

3 ÁGUA DO MAR

“O Oceano consiste de água”. Essa aparentemente simples afirmativa, guarda consigo uma importante constatação: para que seja possível estudar o mar é preciso ter em mente que é indispensável se conhecer bem a estrutura e o comportamento físico-químico da água líquida bem como das soluções eletrolíticas aquosas (Hill, 1963).

Muito embora seja fundamental se conhecer a estrutura da água pura e os efeitos dos diferentes parâmetros ambientais na mesma, a água do mar está longe de ser uma substância pura, e para se entender o que é a água do mar e como ela se comporta é necessário saber como a adição de eletrólitos altera a estrutura da água líquida (Hill, 1963; Horne, 1969).

A água do mar contém quase todos os elementos, do hidrogênio ao urânio, e é composta por 96,7% de água e 3,3% de sais dissolvidos (Jones, 1999). Apenas sete elementos respondem por cerca de 93,5% dos sais dissolvidos, todos em sua forma iônica (**Figura 3.1**) (Matsuura, 2001; Visser, 2001).

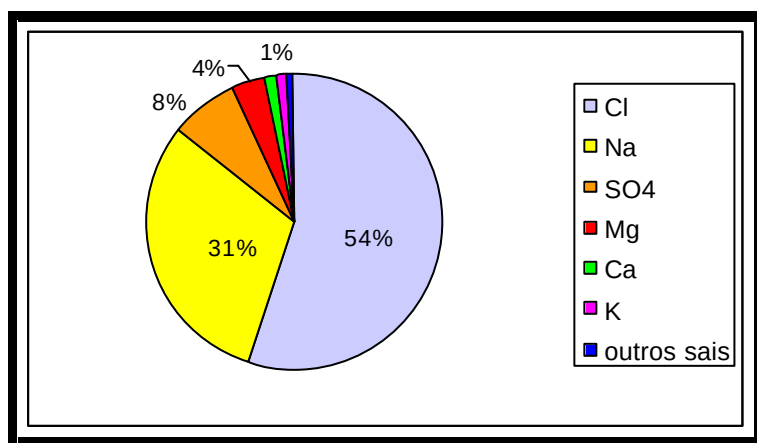


Figura 3.1- Abundância relativa dos principais sais presentes na água do mar

A composição química da água do mar é única, se comparada com outros sistemas aquosos naturais, e os principais fatores de diferenciação são: a alta concentração de solutos e a baixa flutuação geográfica da concentração.

Embora os mares e oceanos estejam sujeitos aos movimentos oriundos dos ciclos hidrológicos, que promovem precipitações e/ou dissoluções de diferentes solutos, em diferentes tempos, a água do mar apresenta características de concentração aproximadamente constantes tanto em sua profundidade quanto em sua extensão (Libes, 1992).

A constância relativa das concentrações dos íons é conhecida como Princípio de Marcet ou Regra das Proporções Constantes. Formalmente isto quer dizer que embora a salinidade possa variar de um lugar para outro, as relações entre as quantidades dos íons majoritariamente presentes nas águas do oceano aberto são aproximadamente constantes.

Estas proporções são constantes porque a taxa de movimentação de massa no interior dos oceanos supera, em rapidez, os processos químicos que possam levar a remoção ou o suprimento de íons. Os fenômenos de transporte podem alterar a concentração local, mas não a abundância relativa dos principais íons presentes no sistema (**Tabela 3.1**).

O parâmetro salinidade, usado para expressar a quantidade de sais contidos na água do mar representa a quantidade total (em gramas) de sais dissolvidos presentes em 1 quilograma de água. Isso pode ser representado matematicamente como:

$$S (\text{‰}) = \frac{\text{g íons inorgânicos dissolvidos}}{1\text{kg de água do mar}} * 1000$$

Tabela 3.1 - Composição iônica da água do mar (Libes, 1992)

Ion	g.kg ⁻¹ de H ₂ O (35 ‰)	g/kg/Cl‰
Cl ⁻	19,344	-
Na ⁺	10,773	0,556
SO ₄ ⁼	2,712	0,1400
Mg ²⁺	1,294	0,0668
Ca ²⁺	0,412	0,02125
K ⁺	0,399	0,02060
Br ⁻	0,0674	0,00348
Sr ²⁺	0,0079	0,00041
B ³⁺	0,00445	0,00023
F ⁻	0,00128	6,67*10 ⁻⁵

Retirado do artigo publicado por Libes, 1992

O valor aproximado da salinidade da água do mar gira em torno de 35 g.kg⁻¹, também expresso como 35‰. A água do mar de Wornly (sul da Inglaterra) é usada como padrão internacional de composição de água do mar (Tromper, 1993).

A análise típica de água em mar aberto apresenta composição química em ordem de abundância descrita na **Tabela 3.2** (Libes, 1992).

Tabela 3.2 - Composição química da água do mar em ordem de abundância

Categoria	Exemplos	Faixa de concentração
Íons mais abundantes	Cl^- , Na^+ , Mg^{++} , SO_4^{--} , Ca^{++} , K^+	mM
Íons menos abundantes	HCO_3^- , Br^- , Sr^{++} , F^-	μM
Gases	N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , N_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, H_2S , H_2 , CH_4	nM a mM
Nutrientes	NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , H_4SiO_4	μM
Metais (traços)	Ni, Li, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Co, U, Hg	$< 0,05 \mu\text{M}$
Compostos orgânicos dissolvidos	Aminoácidos e ácidos húmicos	$? \text{ g.L}^{-1}$ a mg.L^{-1}
Colóides	Espuma do mar e flocos	$= \text{mg.L}^{-1}$
Particulado	Areia, argila, tecido morto, organismos marinhos, fezes	$? \text{ g.L}^{-1}$ a mg.L^{-1}

(Libes,1992)

Atualmente, acredita-se que os sais dissolvidos na água do mar são oriundos de 3 fontes principais:

- Erupções vulcânicas
- Reações químicas entre água do mar e rochas vulcânicas recém-formadas a partir de zonas de espalhamento de lava
- Desgaste químico de rochas continentais

3.1. Interações iônicas na água do mar

As interações iônicas em uma solução eletrolítica como a água do mar, podem afetar propriedades físicas e desta forma alterar resultados teóricos esperados.

Para que seja possível entender e modelar esse tipo de sistema é necessário estudar as interações iônicas na solução de interesse e inúmeros pesquisadores desenvolvem trabalhos nesta área.

Com base nos diversos estudos desenvolvidos por Millero, pesquisador que se dedica ao assunto há décadas, sabemos hoje que os estudos de sistemas marinhos e de forma mais geral, das águas naturais, levaram ao desenvolvimento de modelos que podem ser usados para calcular as propriedades das águas naturais de composição conhecida.

De forma geral, os modelos consideram as mudanças que ocorrem em função das interações íon-água em soluções diluídas e as interações íon-íon em soluções mais concentradas.

As propriedades físico-químicas das águas naturais são determinadas a partir das propriedades molales aparentes (F) dos componentes da mistura. Essas propriedades se referem às mudanças que ocorrem quando sais são adicionados à água e podem ser matematicamente definidas como:

$$f = \frac{\Delta P}{n} = \frac{(P - P^0)}{n_T}$$

onde, n_T é o número de molws ou equivalentes de sal adicionado, P propriedade da solução e P^0 propriedade da água.

A propriedade molal aparente(F) de componentes de misturas eletrolíticas multicomponentes pode ser aditiva ou seja, a propriedade da solução é aproximadamente igual a soma das propriedades dos componentes presentes na solução:

$$f = \sum_M \sum_X E_M E_X f(MX)$$

onde, E_M e E_X são as frações equivalentes de cátions e ânions respectivamente e $F(MX)$ é a propriedade aparente do eletrólito MX considerando a força iônica da mistura.

Para os componentes majoritariamente presentes na água do mar esta soma pode ser feita de 3 diferentes formas:

$$(i) f(AM) = E_{Na}E_{Cl}f(NaCl) + E_{Mg}E_{SO_4}f(MgSO_4)$$

$$(ii) f(AM) = E_{Na}E_{SO_4}f(Na_2SO_4) + E_{Mg}E_{Cl}f(MgCl_2)$$

$$(iii) f(AM) = E_{Na}E_{Cl}f(NaCl) + E_{Na}E_{SO_4}f(Na_2SO_4) + E_{Mg}E_{Cl}f(MgCl_2) + E_{Mg}E_{SO_4}f(MgSO_4)$$

Experimentalmente, encontram-se melhores resultados quando a 3ª equação (iii) é utilizada, pois as mais importantes interações cátion-ânion presentes na solução são contabilizadas. Uma vez estimada F da mistura, uma propriedade física pode ser determinada:

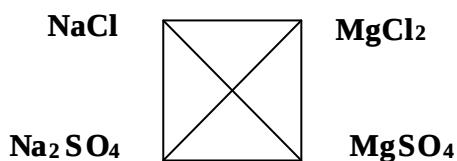
$$P = P^0 + f_{n_T}$$

Sendo assim, qualquer propriedade física de uma solução com determinada força iônica pode ser calculada a partir da propriedade da água pura mais os termos relativos as interações íon-água e íon-íon.

Estas equações foram usadas para estimar propriedades da água do mar (Millero, 2001), mares interiores(Millero, 1978; Millero e Chetirkin, 1980; Millero et al., 1982), lagoas (Effler et al., 1986; Millero, 2000), rios (Millero, 1974; Millero et al. , 1976 e 1978), estuários (Millero, 1974; Millero e Kremling, 1976; Millero et al., 1976) e salmoura (Millero et al., 1982). Os estudo citados incluem estimativa da velocidade do som, capacidade calorífica, entalpia, ponto de congelamento, densidade, expansibilidade e compressibilidade.

Uma observação pertinente e que é comum aos estudos citados, é que em soluções com características de alta força iônica as estimativas não são tão eficientes quanto às aquelas feitas utilizando-se parâmetros de excesso de mistura. Isto se deve as interações entre íons de mesma carga (Na^+ , Mg^{++} , Cl^- , $SO_4^{=}$).

As propriedades de excesso podem ser estudadas misturando duas soluções eletrolíticas a uma força iônica constante. No caso da água do mar existem seis importantes misturas a se estudar e estas podem ser representadas pelo chamado “diagrama quadrado cruzado”:



Muitas mudanças químicas que os elementos sofrem em função dos movimentos de massa entre oceano e sedimentos envolvem equilíbrio químico. Se a relação estequiométrica e as constantes de equilíbrio forem conhecidas, a concentração dos reagentes e produtos no equilíbrio pode ser calculada. Para isso a água do mar tem que ser tratada como um sistema não ideal.

O desvio da idealidade é resultado das interações soluto-solvente e soluto-soluto que ocorrem em soluções de alta força iônica. Em função destas interações as constantes de equilíbrio termodinâmico tem que ser definidas em termos de atividade ou concentração efetiva.

As concentrações efetivas são um pouco menores que as concentrações totais do soluto devido as interações específicas e não específicas, como formação de par iônico ou complexos de coordenação.

Estudos demonstram que a maioria dos íons se apresentam na forma hidratada, com exceção do sulfato que está presente de maneira predominante nas formas de NaSO_4^- e MgSO_4^0 . Os íons menos expressivos em quantidade como F^- e CO_3^{2-} apresentam-se na forma de par iônico. Metais traços tendem a formar complexos de coordenação com hidróxidos, cloretos, sulfatos e carbonatos.