

Disciplina: Dinâmica de Ecossistemas Marinhos

Processos químicos em ambientes
estuarinos, costeiros e
oceânicos

Profa. Mônica Wallner-Kersanach

Prof. Carlos Francisco de Andrade

Julho 2014

Disciplina: Dinâmica de Ecossistemas Marinhos

Profa. Mônica Wallner-Kersanach

- 01/7/2014
- Estuários: processos químicos
- Dinâmica praial: processos químicos (Prof. Carlos)

- 08/7/2014
- Plataforma Continental: processos químicos

- 15/7/2014
- Ressurgência: processos químicos
- Interfaces/Frentes: processos químicos

Estuários: processos químicos

Profa. Mônica Wallner-Kersanach

Conteúdo da aula

- Definição de estuários e sua estratificação;
- Estuários como filtros e comportamento dos elementos;
- Identificação da reatividade estuarina;
- Comportamento conservativo e não conservativo dos elementos;
- Reatividade biogeoquímica;
- Natureza do material particulado e dissolvido;
- Processos que envolvem a adição e a remoção de componentes dissolvidos.

Definição de estuário

- Prichard (1967) definiu estuários, mas a definição foi considerada depois de uns anos vaga. Portanto a definição de Fairbridge (1980) foi considerada a mais apropriada:
 - “ um estuário é uma entrada de água do mar dentro de um vale de rio, normalmente sendo dividido em três setores: a) um marinho ou baixo estuário, em conexão com o mar aberto; b) um médio estuário, sujeito a uma forte mistura de água salgada e doce; e c) um estuário superior ou fluvial, caracterizado pela água doce, mas sujeito a ação diária da maré.”

Estratificação

Exemplos de tipos de estratificação em estuários

- Estuários podem apresentar vários tipos de estratificação, que influenciam na dispersão dos elementos químicos.

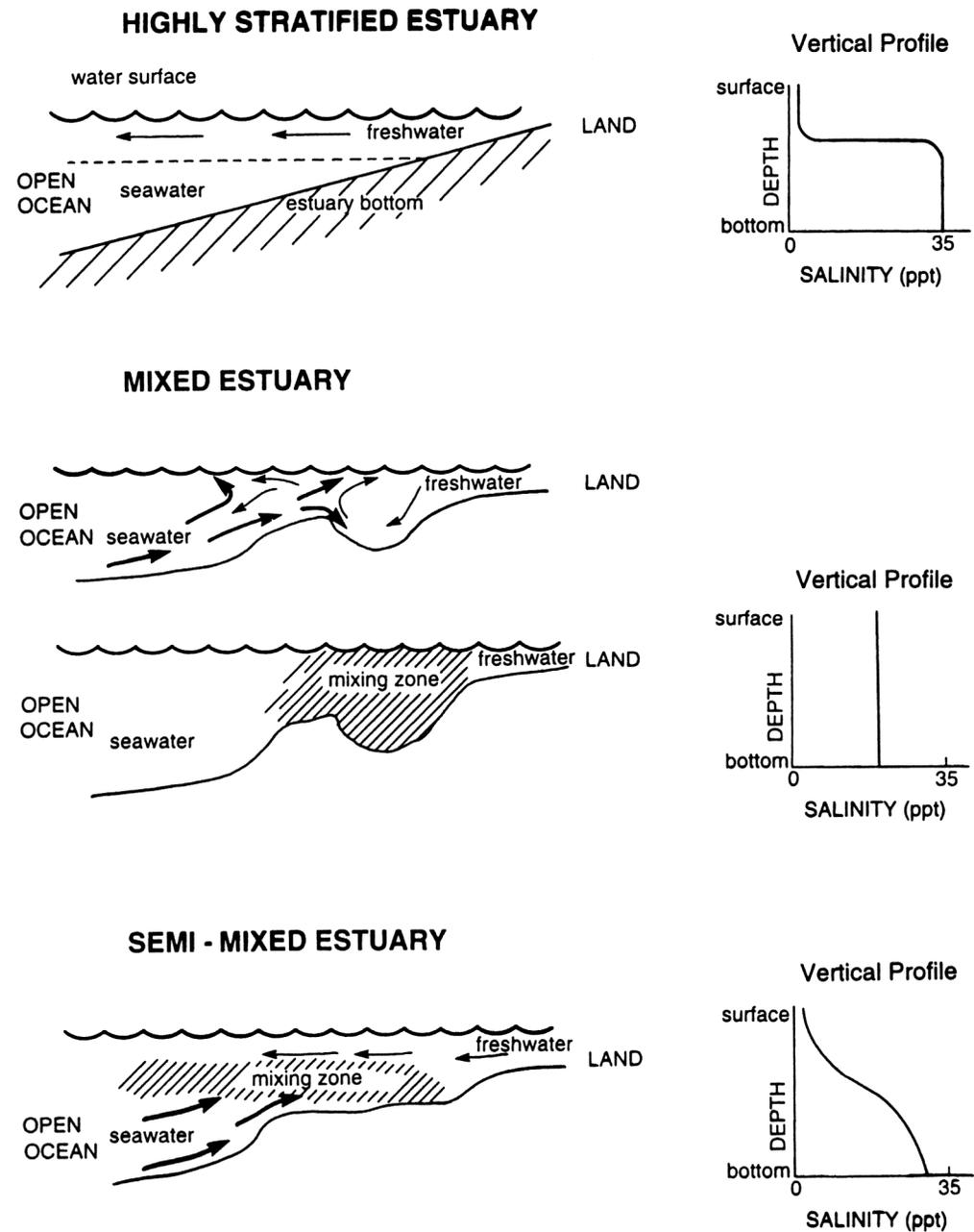


FIGURE 3. Different types of estuaries based on physical characteristics.

In.: Clark, R. B. 2002. Marine Pollution. Oxford University Press, p. 237.

Estuários como filtros

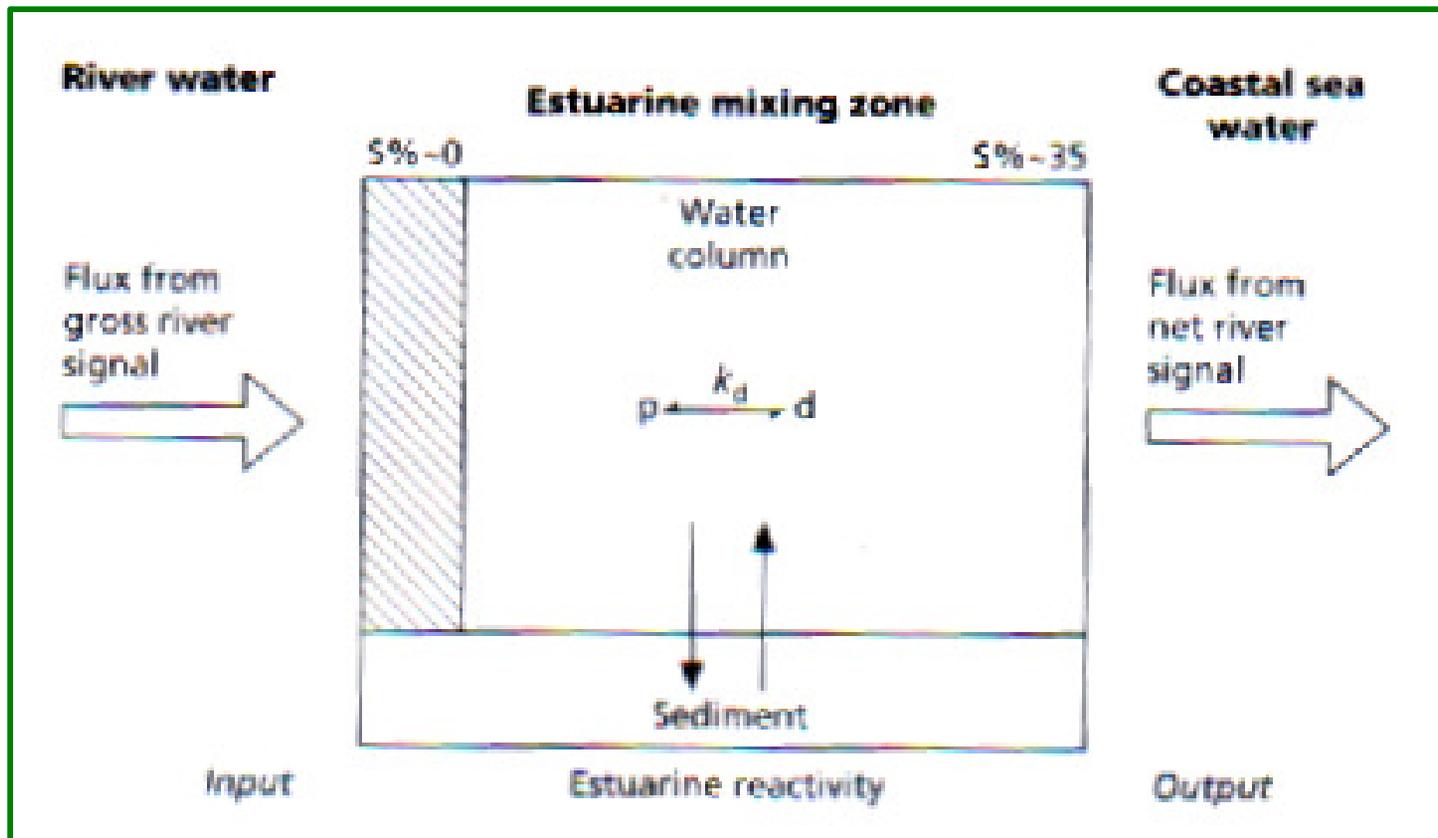
- Estuários funcionam como filtros químicos, físicos e biológicos; pontos a considerar:
 - 1) os filtros estuarinos agem sobre diferentes elementos, ex.: espécies dissolvidas provenientes de rios são diluídas no estuário e então carregadas para o oceano, enquanto outras reagem sendo adicionadas ou removidas da fase dissolvida;
 - 2) o efeito dos filtros pode variar muito de um estuário para outro, sendo difícil identificar processos estuarinos globais;
 - 3) é necessário considerar o status do estuário antes de fazer qualquer tentativa de extrapolar sua dinâmica para uma escala mais ampla oceânica.

Comportamento dos elementos na zona de mistura estuarina

- Os filtros estuarinos atuam no material dissolvido e particulado que flui através do sistema, e ambos podem modificar e atrapar componentes fluviais transportados dentro da zona de mistura.
- Um equilíbrio pode ocorrer em ambas direções, por ex., o material particulado pode agir como fonte de componentes dissolvidos, que é liberado em solução, ou como decantador de componentes dissolvidos, que são removidos da solução.

- O sedimento não é um reservatório estático de elementos no estuário, mas é sujeito a processos físico, químicos e biológicos. O processo de reciclagem inclui:
 - 1) a difusão química dos componentes para a água intersticial;
 - 2) a difusão dos componentes da água intersticial para a coluna d'água sobrejacente;
 - 3) a ressuspensão do sedimento pela ação da maré, podendo transferir componentes de uma parte para outra do estuário.
- Como o sedimento possui uma importância biogeoquímica em estuários, pode ser considerado um terceiro membro no processo estuarino, além da água de rio e a água do mar.

Esquema sobre o transporte das frações particulada (p) e dissolvida (d) do rio até o oceano



Chester (2003)

$p \xrightleftharpoons{k_d} d$ Indica a reatividade entre particulado e dissolvido, associado com processos físico, químicos e biológicos.

k_d = coeficiente de partição

$$k_d = X/C$$

X = conc. do elemento trocável na fase particulada;
C = conc. do elemento na fase dissolvida.

Estudos de balanço de massa

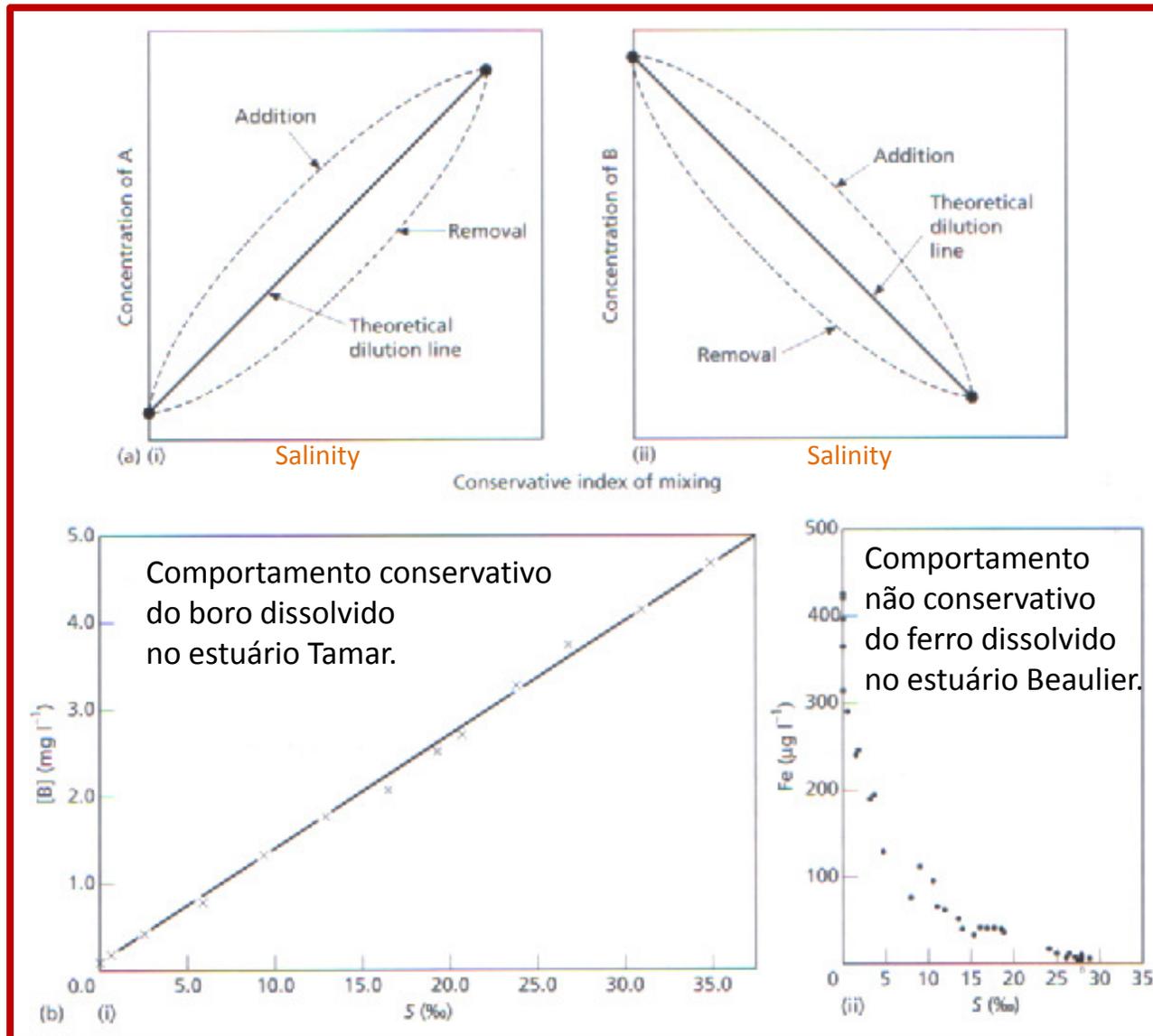
- O coeficiente de partição é um modelo de equilíbrio entre as frações dissolvida e particulada na água e pode ser complementado aplicando equações de balanço de massa;
- A entrada de fluxos pelos rios e oceano, além do material particulado em suspensão pode ser considerada aplicando equações do balanço de massa, ex. Morris (1986) segundo Chester (2003) – pág. 38-40.

Identificação da reatividade estuarina

- Processo que modifica o transporte de elementos químicos proveniente dos rios é a mistura física das águas doces com a salgada.
- Se ocorrer ausência de processos biogeoquímicos (reatividade) que leve a uma adição ou remoção de componentes, resultará em uma relação linear entre a concentração e a salinidade ao longo do estuário.

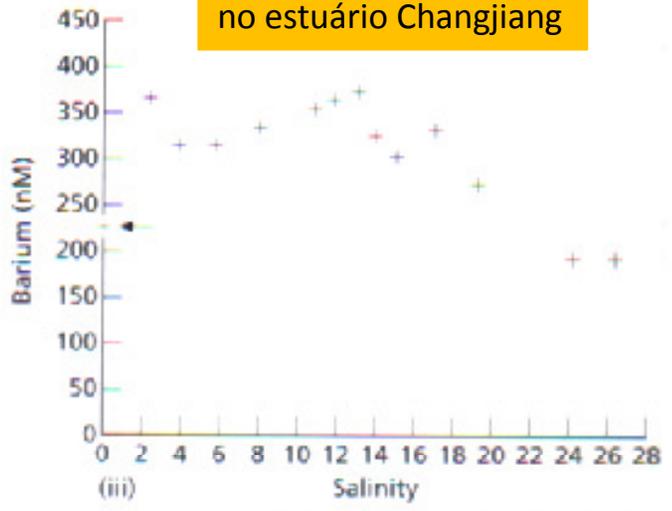
- O **diagrama de mistura** é utilizado para avaliar os efeitos que processos biogeoquímicos reativos possuem na distribuição dos componentes no estuário.
- Neste diagrama a concentração é plotada contra um index conservativo de mistura, sendo a *salinidade* a mais utilizada, embora o cloreto tenha sido utilizado no passado.

Comportamento de elementos dissolvidos em estuários

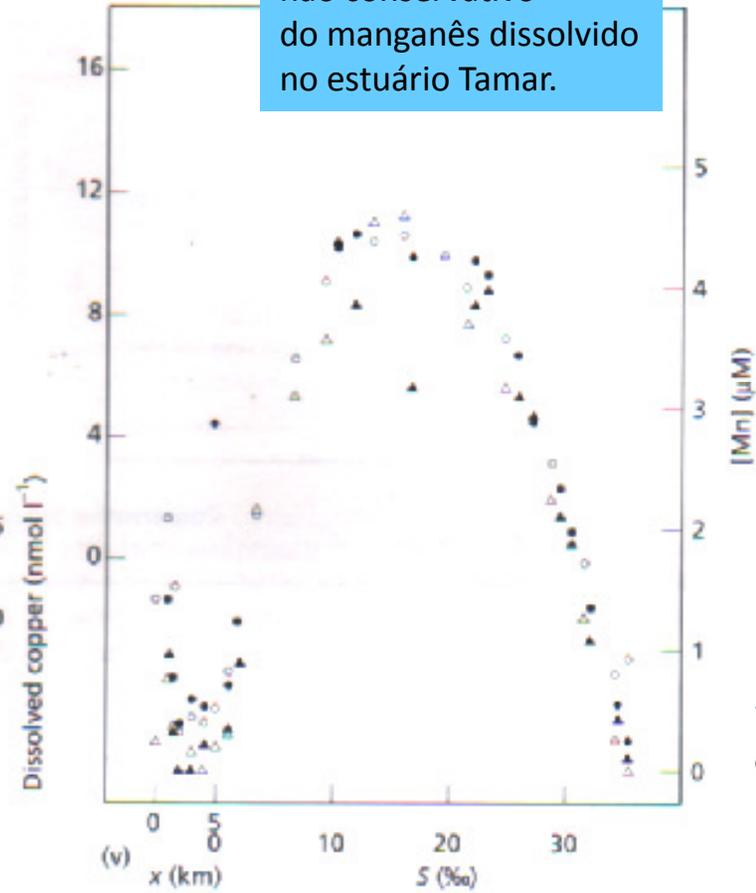


Se a distribuição de um componente dissolvido é controlado apenas por processo físico de mistura e se ao longo da salinidade sua concentração fica **abaixo da linha teórica de diluição**, O componente é considerado **conservativo ou não reativo**. Ao contrário, se a concentração fica **acima da linha teórica de diluição**, o comportamento é **não conservativo ou reativo**.

Comportamento não conservativo do bário dissolvido no estuário Changjiang

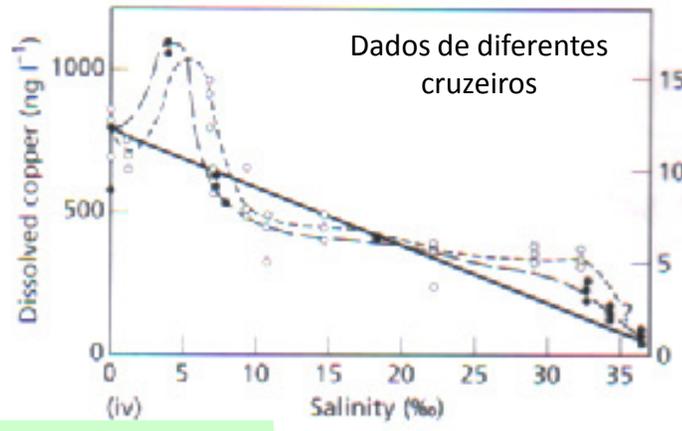


Comportamento não conservativo do manganês dissolvido no estuário Tamar.



▲ = Mn(II)
○ = total Mn

Comportamento não conservativo do cobre dissolvido no estuário Savannah.



O gráfico de mistura que demonstra que componentes comportam-se de maneira não conservativa em estuários, pode ter uma variedade de formas. Podem indicar:

- a) ganho ou perda de componentes dissolvidos;
- b) algumas vezes podem identificar específicas zonas estuarinas onde as reações podem ocorrer.

Comportamento conservativo dos elementos

- Elementos maiores possuem em geral um comportamento conservativo em todas as situações estuarinas, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e SO_4^{2-} .
- Boro em estuários parece ter um comportamento conservativo em muitos estuários.

Comportamento não conservativo dos elementos

- O carácter não conservativo dos elementos pode ter uma variedade de formas, podendo indicar ganho ou perda de componentes dissolvidos:
 - 1) Remoção de componentes dissolvidos, ex. Fe (Fig. 3.5, b, ii);
 - 2) Adição de componentes dissolvidos, ex. Ba e Cu (Fig. 3.5, b, iii e iv);
 - 3) Combinação de adição e remoção, ex. Mn (Fig. 3.5, b, v).

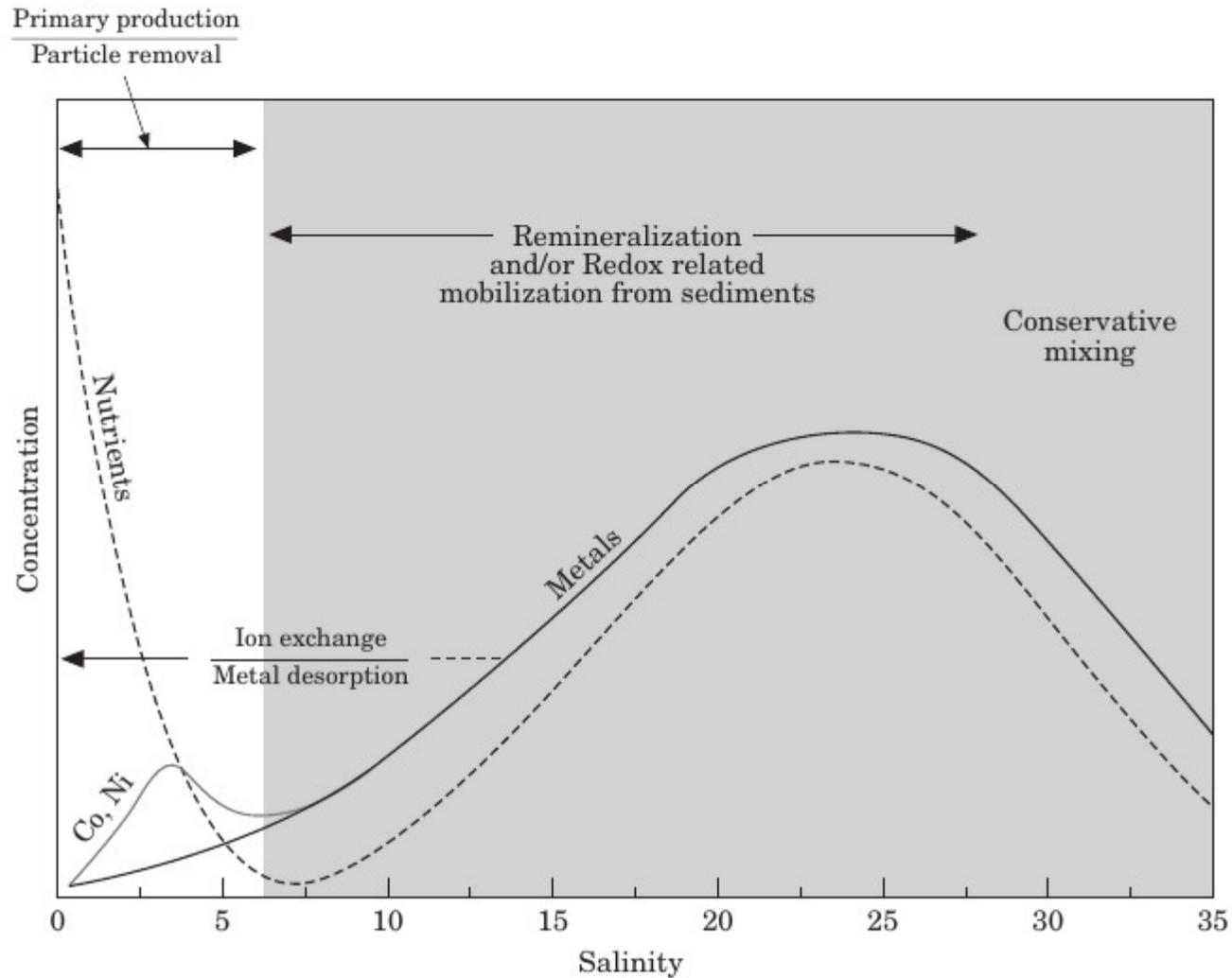


FIGURE 9. Conceptual analyte distributions *vs* salinity processes responsible for material transport and fate in the Patos Lagoon.

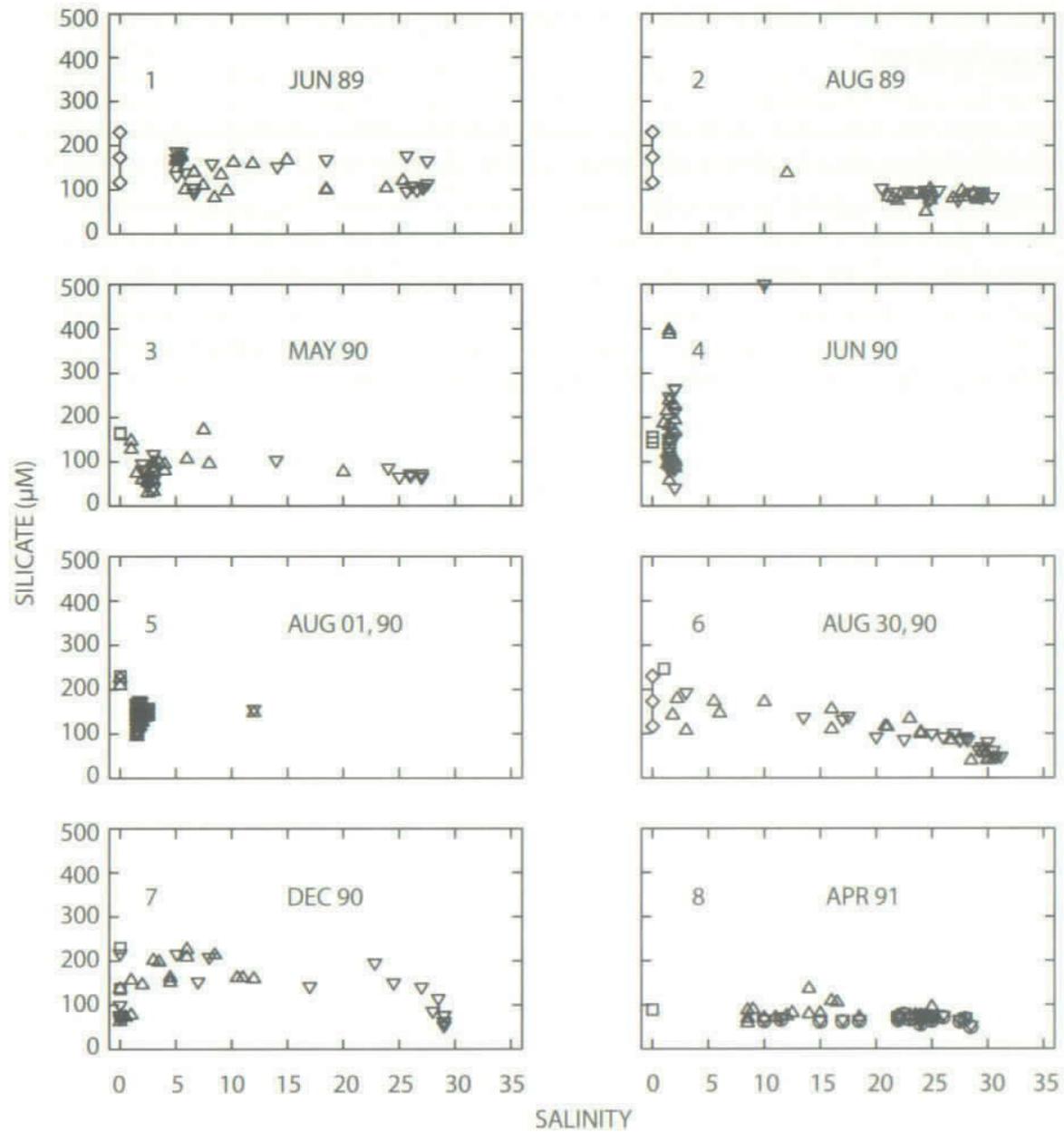


Fig. 4.8. Silicate concentrations plotted against salinity. Δ surface values; ∇ bottom values; \square values from São Gonçalo Channel; \diamond average and standard deviation from freshwater end members

Limitações do diagrama

- Este diagrama pode se difícil de interpretar, caso ocorra contribuição de *input* (ex.: efluentes) no sistema estuarino.
- Não fornece informações o *porquê* do componente se comportar desta forma ou a *natureza* das reações biogeoquímicas, que causou a reatividade estuarina.
- Necesário conhecer a *natureza dos processos reativos* que ocorrem na zona de mistura do estuário.

Reatividade biogeoquímica

- Controlada por vários parâmetros físico-químicos:
 - pH,
 - potencial óxido-redutor,
 - salinidade,
 - concentração de ligantes complexantes,
 - nutrientes,
 - componentes orgânicos,
 - material particulado.

- Todos estes parâmetros passam por grandes variações nos estuários, como resultado pelo qual uma variedade de *transformações* dissolvido ↔ particulado são gerados na zona de mistura.
- Estas transformações são guiadas por fatores físico, químicos e biológicos, que incluem:
 - a) sorção na superfície de partículas em suspensão;
 - b) precipitação;
 - c) floculação-agregação; e
 - d) incorporação via processos biológicos.

Fontes externas de material particulado no estuarino

- 3 classes de fontes externas de material particulado podem ser identificadas:
 - Particulados provenientes de rios;
 - Particulados atmosféricos; e
 - Particulados oceânicos.

Importante como fonte externa: a entrada de água salgada, que além de trazer particulados, remobiliza o sedimento de fundo.

O tipo de maré (sizígia ou quadratura) atuante e sua velocidade vão determinar o grau de resuspensão do sedimento de fundo, quando da entrada da água salgada no estuário.

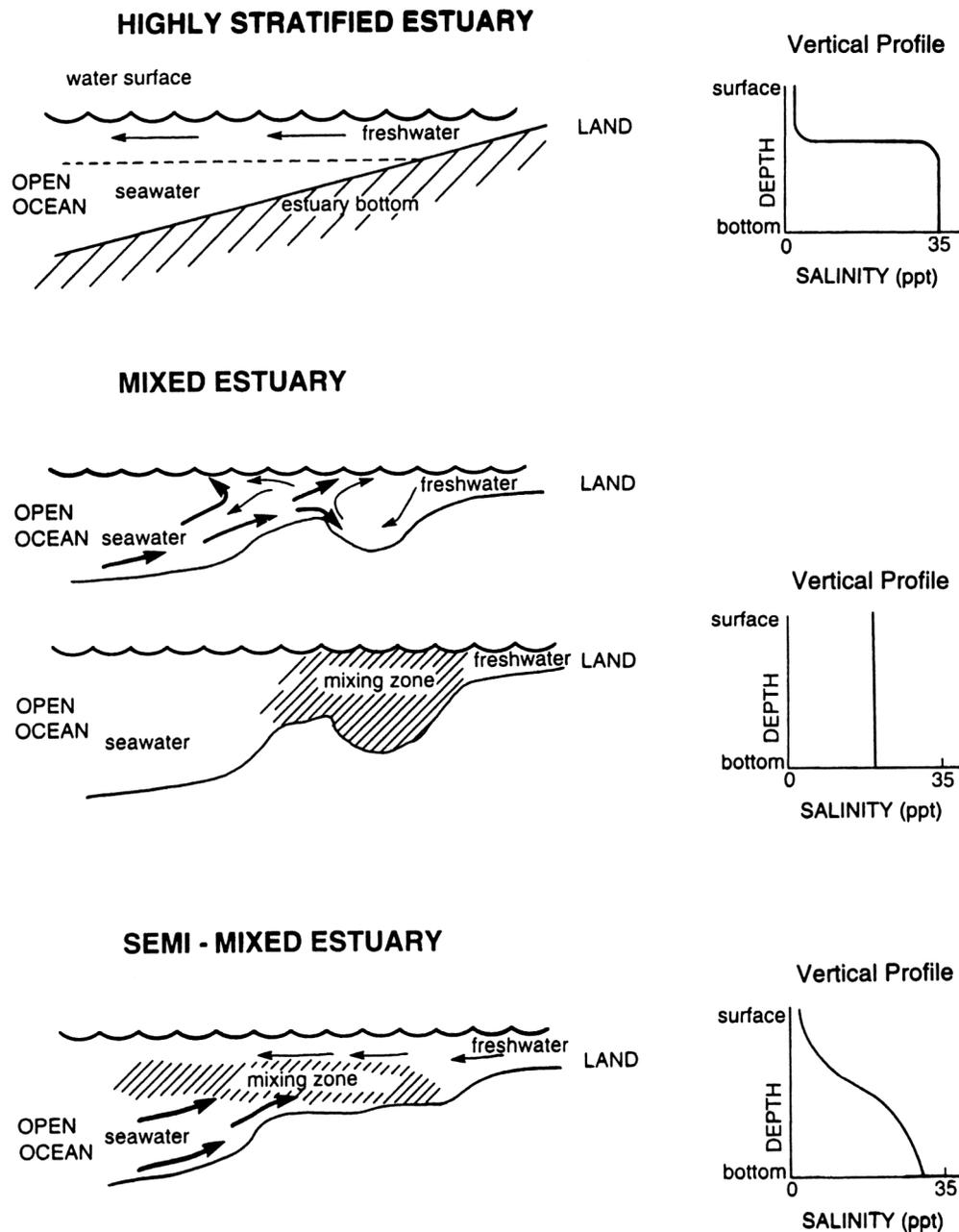
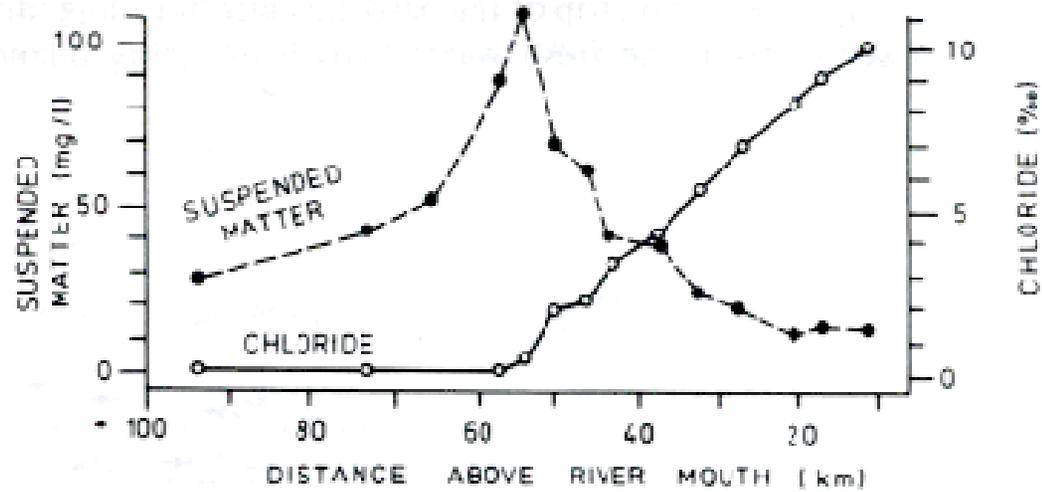
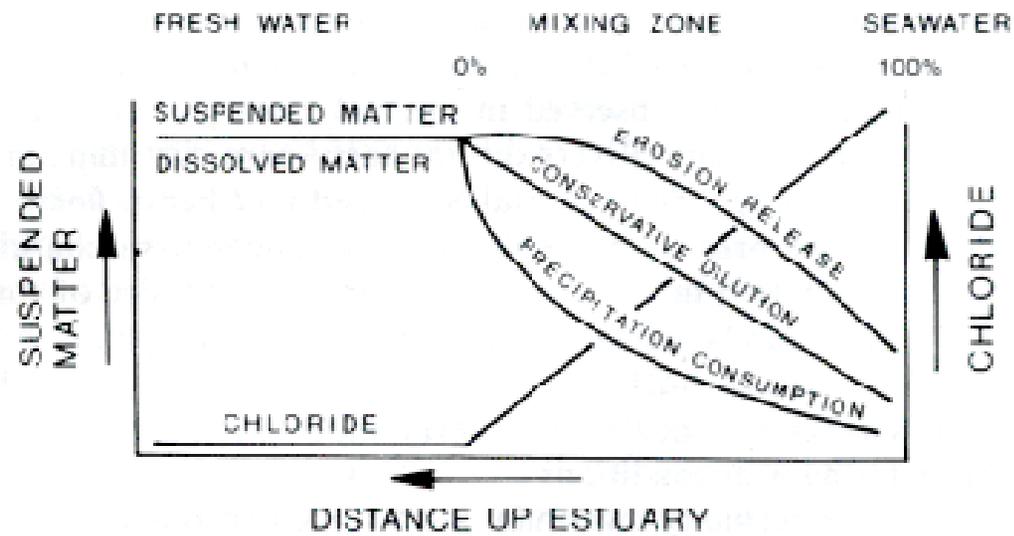


FIGURE 3. Different types of estuaries based on physical characteristics.

In.: Clark, R. B. 2002. Marine Pollution. Oxford University Press, p. 237.

Fontes internas de material particulado no estuário

- Fontes internas que incluem:
 - a) floculantes e precipitados orgânicos e inorgânicos;
 - b) matéria orgânica viva e não viva.
- Dentre os vários processos que levam a formação de particulados estuarinos,
 - (a) floculação,
 - (b) precipitação e
 - (c) a produção biológica da matéria orgânica são especialmente importantes.



A concentração e a natureza do material dissolvido em estuários

- Conc. dos componentes dissolvidos em rios excedem as conc. destes na água do mar.
- A conc. inicial dos componentes dissolvidos no estuário é regulado pela entrada da água oceânica no estuário.
- A natureza ou *especificação* dos componentes dissolvidos é afetada durante a mistura da água doce com a salgada.

- O termo *especiaçãoção* refere-se a forma como o elemento ocorre, ou seja, a forma molecular do átomo de um elemento ou grupos de átomos de diferentes elementos numa determinada matriz.
- Descrever a especiaçãoção química de um elemento significa identificar seu estado de oxidação e todas as formas deste elemento.

Ex.:

Espécie química	Matriz	Espécie combinada
Hg^{++}	água do mar	HgCl_4^{--}
Al^{+++}	água do mar	$\text{Al}(\text{OH})_3^0, \text{Al}(\text{OH})_4^-$

- A complexação competitiva entre os principais - ligantes inorgânicos (ex.: íons cloretos, sulfatos, carbonatos e hidroxilas),
 - ligantes orgânicos (ácido húmico) e
 - material particuladosão os principais fatores que controlam a especiação de elementos inorgânicos em águas naturais.

- Diferenças entre os parâmetros físico-químicos entre a água do rio e a do mar são também importantes:
 - 1) salinidade,
 - 2) composição iônica e conc. de ligantes complexantes (maior em rios: cálcio e bicarbonato; maior em água do mar: sódio e cloreto),
 - 3) pH (rios podem ser ácidos ou alcalinos, variando de 5-8; água do mar em torno de 8,2)

- Processos que envolvem a adição e a remoção de componentes dissolvidos em estuários inclui:

1) Floculação, adsorção, precipitação e incorporação biológica, que resulta em **renovação** dos componentes da fase dissolvida. Estes processos resultam na retenção dos componentes no estuário via trapeamento no sedimentos.

2) Desorção da superfície das partículas e a “quebra” de orgânicos, que resulta na **adição** de componentes para a fase dissolvida. Isto resulta na dispersão de componentes se eles permanecerem na fase dissolvida.

3) Reações de complexação e quelação com ligantes orgânicos e inorgânicos, **estabiliza** componentes na fase dissolvida, que serão dispersados do estuário com a massa de água.

O QUE OS ESTUDOS SOBRE OS PROCESSOS ESTUARINOS NOS TRAZEM COMO INFORMAÇÃO?

1. Indicam quanto um estuário exporta para o mar;
2. Informam se um estuário é um filtro (consumidor) ou um produtor;
3. Apontam exatamente quais são e onde estão localizadas as fontes de contaminação;
4. Informam sobre a quantidade (massa) de elementos que são:
 - 4.1 Removido (ação biológica ou geológica)
 - 4.2 Adicionado (ação biológica, geológica ou pelo homem);
5. Estas informações nos levam a conhecer melhor as fontes, sejam naturais ou antrópicas:
 - 5.1 Conhecer os processos envolvidos;
 - 5.2 Quantificar os lançamentos efetuados;
6. Nos levam a estudar e conhecer outras fontes não contempladas, como exemplo, o estudo das contribuições atmosféricas e do sedimento.
7. Fornecem informações valiosas para a gestão ambiental, como exemplo, indicações de locais e períodos para lançamentos de efluentes.
8. Por fim, trazem informação sobre a capacidade suporte do ecossistema.

Bibliografia

- Chester, R. 2003. Marine Geochemistry. Blackwell Publishing, 2nd Edition, USA, 506 p.
- Niencheski, L.F.; Baumgarten, M.G.; Fillmann, G & Windom, H. 1999. Nutrients and suspended matter behavior in the Patos Lagoon Estuary (Brazil). In: “Estuaries of South America”. Edited by Gerardo Perillo, Maria Cintia Píccolo e Mario Pino-Quivira. Published by Springer Verlag. Cap. 4, p. 67 – 81.
- Windom, H. L., Niencheski, L. F., & Smith, J. R. G. (1999). Biogeochemistry of nutrients and trace metals in the estuarine region of the Patos Lagoon (Brazil). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48(1), 113–123.