

Artigo

# Uma Revisão do Efeito da Composição Química da Atmosfera sobre a Constante de Gás do Ar Seco em Múltiplas Escalas de Tempo

Nelson Luís Dias<sup>1</sup> <sup>1</sup>*Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.*

Recebido em: 17 de Junho de 2020 - Aceito em: 18 de Setembro de 2020

## Resumo

O cálculo da constante de gás para o ar seco depende das concentrações dos principais constituintes atmosféricos. A variação da concentração de  $N_2$ ,  $O_2$  e  $CO_2$  nos últimos 23 milhões de anos produz um efeito muito pequeno, porém calculável, no valor da constante. Para a época moderna, faz-se uma comparação de algumas estimativas da constante existentes na literatura, e propõe-se uma modificação heurística nas concentrações dos principais componentes de maneira a levar em conta o aumento do  $CO_2$  durante as últimas décadas; um intervalo de confiança para o valor atual da constante também é estimado. Para escalas temporais mais longas, dois períodos são analisados: a era Cristã (Período I) e os últimos 23 Ma (Período II). Observou-se que o aumento na concentração de  $CO_2$  que se iniciou com a Revolução Industrial tem um impacto discernível sobre a constante no Período I, enquanto que as mudanças na constante durante o Período II são causadas pelo aumento do  $O_2$  no período.

**Palavras-chave:** constante de gás, ar seco, composição química da atmosfera.

## A Review of the Effect of the Chemical Composition of the Atmosphere on the Dry Gas Constant over Multiple Time Scales

### Abstract

The calculation of the dry-air constant depends on the concentrations of the main atmospheric constituents. The variation in  $N_2$ ,  $O_2$  and  $CO_2$  concentration over the last 23 million years has a small, but calculable, effect on the value of the constant. For modern times, a comparison is made between some estimates in the literature, and a heuristic adjustment of the concentrations of the main components is proposed, in order to account for the  $CO_2$  increase during the last decades; a confidence interval for the value of the constant is also estimated. Over longer time scales two periods are analyzed: the Christian era (Period I), and the last 23 Ma (Period II). It is found that the increase in  $CO_2$  that started with the Industrial Revolution has an impact on the constant over Period I, but that changes in the constant during Period II are caused by increasing  $O_2$  levels.

**Keywords:** gas constant, dry air, chemical composition of the atmosphere.

## 1. Introdução

Para o efeito de cálculo de diversas propriedades da atmosfera, frequentemente é útil considerar que a mesma é uma mistura de dois gases ideais: “ar seco” e “vapor d’água”. Além disso, uma vez que a concentração de vapor d’água na atmosfera é fortemente variável, frequentemente os principais componentes do ar seco são listados separadamente, sem a inclusão do vapor d’água.

A constante de gás do “ar seco”, isto é, da mistura de gases na atmosfera excluindo-se o vapor d’água, depende da composição química da atmosfera. Essa composição vem mudando ao longo da história do planeta. Neste trabalho, nós avaliamos o pequeno efeito sobre a constante de ar seco dessas mudanças para diversas escalas temporais. A avaliação é feita de forma separada para o período 1973–2020, para a era Cristã, e para os últimos 23 milhões de anos.

Este é um trabalho de revisão: diversos aspectos sobre o cálculo da constante de ar seco, a partir de sua dedução, são explorados, utilizando as informações relativamente escassas na literatura necessárias para tal cálculo. Os objetivos desta nota são os seguintes. Em primeiro lugar, proporcionar uma dedução completa e acessível da constante de ar seco  $R_s$  (e da massa molecular equivalente do ar seco,  $M_s$ ). A dedução é simples e pode ser encontrada em diversas fontes na literatura (por exemplo, em Iribarne e Godson (1981)), mas sua disponibilidade em acesso livre pode ser útil a um grande número de alunos de graduação e pós-graduação e de profissionais interessados no tema.

Em segundo lugar, comparar diversos “cenários” existentes na literatura, e um novo aqui proposto, para a atmosfera seca moderna em termos das concentrações de seus principais componentes. O novo valor proposto é um ajuste baseado nos dados disponíveis na atualidade, mas ainda carrega as incertezas devidas ao fato de que medições simultâneas dos principais constituintes atmosféricos não estão, ao que tudo indica, disponíveis. Os valores de  $R_s$  e  $M_s$  constantemente citados datam de modelos para a atmosfera propostos ainda nos anos 1970. Desde então, a concentração de gases de efeito estufa aumentou bastante. Como veremos, isso produz uma pequena modificação no valor de  $R_s$ . No entanto, é importante ressaltar que o impacto dessa modificação nos cálculos de diversas variáveis na atmosfera é muito pequeno, devido às concentrações igualmente pequenas de gases de efeito estufa em relação às concentrações de Nitrogênio e Oxigênio. A incerteza no valor de  $R_s$  também é estimada. Em terceiro lugar, avaliar as mudanças produzidas sobre  $R_s$  pela variabilidade (natural e de origem antropogênica) da composição atmosférica em períodos mais longos. Cenários plausíveis para as concentrações dos 4 principais componentes (Nitrogênio, Oxigênio, Argônio e Dióxido de Carbono) são construídos a partir de reconstituições das séries de  $O_2$  e de  $CO_2$  ao longo de milhares e de milhões de anos, e os efeitos correspondentes sobre  $R_s$  são calculados.

As mudanças na composição da atmosfera proporcionam uma oportunidade de acompanhar a evolução dos valores de  $R_s$  e de atualizar a sua estimativa, bem como de desvendar os detalhes, não muito difíceis, de seu cálculo.

## 2. Teoria

A equação de estado de um gás ideal é

$$pV = nR^*T, \quad (1)$$

onde  $p$  é a pressão,  $V$  é o volume ocupado pelo gás,  $n$  é o número de moles,  $R^* = 8,31446261815 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (no SI) é a constante universal dos gases, e  $T$  é a temperatura termodinâmica. Ela também pode ser escrita na forma

$$p = n \frac{R^*}{V} T = \frac{m R^*}{M V} T = \frac{m R^*}{V M} T \Rightarrow p = \rho R T, \quad (2)$$

onde  $M$  é a massa molar e  $m$  é a massa do gás, valendo

$$m = nM. \quad (3)$$

A constante de gás é

$$R = \frac{R^*}{M}, \quad (4)$$

e finalmente

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5)$$

é sua massa específica.

As equações (1)–(5) também podem ser aplicadas a uma *mistura* de gases ideais, com algumas modificações simples. Seja  $i$  cada gás na mistura; então, o número total de moles na mistura é

$$n = \sum_i n_i, \quad (6)$$

onde  $n_i$  é o número de moles do gás  $i$ . Para cada gás, nós admitimos que também vale a lei dos gases ideais. No modelo de pressões parciais, cada gás exerce uma pressão parcial  $p_i$ , e todos compartilham o volume  $V$ :

$$p_i V = n_i R^* T. \quad (7)$$

A pressão total da mistura é simplesmente

$$p = \sum_i p_i. \quad (8)$$

Agora, a soma sobre (7) recupera a lei dos gases para a mistura:

$$\begin{aligned} \sum_i (p_i V) &= \sum_i (n_i R^* T), \\ (\sum_i p_i) V &= (\sum_i n_i) R^* T, \\ pV &= n R^* T. \end{aligned}$$

A fração de pressão parcial e a fração molar são ambas dadas por

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}, \quad (9)$$

e são muito frequentemente utilizadas para reportar a concentração dos constituintes atmosféricos em %, partes por milhão (ppm), partes por bilhão (ppb), etc..

A equação de estado do gás  $i$  também pode ser escrita

$$p_i = n_i \frac{R^*}{V} T = \frac{m_i R^*}{M_i V} T = \frac{m_i R^*}{V M_i} T \Rightarrow p_i = \rho_i R_i T, \quad (10)$$

em analogia com (2). A massa molar do gás  $i$  é  $M_i$ ; sua massa é  $m_i$ , valendo

$$m_i = n_i M_i. \quad (11)$$

A constante de gás de  $i$  é

$$R_i = \frac{R^*}{M_i}, \quad (12)$$

e sua massa específica é

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}. \quad (13)$$

Verifiquemos que (2) também vale para uma mistura de gases ideais. A massa total da mistura é

$$m = \sum_i m_i. \quad (14)$$

As massas específicas também se somam:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\sum_i m_i}{V} = \sum_i \frac{m_i}{V} = \sum_i \rho_i. \quad (15)$$

Com esses elementos, definimos a *fração mássica*, ou *concentração mássica*, do gás  $i$ :

$$c_i \equiv \frac{m_i}{m} = \frac{\rho_i}{\rho}. \quad (16)$$

Somamos agora (10) sobre todos os componentes, obtendo

$$\begin{aligned} \sum_i p_i &= \sum_i \rho_i R_i T, \\ p &= (\sum_i \rho_i R_i) T \equiv \rho R T. \end{aligned} \quad (17)$$

Note que (17) define a constante de gás  $R$  da mistura. Prosseguindo,

$$\begin{aligned} R &= \frac{\sum_i m_i R_i}{\frac{m}{V}}, \\ R &= \sum_i \frac{m_i}{m} R_i = \sum_i c_i R_i. \end{aligned} \quad (18)$$

Isso mostra como calcular  $R$  a partir das constantes de gás individuais.

De forma independente, define-se a *massa molar média* da mistura como

$$M = \sum_i x_i M_i = \frac{\sum_i n_i M_i}{n} = \frac{m}{n}. \quad (19)$$

Note como (19) recupera (3), agora explicitamente, para a mistura. Finalmente, podemos prosseguir com o cálculo de  $R$  da mistura a partir de (18):

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{m} \left( \sum_i m_i R_i \right) = \frac{1}{m} \left( \sum_i n_i M_i R_i \right) \\ &= \frac{1}{m} \left( \sum_i n_i R^* \right) = \frac{1}{m} \left( \sum_i n_i \right) R^* \\ &= \frac{n}{m} R^* = \frac{R^*}{M}, \end{aligned} \quad (20)$$

onde na última linha acima utilizamos (19); (20) é o mesmo que (4), agora obtida explicitamente para a mistura.

O conjunto relativamente longo de equações acima contém toda a informação necessária para o cálculo da constante de gás de uma mistura. Nas próximas seções, nós o utilizaremos para o cálculo da constante de gás do ar seco,  $R_s$ , para diversos cenários de composição da atmosfera.

### 3. A Constante $R_s$ : Uma Revisão de Valores Modernos (1973–2020)

Uma fonte frequentemente utilizada para o cálculo de  $R_s$  é a atmosfera padrão definida em COESA (1976); a 1ª edição de Iribarne e Godson (1981) é um pouco anterior (1973); uma referência *relativamente* recente que reporta uma tabela de componentes da atmosfera seca é Wallace e Hobbs (2006). Referências não acadêmicas incluem as páginas de Internet Wikipedia (2020a) e Co2.earth (2020); a última reporta um valor muito recente de 414.11 ppm para a concentração de CO<sub>2</sub> em 05/03/2020.

Para um cálculo razoavelmente acurado de  $R_s$ , provavelmente é suficiente considerar os principais gases que compõem a atmosfera, em ordem decrescente de fração molar  $x$ : Nitrogênio (N<sub>2</sub>), Oxigênio (O<sub>2</sub>), Argônio (Ar), Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Neônio (Ne), Hélio (He), Metano (CH<sub>4</sub>), Criptônio (Kr), Hidrogênio (H<sub>2</sub>) e Óxido nítrico (N<sub>2</sub>O). Além desses, COESA (1976) lista o Xenônio (Xe).

A Tabela 1 reproduz os componentes utilizados por Iribarne e Godson (1981 Tabela I-4) (IRI), COESA (1976, Tabela 3) (COE), Wallace e Hobbs (2006, Tabela 5.1) (WAL), Wikipedia (2020a) (WIK) e finalmente um conjunto de valores propostos no presente trabalho (PRE). Para garantir uniformidade e consistência, todos os valores das massas molares foram obtidos em NIST (2020).

Alguns pontos importantes podem ser notados na [Tabela 1](#). Em primeiro lugar, naturalmente, a concentração de  $\text{CO}_2$  aumenta à medida que a referência se torna mais recente. Em segundo lugar, para diversos constituintes os valores não mudam (por exemplo, para o Argônio em COE, WAL e WIK): é mais ou menos evidente que eles têm sido reproduzidos pelas sucessivas fontes sem que novas medições tenham sido feitas, ou levantadas na literatura. Em terceiro lugar, a casa decimal do último algarismo significativo varia muito de constituinte para constituinte. Isso significa que o erro absoluto de medição varia muito entre os constituintes. Na próxima seção, nós avaliaremos o erro do cálculo de  $M_s$  e  $R_s$ . Para COE, WAL e WIK, o último algarismo significativo está sublinhado. Para IRI e PRE, não faz sentido identificar o último algarismo significativo, porque as últimas casas decimais das concentrações foram propositalmente manipuladas para que a soma das frações molares desse exatamente 1. Em quarto e último lugar, a soma das frações molares aumenta entre COE e WIK de um valor ligeiramente inferior a 1 até um valor ligeiramente superior a 1. Evidentemente, isso é causado pelo aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  devido às emissões antropogênicas de carbono, sem que as demais concentrações reportadas tenham sido correspondentemente ajustadas.

Conforme já mencionado, na coluna PRE nós procuramos compensar heurísticamente o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  reduzindo as dos outros gases *mais ou menos proporcionalmente*. Não existe uma solução única, e o ajuste foi feito com o objetivo de introduzir o menor número possível de casas decimais “adicionais”, principalmente no  $\text{N}_2$  e no  $\text{O}_2$ . Como sempre, os valores da coluna PRE devem ser considerados aproximações razoáveis que satisfazem o critério de que as concentrações

somem exatamente 1. Agora podemos prosseguir para: (a) reportar os valores de  $R_s$  citados nas diversas referências e (b) recalculá-los a partir da [Tabela 1](#) o valor de  $R_s$  para as condições de uma atmosfera padrão:  $p = 101325 \text{ Pa}$  e  $T = 288,15 \text{ K}$  (COESA, 1976). Os símbolos  $M$  e  $R$  válidos para uma mistura genérica na seção 2 agora serão trocados por  $M_s$  e  $R_s$ , para enfatizar o seu cálculo em uma atmosfera seca. A massa molar e a constante de gás da mistura são obtidas da seguinte forma: utiliza-se (9) para o cálculo da pressão parcial  $p_i$ ; (12) para o cálculo da constante do gás  $i$ ; (10) para o cálculo da massa específica  $\rho_i$ ; (19) para o cálculo de  $M_s$  e (18) para o cálculo de  $R_s$ .

A [Tabela 2](#) lista tanto os valores reportados (quando o são) nas referências originais quanto os calculados neste trabalho a partir da [Tabela 1](#). Estritamente falando, o cálculo deveria ser feito para  $\sum_i x_i = 1$ , mas as diferenças em relação a 1 das somas em COE, WAL e WIK são pequenas e foram desprezadas. Para IRI, COE e WAL, os valores reportados são ligeiramente diferentes dos calculados. Iribarne e Godson (1981) não citam explicitamente os valores de  $M_s$  e  $R_s$  utilizados para o cálculo de  $M_s$  e  $R_s$ , e isso pode ajudar a explicar a discrepância; no caso de

**Tabela 2** - Valores de  $M_s$  e  $R_s$  reportados nas referências e recalculados a partir da [Tabela 1](#) para cada fonte pesquisada.

Fonte	$M_s$ (rep) ( $\text{gmol}^{-1}$ )	$M_s$ (calc) ( $\text{gmol}^{-1}$ )	$R_s$ (rep) ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$R_s$ (calc) ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
IRI	28,9640	28,9641	287,0500	287,0607
COE	28,9644	28,9644	287,0580	287,0569
WAL	28,9700	28,9667	287,0000	287,0484
WIK	–	28,9680	–	287,0436
PRE	–	28,9659	–	287,0429

**Tabela 1** - Composição de uma atmosfera seca para efeito do cálculo de  $R_s$ , segundo diversas fontes: IRI (Iribarne e Godson, 1981), COE (COESA, 1976), WAL (Wallace e Hobbs, 2006), WIK (Wikipedia, 2020a) e PRE (presente trabalho).

Gás	$M_i$ ( $\text{gmol}^{-1}$ )	$x_i$ IRI	$x_i$ COE	$x_i$ WAL	$x_i$ WIK	$x_i$ PRE
$\text{N}_2$	28,0134	0,78090000	0,78084000	0,78084000	0,78084000	0,78078700
$\text{O}_2$	31,9988	0,20950000	0,20947600	0,20946000	0,20946000	0,20943200
Ar	39,948	0,00930000	0,00934000	0,00934000	0,00934000	0,00934000
$\text{CO}_2$	44,0095	0,00030000	0,00031400	0,00037900	0,00040700	0,00041390
Ne	20,1797	–	0,00001818	0,00001818	0,00001818	0,00001818
He	4,002602	–	0,00000524	0,00000524	0,00000524	0,00000524
$\text{CH}_4$	16,0425	–	0,00000200	0,00000170	0,00000180	0,00000170
Kr	83,798	–	0,00000114	–	0,00000114	0,00000110
$\text{H}_2$	2,01588	–	0,00000055	0,00000056	0,00000055	0,00000055
$\text{N}_2\text{O}$	44,0128	–	–	0,00000031	–	0,00000033
Xe	131,293	–	0,00000087	–	–	–
Soma		1,00000000	0,99999715	1,00004499	1,00007391	1,00000000

COE, os valores da atmosfera padrão (na superfície) citados no parágrafo anterior são exatamente os mesmos que foram utilizados por nós, mas o próprio valor adotado para  $R^*$  varia ligeiramente: em Iribarne e Godson (1981)  $R^* = 8,3143 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , em COESA (1976),  $R^* = 8,31432 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , enquanto que estamos utilizando  $R^* = 8,31446261815 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , que é o valor mais recente (2019) no SI (Wikipedia, 2020b). Wallace e Hobbs (2006) citam os valores de  $M_s$  e  $R_s$  no Capítulo 3, mas os valores de concentração vêm da sua Tabela 5.1: evidentemente, nesse caso não houve pelos autores uma tentativa de calcular  $M_s$  e  $R_s$  diretamente da Tabela 5.1. Em todos os casos, arredondamentos e truncamentos propositalmente ou não, seja durante os cálculos ou para reportar os resultados finais, também podem ter contribuído para as discrepâncias.

Um resultado interessante (e previsível) que se desprende da última coluna da Tabela 2 é que o valor da constante de ar seco está diminuindo, desde 1976, devido ao aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ .

#### 4. O Erro nas Estimativas de $M_s$ e $R_s$

Nós desconhecemos tentativas de reportar  $M_s$  e  $R_s$  com intervalos de erro. Isso é possível com relativa facilidade. Para tanto,

1. Considere que o último algarismo significativo tem uma incerteza de  $\pm 1$ . Costa (2003) sugere  $\pm 0,5$ , mas dobraremos esse valor para sermos conservadores.
2. Considere que a incerteza é igual a dois desvios-padrão; desta forma, cerca de 95% das medições caem dentro do intervalo de erro.

Agora, se o último algarismo significativo de uma fração molar reportada na Tabela 1 está na  $k$ -ésima casa decimal, o erro de  $x_i$  é

$$\varepsilon_i = 2\sigma_i = 1 \times 10^{-k} \Rightarrow \sigma_i = 0,5 \times 10^{-k}. \quad (21)$$

Em (21),  $\sigma_i$  é o desvio-padrão da medição de  $x_i$ . Por simplicidade, suponha agora que não há erro nos valores das massas molares  $M_i$ ; então, a partir de (19), a variância  $\sigma_{M_s}^2$  de  $M_s$  é

$$M_s = \sum_i x_i M_i; \quad (22)$$

$$\sigma_{M_s}^2 = \sum_i \sigma_i^2 M_i^2.$$

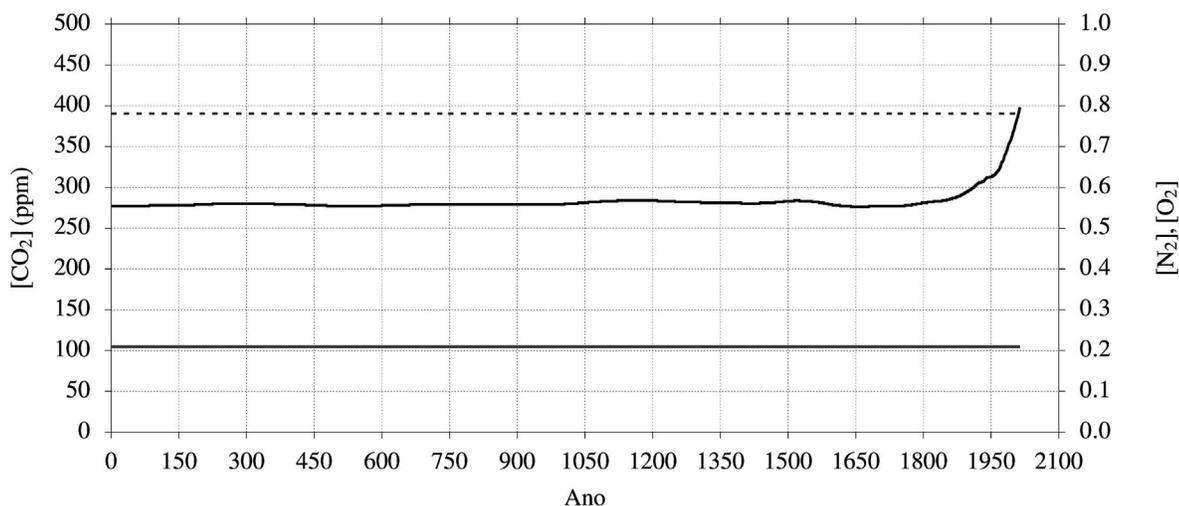
Por sua vez, o desvio-padrão de  $R_s$  a partir do desvio-padrão de  $M_s$  é

$$\sigma_{R_s} = \frac{R^* \sigma_{M_s}}{M_s}. \quad (23)$$

A Tabela 3 mostra os valores de  $k$  utilizados para o cálculo dos erros de  $M_s$  e  $R_s$ , retirados da coluna WIK da Tabela 1. Os erros de  $M_s$  e  $R_s$  calculados a partir de (22) e (23) (iguais a duas vezes os respectivos desvios-padrão) são  $\varepsilon_{M_s} = 0,0006 \text{ g mol}^{-1}$  e  $\varepsilon_{R_s} = 0,006 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Portanto, devemos reportar os resultados da última linha da Tabela 2 da seguinte forma:  $M_s = 28,9659 \pm 0,0006 \text{ g mol}^{-1}$ ; e  $R_s = 287,043 \pm 0,006 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Se a coluna PRE da Tabela fosse correta (tendo-se em mente que ela é apenas um ajuste heurístico para o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ ), o intervalo de confiança para o valor atual de  $R_s$  seria 287,037–287,049.

**Tabela 3** - Valores de  $k$  adotados

N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>	Ne	He	CH <sub>4</sub>	Kr	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
5	5	5	6	8	8	7	8	8	8



**Figura 1** - Dados de concentração de  $\text{CO}_2$  durante a era cristã (linha preta contínua), estimados por Meinshausen et al. (2017) e concentrações de  $\text{O}_2$  (constante; linha cinza contínua) e  $\text{N}_2$  (levemente variável; linha cinza tracejada) estimadas neste trabalho.

## 5. $R_s$ sobre escalas mais longas: de centenas a milhões de anos.

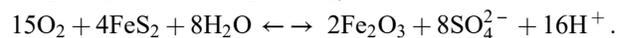
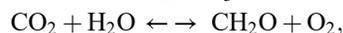
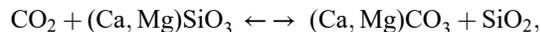
Em 1973, o ano da 1ª edição de [Iribarne e Godson \(1981\)](#), a concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera terrestre já havia subido consideravelmente em relação aos valores pré-industriais. É interessante portanto investigar escalas de tempo maiores do que as poucas décadas entre 1973 e 2020, e a variação de  $R_s$  ao longo dessas escalas.

Nesta seção, nós analisaremos em um certo detalhe dois períodos. O primeiro período (a partir de agora, Período I) compreende a maior parte da era cristã, entre os anos  $-1$  e 2014. Os dados de concentração de  $\text{CO}_2$  do período foram estudados por [Meinshausen et al. \(2017\)](#), e a série correspondente que analisaremos está disponível em <https://www.co2.earth/historical-co2-datasets>. Note que não existe um “ano 0” no calendário, que passa de 1 AC para 1 DC; portanto, o ano “0” desses dados corresponde ao ano 1 AC. Os dados são mostrados na [Figura 1](#).

O segundo período (a partir de agora, Período II) vai de 22,912 Ma (milhões de anos) atrás até o presente. Os dados de concentração de  $\text{CO}_2$  correspondentes foram estimados por [Cui et al. \(2020\)](#), e a série correspondente que analisaremos está disponível em sua Tabela S2 (material suplementar). Esses dados são mostrados na [Figura 2](#).

Como já vimos, estritamente falando, dados de todos os elementos químicos constantes da [Tabela 1](#) seriam necessários para o cálculo ao longo do tempo de  $R_s$ . No entanto, até mesmo dados de  $\text{O}_2$  com a mesma resolução temporal dos dados de  $\text{CO}_2$  são difíceis de encontrar na literatura (em nossa pesquisa bibliográfica, não encontramos nenhum). Na verdade, a maior parte do interesse sobre o  $\text{O}_2$  atmosférico parece se voltar para escalas de tempo ainda maiores, de centenas de milhões a bilhões de anos. Estimativas de concentração de  $\text{O}_2$  atmosférico até

cerca de 600 Ma atrás podem ser encontradas em [Berner \(2006, Figura 20\)](#). Os controles sobre as concentrações de  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  na escala de dezenas e centenas de milhões de ano são discutidos na introdução de [Berner \(2006\)](#) e referências ali citadas, e envolvem as reações químicas



Os dados da [Figura 20](#) de [Berner \(2006\)](#) foram redigitizados e são mostrados na [Figura 3](#); a região em cinza corresponde ao período dos dados de [Cui et al. \(2020\)](#). Diante da relativa pobreza de informações detalhadas sobre a composição química da atmosfera em escalas de tempo mais longas, nós adotamos um procedimento simplificado para a estimativa de  $R_s$  nessas escalas, e que descrevemos a seguir.

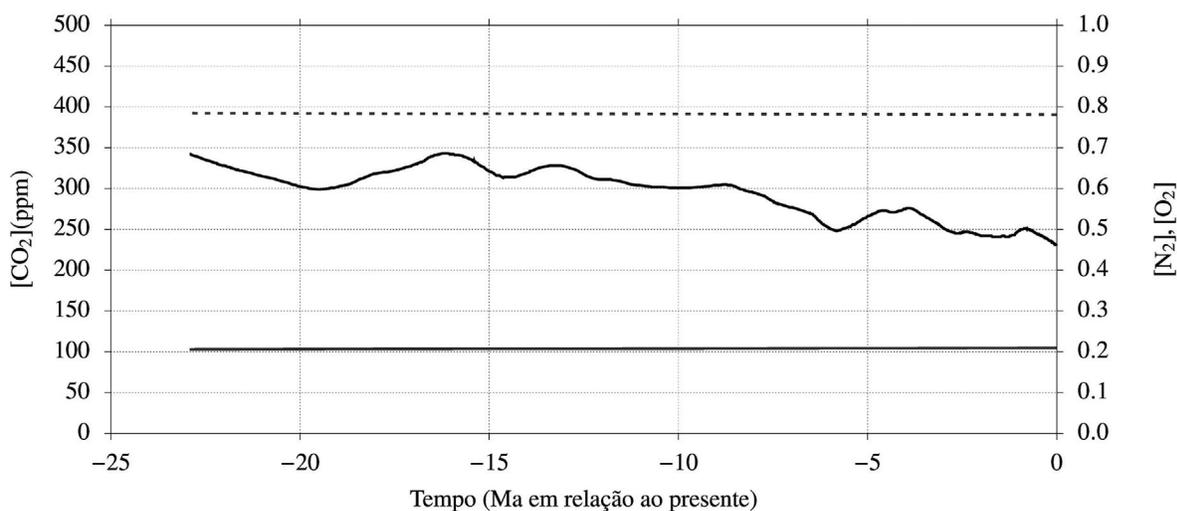
Para ambos os períodos I e II, considere que existem dados de fração molar de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{O}_2$  na mesma resolução temporal, denominados respectivamente  $x_c^{(d)}$  e  $x_o^{(d)}$ . Da mesma forma que [Iribarne e Godson \(1981\)](#), suporemos que a composição química da atmosfera é formada apenas pelos 4 primeiros elementos da [Tabela 1](#):  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar e  $\text{CO}_2$ . Resta portanto determinar as concentrações de  $\text{N}_2$  e de Ar a cada intervalo de tempo. Isso é feito resolvendo o sistema  $4 \times 4$

$$x_n + x_o + x_a + x_c = 1, \quad (24)$$

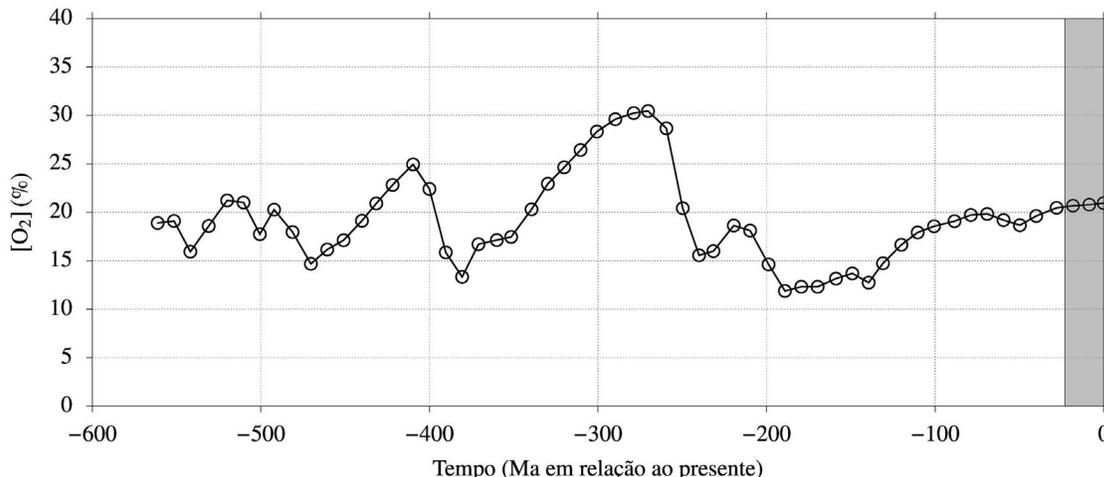
$$x_o = x_o^{(d)}, \quad (25)$$

$$x_c = x_c^{(d)}, \quad (26)$$

$$x_a = \alpha x_n, \quad (27)$$



**Figura 2** - Dados de concentração de  $\text{CO}_2$  nos últimos 23 Ma (linha preta contínua) estimados por [Cui et al. \(2020\)](#) e concentrações de  $\text{O}_2$  (levemente variável; linha cinza contínua) e  $\text{N}_2$  (levemente variável; linha cinza tracejada) para o mesmo período estimadas neste trabalho, por interpolação dos dados de [Berner \(2006\)](#).



**Figura 3** - Dados de concentração de O<sub>2</sub> nos últimos 600 Ma estimados por Berner (2006). A região em cinza corresponde ao período dos dados de Cui et al. (2020).

onde

$$\alpha = \frac{0.0093}{0.7809} = 0,01190934 \quad (28)$$

é a relação entre as concentrações de Ar ( $x_a$ ) e de N<sub>2</sub> ( $x_n$ ) obtida da Tabela 1, suposta constante.

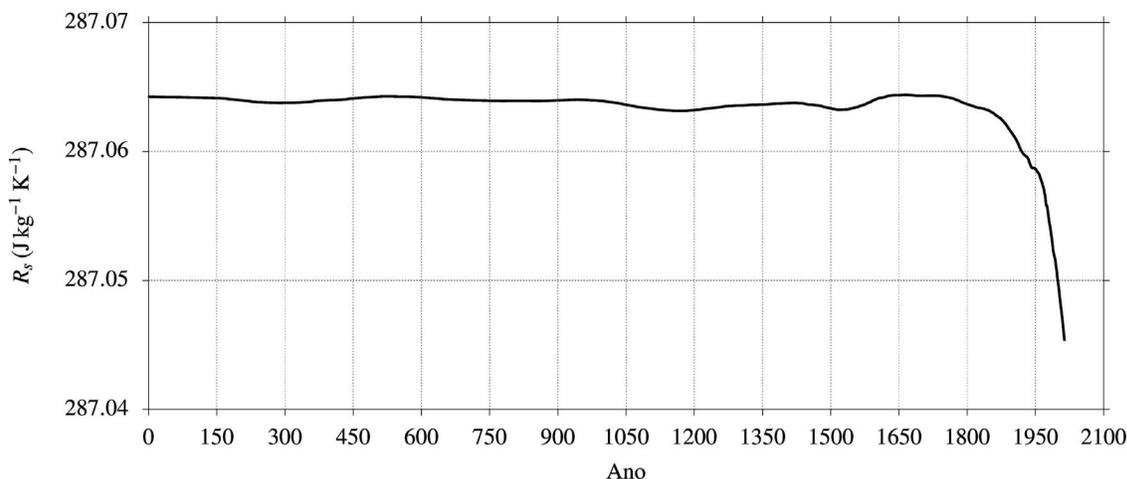
O Período I está tão próximo do presente na escala da Figura 3, que nós fixamos  $x_o^{(d)} = 0,2095$  (o mesmo valor da 1ª coluna da Tabela 1). Para o Período II, os valores de  $x_o^{(d)}$  foram interpolados a partir dos dados, em resolução muito menor, da Figura 3. As concentrações de N<sub>2</sub> e de O<sub>2</sub> obtidas dessa forma, correspondentes aos períodos I e II, estão plotadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Os valores de  $R_s$  ao longo do tempo podem agora ser calculados a partir dos valores de  $x_n$ ,  $x_o$ ,  $x_a$  e  $x_c$  por meio de (19) e (20). O resultado para o Período I está mostrado

na Figura 4, e para o Período II na Figura 5. Com uma concentração constante (especificada) de O<sub>2</sub> durante o período I, a queda no valor de  $R_s$  vista na Figura 4 é obviamente relacionada com o aumento visível da concentração de CO<sub>2</sub> a partir de 1800 mostrada na Figura 1. Por outro lado, a queda mais ou menos contínua de  $R_s$  durante o Período II pode ser explicada pelo aumento da concentração de O<sub>2</sub> durante o mesmo. De fato, de (20)  $R_s$  é inversamente proporcional a  $M_s$ ; por sua vez, em primeira aproximação

$$M_s \approx x_o M_o + x_n M_n, \quad (29)$$

onde  $M_o$  e  $M_n$  são as massas molares do O<sub>2</sub> e do N<sub>2</sub> respectivamente, com  $M_o > M_n$  (vide Tabela 1). Portanto, o aumento da concentração de O<sub>2</sub> durante o Período II leva a um aumento de  $M_s$  e conseqüentemente a uma redução de  $R_s$ .



**Figura 4** - Valores de  $R_s$  durante a era cristã (linha preta contínua).

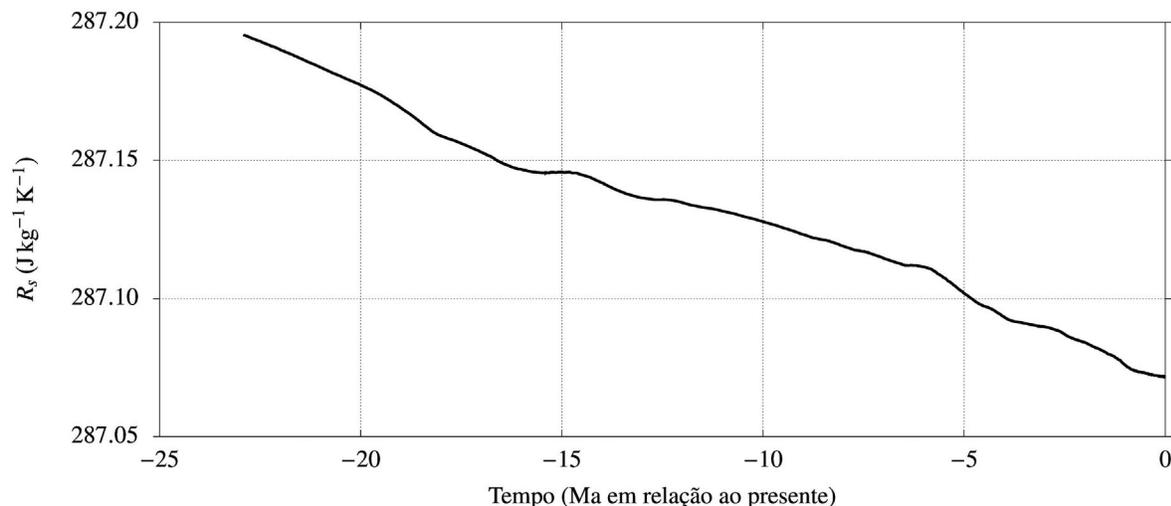


Figura 5 - Valores de  $R_s$  nos últimos 23 Ma (linha preta contínua).

## 6. Conclusões

O aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  desde 1976 contribuiu para uma diminuição no valor da constante de ar seco, de 287,06 ou 287,05 em 1976 para o entorno de 287,04. A diferença, obviamente, é muito pequena para produzir efeitos importantes nos cálculos práticos envolvendo  $R_s$ . As incertezas existentes nas medições das concentrações dos principais constituintes da atmosfera, Nitrogênio, Oxigênio, Argônio e Dióxido de Carbono, são suficientemente pequenas para que se tenha confiança no valor de  $R_s$  até a segunda casa decimal (no SI), desde que as frações molares desses gases sejam conhecidas com acurácia. Nós desconhecemos, entretanto, revisões recentes dos valores dessas frações molares, exceto para o próprio  $\text{CO}_2$ . De fato, nas tabelas existentes, não há informação suficiente sobre as medições originais, suas técnicas analíticas, sua acurácia, etc.. Neste sentido, seria desejável a realização de medições das frações molares dos principais constituintes atmosféricos apresentados na Tabela 1, amostrando-se no mesmo local e instante todos os componentes. Medições desse tipo em diversas condições e em diferentes pontos do planeta contribuiriam para estimativas atualizadas e acuradas da constante de gás de ar seco.

Também é possível detectar variações nos valores da “constante”  $R_s$  sobre escalas de tempo consideravelmente maiores. Aqui, as reconstituições disponíveis para o período 0–2014 e (com pior resolução temporal para a concentração de  $\text{O}_2$  para o período desde 22,912 Ma atrás até o presente), mostram que  $R_s$  variou de forma muito pequena mas detectável. Durante o Período I,  $R_s$  diminuiu devido ao aumento de  $\text{CO}_2$  na atmosfera em consequência da Revolução Industrial. Durante o Período II,  $R_s$  também diminuiu, mas desta vez devido ao aumento de  $\text{O}_2$  no período.

## Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada com o apoio de bolsa de pesquisa do CNPq, Processo 301420/2017-3.

## Referências

- BERNER, R. A. GEOCARBSULF: a combined model for Phanerozoic atmospheric  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$ . *Geocos*, v. 70, n. 23, p. 5653-5664, 2006.
- $\text{CO}_2$ .EARTH. **The World's  $\text{CO}_2$  Home Page**. <https://www.co2.earth/>, 2020.
- COESA. **U.S. Standard Atmosphere, 1976**. Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 1976.
- COSTA, A. Erros e algarismos significativos. *Gazeta de Física, Sociedade Portuguesa de Física*, v. 26, n. 4, p. 4-10, 2003.
- CUI, Y.; SCHUBERT, B. A.; JAHREN, A. H. A 23 My record of low atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Geology*, v. 48, p. 888-892, 2020.
- IRIBARNE, J.V.; GODSON, W.L. **Atmospheric Thermodynamics**. 2. ed. Dordrecht: D. Reidel, 1981.
- MEINSHAUSEN, M.; VOGEL, E.; NAUELS, A.; LORBACHER, K.; MEINSHAUSEN, N.; *et al.* Historical greenhouse gas concentrations for climate modelling (CMIP6). *geosmd*, v. 10, n. 5, p. 2057-2116, 2017.
- NIST. **NIST Chemistry Web Book, SRD69**. <https://webbook.nist.gov/chemistry/mw-ser/>, 2020.
- WALLACE, J.M.; HOBBS, P.V. **Atmospheric Science: An Introductory Survey**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- WIKIPEDIA. **Atmosphere of Earth**. [https://en.wikipedia.org/wiki/Atmosphere\\_of\\_Earth](https://en.wikipedia.org/wiki/Atmosphere_of_Earth), 2020a.
- WIKIPEDIA. **Gas Constant**. [https://en.wikipedia.org/wiki/Gas\\_constant](https://en.wikipedia.org/wiki/Gas_constant), 2020b.