilwy & Sons, Inc. 203 p.
2. Millero, F.J. & Sohn, M.L. 1992. Chemical Oceanography. CRC Press, USA, 531 p.
3. Open University course team. 1995 (2^a ed.). Seawater: Its Composition, properties and behaviour. Pergamon Press. 168 p.
4. Riley, J.P. & Chester, R. (eds.) 1971. Introduction to Marine Chemistry. Academic Press, London, 465 p.
5. Riley, J.P. & Skirrow, G. 1975 (2^a ed.). Chemical Oceanography. Academic Press, London, vol. 2, 647 p.
6. Segar, D.A. 1998. Introduction to Ocean Sciences. Wadsworth Publishing Company, USA. 600 p.
7. Thurman, H.V. 1994.(7th ed.) Introductory oceanography. Macmillan Publishing Company. USA, 550 p.