

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA MARINHA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA
TERRA**

MARCELO SANTOS SAMPAIO

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS NA ESPECIAÇÃO
DO SISTEMA CARBONATO NA BAÍA DE GUANABARA**

NITERÓI

2018

MARCELO SANTOS SAMPAIO

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS NA ESPECIAÇÃO
DO SISTEMA CARBONATO NA BAÍA DE GUANABARA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da terra do Departamento de Geologia e Geofísica Marinha, instituto de Geociências Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Dinâmica dos Oceanos e da Terra

Orientador: Prof. Dr Carlos Augusto Ramos e Silva

Coorientador: Prof. Dr José Antônio Baptista Neto

NITERÓI

2018

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S192n Sampaio, Marcelo Santos
NFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS NA ESPECIAÇÃO DO
SISTEMA CARBONATO NA BAÍA DE GUANABARA / Marcelo Santos
Sampaio ; Carlos Augusto Ramos e Silva, orientador ; José
Antônio Baptista Neto, coorientador. Niterói, 2018.
74 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Niterói, 2018.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGDOT.2018.m.84702451715>

1. Acidificação. 2. Carbonato. 3. Oceanografia química.
4. Carbono. 5. Produção intelectual. I. Ramos e Silva,
Carlos Augusto, orientador. II. Baptista Neto, José Antônio,
coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto
de Geociências. IV. Título.

CDD -

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

MARCELO SANTOS SAMPAIO

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS NA ESPECIAÇÃO
DO SISTEMA CARBONATO NA BAÍA DE GUANABARA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da terra do Departamento de Geologia e Geofísica Marinha, instituto de Geociências Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Dinâmica dos Oceanos e da Terra

Aprovada em 30 de outubro de 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Augusto Ramos e Silva – (Orientador)
Deptº. de Biologia Marinha / DOT - UFF
(Presidente)

Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto
Deptº de Geologia / DOT - UFF
(Membro Titular)

Prof. Dr. Gustavo Vaz Mello
Deptº de Geologia / DOT - UFF
(Membro Titular)

Prof. Dr. Olaf Malm
Deptº.de Biofísica - UFRJ
(Membro Titular)

Prof. Dr. Humberto Marotta Ribeiro
Deptº de Geografia / DOT - UFF
(Membro Suplente)

NITERÓI

2018

*Aos meus filhos: Pedro Salles Sampaio
Ana Luiza Salles Sampaio,
e Igor Alves Sampaio (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

À Fundação Oswaldo Cruz e a Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca pela liberação e incentivo à capacitação dos seus servidores;

Aos colegas pesquisadores do Departamento de Saneamento de Saúde Ambiental pelo incentivo e parceria;

À Universidade Federal Fluminense e ao programa de pós-graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra do Departamento de Geologia e Geofísica Marinha, Instituto de Geociências - DOT, na pessoa do Professor Dr. José Antônio Baptista Neto pelo apoio e confiança;

Ao meu orientador Professor Dr. Carlos Augusto Ramos e Silva pelos valiosos ensinamentos e pela convivência amigável e profícua;

Aos amigos e familiares pelo incentivo e compreensão pela longa ausência durante o período de concepção, execução e elaboração dessa dissertação. Este resultado só foi possível graças a vocês.

À Isabel Caciana (Tia Bela), pelo exemplo de mulher, nordestina, trabalhadora doméstica e todo carinho dispensado durante toda a vida.

Ao Núcleo de estudos da Biomassa – NAB/UFF, pela estrutura oferecida, sem a qual não teria sido possível a realização dos experimentos.

Os colegas e amigos do Laboratório do Departamento de Saneamento, com os quais convivo a maior parte da minha vida diária, compartilhando trabalho, alegrias e tristezas. Sem a ajuda de vocês não teria sido possível levantar, sacudir a poeira e dar a volta por cima

RESUMO

Medições de pH no sistema carbonato requerem um nível de precisão e exatidão de 0,01 unidades de pH. O protocolo internacional recomenda que o pH *in situ* seja medido a 25°C e depois convertido para a temperatura *in situ*. Um modelo para correção do pH para a temperatura *in situ* na Baía de Guanabara, foi desenvolvido em laboratório com base em medições da solução tampão Tris e de amostras da Baía. O estudo não mostrou diferenças significativas entre os valores de pH corrigidos para a temperatura *in situ* a partir do modelo gerado experimentalmente no laboratório e o pH da solução Tris (0,03). Os valores de pH da solução Tris variaram entre 0,03 e 0,07 unidades de pH para uma variação de temperatura entre 5 e 40°C. Por outro lado, ocorreram diferenças significativas entre os valores de pH corrigidos para a temperatura *in situ* a partir do modelo gerado experimentalmente no laboratório e os valores de pH corrigidos pelo Programa AQM (Análises Químicas Marinhas). Foram observadas, também, variações nos parâmetros do sistema carbonato do transecto da Baía de Guanabara em função dos valores de pH corrigidos para temperatura *in situ* a partir do modelo desse trabalho e o programa AQM. A pressão parcial de CO₂ e o estado de saturação da calcita variaram de 43 a 106 µatm e de 0,4 a 0,7, respectivamente. As determinações de cálcio e alcalinidade total obtidas pelo titulador Titrandó apresentaram exatidões bastante elevadas para a especiação do sistema carbonato, 99,51 e 99,13 % de recuperação, respectivamente. Os resultados obtidos comprovam que o modelo desenvolvido na presente dissertação é eficaz para os estudos envolvendo o sistema carbonato na Baía de Guanabara.

Palavras chave: Dióxido de carbono; sistema carbonato marinho, calcificação, química do carbonato, acidificação dos oceanos, pH

ABSTRACT

PH measurements in the carbonate system require a level of accuracy and accuracy of 0.01 pH units. The international protocol recommends that the in situ pH be measured at 25 ° C and then converted to the in situ temperature. A model for pH correction for in situ temperature in Guanabara Bay was developed in the laboratory based on measurements of the Tris buffer solution and Bay samples. The study did not show significant differences between the pH values corrected for the in situ temperature from the model generated experimentally in the laboratory and the pH of the solution Tris (0,03). The pH values of the solution ranged from 0.03 to 0.07 pH units for a temperature range of 5 to 40 ° C. On the other hand, there were significant differences between the pH values corrected for the in situ temperature from the experimentally generated model in the laboratory and the pH values corrected by the AQM (Marine Chemical Analysis) Program. Variations were also observed in the parameters of the carbonate system of the Guanabara Bay transect as a function of the pH values corrected for in situ temperature from the model of this work and the AQM program. The CO₂ partial pressure and the saturation state of the calcite ranged from 43 to 106 μ atm and from 0.4 to 0.7, respectively. The determination of calcium and total alkalinity obtained by the titrator Titrandó presented very high accuracies for the speciation of the carbonate system, 99.51 and 99.13% recovery, respectively. The results obtained prove that the model developed in the present dissertation is effective for the studies involving the carbonate system in Guanabara Bay.

Key words: Carbon dioxide, marine carbonate system, calcification, carbonate chemistry, ocean acidification, pH

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concentrações das espécies de carbonato dissolvidos em função do pH: Dióxido de carbono dissolvido (CO_2 (aq)), bicarbonato (HCO_3^-) íon carbonato (CO_3^{2-}) íon Hidrogênio (H^+) e Hidroxila (OH^-). (RIDGWELL & ZEEBE, 2005).

Figura 2 – Entrada da Baía de Guanabara com a localização do transecto e pontos de amostragem.

Figura 3 - Pontos de coleta das amostras do experimento do pH na Baía de Guanabara.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Experimento do pH na Baía de Guanabara.
- Tabela 2. Fatores de correção do pH para temperatura in situ na Baía de Guanabara
- Tabela 3. Parâmetros do Transecto na Baía de Guanabara em 07/09/2017.
- Tabela 4. Assinatura do pH da solução “TRIS” por espectrofotometria e pelo programa AQM.
- Tabela 5. Desempenho dos eletrodos usados na determinação do pH, nas amostras de água e nas titulações potenciométricas.
- Tabela 6. Densidades determinadas em amostras de água ultrapura e de solução de HCl 0,179M.
- Tabela 7. Alcalinidade Total medida por titulação potenciométrica a partir do padrão de referência Dickson.
- Tabela 8. Oxigênio Dissolvido pelo método de Winkler a partir de amostras de água estuarina.
- Tabela 9. Salinidade determinada pela condutividade elétrica (Metrohm 907) a partir do padrão IAPSO Standard Seawater.
- Tabela 10. Concentração de cálcio medido por titulação complexométrica a partir do padrão de carbonato de cálcio salino de 10.000 μ mol/L.
- Tabela 11. Concentração de cálcio medido por espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, a partir do padrão de carbonato de cálcio não salino de 10.000 μ mol/L.
- Tabela 12. Concentração de Boro medido (média, DP) por espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, a partir do padrão de ácido bórico não salino de 10.000 μ mol/L.
- Tabela 13. Determinação de Carbono Inorgânico Dissolvido Total – DIC a partir do padrão de referência Dickson (Comparação entre metodologias).
- Tabela 14. Valores de pH do transecto na Baía de Guanabara, corrigidos para a temperatura in situ utilizando o programa AQM e o Modelo.
- Tabela 15. Alcalinidade Total das amostras do transecto na Baía de Guanabara, analisadas no TITRANDO - Metrohm e calculadas no programa AQM.
- Tabela 16. Concentração de Cálcio nas amostras do transecto na Baía de Guanabara, por titulação no Titrand - Metrohm, por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas e calculado no programa AQM.
- Tabela 17. Concentração de Boro nas amostras do transecto da BG medida por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas e calculada no programa AQM.
- Tabela 18. Parâmetros do sistema carbonato obtidos a partir do pHTAQM e pHTMOD.

LISTA DE ABREVIATURAS e SIGLAS

- ΣCO_2 - Carbono inorgânico dissolvido.
%OD – Saturação do oxigênio dissolvido.
y – Atividade.
 $p\text{CO}_2$ – Pressão parcial de CO_2 .
 Ω - Estado de saturação.
AC – Alcalinidade carbonática.
AT – Alcalinidade total.
AQM – programa de Análises Químicas Marinhas.
 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ - Íon borato.
C – Carbono.
 Ca^{2+} - Íon cálcio.
 CaCO_3 – Carbonato de cálcio.
CID - Carbono inorgânico dissolvido.
 CO_2 – Dióxido de carbono.
 CO_3^{2-} - Íon carbonato.
CT - Carbono inorgânico dissolvido.
 $f\text{CO}_2$ – Fugacidade do CO_2 .
 H^+ - Íon hidrogênio.
 H_2CO_3 – Ácido carbônico.
 HCO_3^- - Íon bicarbonato.
 HPO_4^{2-} - íon fosfato.
K – Constante de dissociação.
 OH^- - Hidroxila.
PAI – Produto de atividade iônica.
pH – Potencial hidrogeniônico.
 PO_4^{3-} - Fosfato ou ortofosfato.
 NH_3 e NH_4^+ – Íon amônia.
 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ - Silicato.
 SO_4^{2-} - Sulfato.
 TCO_2 - Carbono inorgânico dissolvido.

Lista de Apêndices

APÊNDICE A - Cálculo de estimativa de incerteza dos resultados das análises de alcalinidade total.

APÊNDICE B - Cálculo de estimativa de incerteza dos resultados do ve (volume final - teórico).

APÊNDICE C - Cálculo do coeficiente angular (S).

APÊNDICE D - Cálculo de F1.

APÊNDICE E – Cálculo de E°.

APÊNDICE F - Planilha de Cálculo de estimativa de incerteza dos resultados.

APÊNDICE G - Cálculo do pH1.

APÊNDICE H - Planilha de Cálculo de estimativa de incerteza dos resultados.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| Resumo | vii |
| Abstract | viii |
| Lista de figuras | ix |
| Lista de tabelas | x |
| Lista de abreviaturas e siglas | xi |
| Lista de Apêndices | xii |
| Sumário | xiii |
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Objetivos | 7 |
| 2.1. Objetivo geral | 7 |
| 2.2. Objetivos específicos | 7 |
| 3. Referencial teórico | 8 |
| 3.1. Equilíbrio ácido base na água do mar | 8 |
| 3.2. Parâmetros analíticos do sistema carbonato | 9 |
| 3.2.1. Salinidade e temperatura | 9 |
| 3.2.2. Pressão parcial CO ₂ (<i>p</i> CO ₂) | 10 |
| 3.2.3. Carbonato inorgânico dissolvido (DIC) | 11 |
| 3.2.4. Saturação do carbonato de cálcio | 12 |
| 3.2.5. pH | 13 |
| 3.2.6. Alcalinidade Total (AT) | 15 |
| 3.2.7. Incerteza dos parâmetros no sistema carbonato | 18 |
| 4. Materiais e métodos | 23 |
| 4.1. Área de estudo | 23 |
| 4.2. Protocolo de coleta | 25 |
| 4.2.1. Experimento do pH | 25 |
| 4.2.2. Transecto na Baía de Guanabara | 29 |
| 4.3. Validação das metodologias | 30 |
| 4.4. Análise das amostras. | 40 |
| 4.4.1. pH | 40 |
| 4.4.2. Alcalinidade total | 40 |
| 4.4.3. Cálcio | 41 |
| 4.4.4. Boro | 42 |
| 4.4.5. Especiação do sistema carbonato das amostras da BG | 42 |
| 5. Discussão dos resultados | 43 |
| 6. Conclusão | 44 |
| 7. Desafios futuros da acidificação dos oceanos | 45 |
| 8. Referências Bibliográficas | 47 |
| 9. Apêndices | 53 |

1. INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis realizada pela atividade humana de forma significativa desde a revolução industrial iniciada no século XIX, em última análise é a retirada do carbono armazenado nos reservatórios geológicos e na biomassa, e o lançamento deste carbono na atmosfera, resultando no aumento da concentração atmosférica de CO₂ de 280 ppmv (parte por milhão em volume), níveis pré-industriais, para 384 ppmv, em 2007 (SOLOMON et al., 2007).

Investigações sobre as mudanças climáticas e o aquecimento global, projeções de cenários futuros devido ao aumento das concentrações atmosféricas dos gases de efeito estufa (CO₂, CH₄ e N₂O) e suas consequências são, atualmente, temas controversos de interesse da comunidade científica e também de grande repercussão mundial. Nas últimas décadas, no entanto, a comunidade científica tem chamado a atenção para “O outro problema do CO₂” denominado “*acidificação dos oceanos*” (DONEY, 2009). A captação do CO₂ antrópico pelos oceanos desde o início da revolução industrial, resultou no decaimento do pH da superfície oceânica em 0,1 unidades, de aproximadamente 8,21 para 8,10 (RAVEN, et al, 2005). Mantidas as projeções de aumento da concentração do CO₂ atmosférico para o fim do século XXI, cerca de 700 ppmv, estima-se o decaimento no pH entre 0,3-0,4 unidades, (DONEY et al, 2009). Essas alterações, equivalem a um aumento aproximado de 150% nos níveis de íons hidrogênio (H⁺) e queda de 50% nas concentrações de íons carbonato (CO₃²⁻) ao longo do tempo, alterações essas, que podem interferir na capacidade do oceano de absorver o CO₂ (ORR et al. 2005). Quando o CO₂ se dissolve e reage com a água da superfície marinha, um novo equilíbrio é estabelecido, alterando as razões das concentrações dos componentes do sistema carbonato (RIEBESELL, et all, 2010; RAMOS E SILVA, 2011). Ocorre o aumento da concentração dos íons hidrogênio (H⁺) e íons bicarbonato (HCO₃⁻), e a diminuição das concentrações de carbonato (CO₃²⁻) e conseqüentemente, a diminuição do estado de saturação (Ω) do CaCO₃ (Calcita e aragonita). O CO₂ reage com a água formando ácido carbônico (H₂CO₃), que se dissocia perdendo íons (H⁺) para formar bicarbonatos (HCO₃⁻) e carbonatos (CO₃²⁻), o que acarreta no aumento da concentração de (H⁺) em solução, resultando na diminuição do pH.

Os oceanos exercem um importante papel no ciclo de carbono terrestre, funcionando como um regulador das trocas entre a atmosfera e o oceano (SABINE

et al., 2004; RIDWELL & ZEEBE, 2005). Quando a concentração de carbono na atmosfera diminui o oceano libera quantidades que contrabalanceiam esse decréscimo. Inversamente, quando o teor aumenta, o oceano aumenta a absorção excedente. Essa característica é considerada uma capacidade tampão do oceano que, no entanto, em termos de capacidade de resposta, pode levar dezenas de séculos (MENON et al, 2007). Devido a essa característica, estima-se que os oceanos são responsáveis pela captação da atmosfera, de cerca de 25% a 30% do CO₂ produzido pela atividade humana (LE QUÉRÉ, 2015).

Com o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, observa-se também o aumento da concentração desse gás na superfície aquosa dos oceanos. Isso ocorre devido ao aumento da pressão parcial de CO₂ (pCO₂) dissolvido na superfície oceânica decorrente da troca gasosa com a atmosfera (RAMOS E SILVA et al., 2017a). Em sistemas interligados e com diferentes concentrações há, por difusão, a tendência de equilíbrio entre as fases gasosa e aquática. Sabe-se que com o aumento da proporção do CO₂ na mistura atmosférica, há também o aumento da pressão parcial desse gás (pCO₂) em relação ao restante da mistura na superfície oceânica obedecendo a lei de Henry (RAVEN, 2005, RAMOS E SILVA, 2011). Essa lei descreve a relação entre a pressão parcial de um gás e sua concentração em solução, e com base nessa relação termodinâmica é possível calcular a concentração do CO₂ considerando o sistema em equilíbrio e as variáveis temperatura, pressão e salinidade.

A subsaturação da calcita e da aragonita, constitui um impacto sobre os organismos calcificadores marinhos, afetando significativamente os ecossistemas marinhos globais e os processos biológicos e geoquímicos fundamentais no ambiente, uma vez que águas subsaturadas de íons carbonato são corrosivas para organismos que possuem exoesqueletos de carbonato de cálcio, como alguns moluscos, corais e algumas espécies de plâncton que compõem a cadeia alimentar marinha (FABRY et al., 2008; HOFMANN, 2010). O estado de saturação da calcita e da aragonita é um indicador chave para o monitoramento dos efeitos da acidificação dos oceanos (MCLAUGHLIN et al, 2015), e diversos experimentos têm demonstrado a dependência de muitos organismos a esta variável. (FABRY et al., 2008; HOFMANN et al., 2010; BARTON et al., 2015).

Apesar do reconhecido papel dos oceanos no processo de troca do CO₂ antrópico na interface entre a atmosfera e a superfície marinha, há controvérsias quanto ao papel das regiões costeiras e pouco se conhece sobre o seu potencial de contribuição para o balanço global do carbono devido a heterogeneidade intrínseca destes ambientes. Ainda não há estudos suficientes que cubram toda a variabilidade espacial e temporal com a devida padronização metodológica para os diversos ambientes, como estuários, deltas, baías e lagoas costeiras. (GATTUSO et al., 1998; BORGES, 2005; CHEN et al., 2013; CLOERN et al., 2014).

As regiões costeiras constituem apenas 7% da área oceânica superficial global e representam menos que 0,5% do volume dos oceanos, no entanto, têm um grande e desproporcional papel no que diz respeito aos índices de produção primária, remineralização e sedimentação de matéria orgânica, uma vez que recebem aporte de enormes quantidades de nutrientes através de descargas de águas subterrâneas e de escoamento fluvial, e funcionarem como reatores biogeoquímicos capazes de mineralizar o material de origem terrestre e emitir CO₂. Devido ao aumento da pressão antrópica e o reconhecimento de sua importância potencial, as regiões costeiras tem sido foco programas de pesquisa nacionais e internacionais. (GATTUSO et al., 1998; CHEN et al 2013; BORGES, 2009; CAI, 2011).

A Baía de Guanabara é um ecossistema tropical costeiro eutrofizado e que possui relativo potencial de pesquisa em relação a alterações no sistema carbonato. Estudos recentes apontam que este sistema se comporta como um captador de CO₂ atmosférico, com tendência a variação espacial e sazonal. Sendo esta propriedade, reforçada pelo efeito concomitante de intensidade de radiação, estratificação térmica e alta disponibilidade de nutrientes que ajudam no desenvolvimento da atividade fitoplantônica e na autotrofia líquida do sistema (COTOVICZ JR, L.C, 2015)

A superestimação de dados de emissão e/ou captação de CO₂ em ambientes costeiros, no entanto, envolvendo diferentes metodologias tem sido tema de revisão em alguns trabalhos (RAMOS E SILVA et al., 2017a; ABRIL et al., 2015; HOPPE, 2012). Levantamentos apontam que as estimativas regionais e globais da *p*CO₂, na superfície oceânica e de regiões costeiras, calculadas a partir de pares de parâmetros de entrada como pH, AT e DIC, podem estar superestimadas. As projeções de cenários para o ano 2100 com a *p*CO₂ na faixa de 700 µatm,

apresentam discrepâncias de até 30% (HOPPE, 2012), sendo necessário a definição de pares de parâmetros ideais para cálculo da $p\text{CO}_2$, visando a melhoria na comparabilidade espacial e temporal dos estudos (MCLAUGHLIN, 2015).

1.1. Dependência do pH em relação a temperatura, salinidade e pressão

O sistema carbonato marinho pode ser caracterizado pela medição de dois dos quatro parâmetros a seguir: AT (Alcalinidade total), $f\text{CO}_2$ (fugacidade do CO_2), DIC (carbono inorgânico dissolvido total) e pH, sendo, os parâmetros restantes calculados em função das constantes de equilíbrio. A escolha de cada par de parâmetros, está relacionada com a precisão e exatidão das metodologias utilizadas na determinação dos mesmos e dos prováveis erros associados a cada par de parâmetro escolhido na caracterização do sistema carbonato (MILLERO et al., 1993).

Até meados do século XX o pH foi utilizado como parâmetro de rotina em expedições oceanográficas (BRUNEAU et al, 1953; TAKAHASHI et al., 1970), tendo, no entanto, sua utilização se tornado menos frequente devido à problemas medição e de interpretação. No estudo de águas naturais o pH é um importante parâmetro pois possibilita a descrição do estado de equilíbrio ácido base e da especiação de metais, sendo indicativo de processos biológicos e cinéticos que envolvam troca gasosa, absorção e regeneração biológica (MILLERO, 1986; DICKSON, 1993). O potencial do parâmetro pH em pesquisas oceanográficas foi demonstrado no trabalho publicado por (FUHRMANN & ZIRINO, 1988) em que mostra claramente a correlação entre pH, clorofila-a e temperatura na superfície marinha. O entendimento da dinâmica natural desses processos tem como pré-requisito determinações com alta precisão e exatidão, e taxa de amostragem próxima ao tempo real, requisitos esses que tornaram-se possíveis após o desenvolvimento das escalas de pH (DICKSON, 1993), do método espectrofotométrico (CLAYTON & BYRNE, 1993) e da solução Tris, como padrão tampão de pH (DICKSON, 1993; MILLERO et al, 1993a).

A partir da equação operacional do pH (IUPAC, 1979) esse parâmetro passou a ser medido à temperatura constante, convencionalmente a 25°C . Com o dado da concentração de $[\text{H}^+]$ e a correção para a temperatura in situ é possível a descrição do equilíbrio do sistema. Em águas superficiais, em contexto de troca gasosa, essa correção é particularmente importante, dependendo da diferença entre a temperatura lida e a temperatura in situ. A dependência do pH em relação a

temperatura e a pressão é definida pela correspondente dependência das constantes de equilíbrio uma vez que as variações associadas às componentes do pH devem ser incorporadas à descrição do sistema (HUNTER, 1998).

HUNTER, 1998, desenvolveu um modelo para correção do pH para a temperatura *in situ* baseado na escala total de próton $[H^+]_T$ e nas constantes de equilíbrio reportadas no DOE (1994). O método de cálculo utiliza a equação de alcalinidade total (AT) definida por (DICKSON, 1981) e se destina exclusivamente para águas superficiais. A combinação da (AT) com as expressões de equilíbrio e a definição da escala total de prótons resulta em um sistema de equações não lineares $[H^+]_T$, cujo sistema é calculado em duas etapas. Primeiro os valores de pH a 25°C e (AT) são utilizados para o cálculo do carbono inorgânico dissolvido (DIC). Depois, como (AT) e (DIC) são independentes da temperatura, os valores desses parâmetros são utilizados para o cálculo do pH na escala total de próton na faixa de temperatura de interesse. Os resultados do pH corrigidos por este modelo foram comparados com os valores gerados pelo modelo reportado por (MILLERO, 1995) ($\Delta pH = A + B + C_T$) para a faixa de pH₂₅ entre 7,6 e 8,2, utilizando uma água do mar hipotética com alcalinidade 2300 $\mu\text{mol/Kg}$. Na comparação o modelo desenvolvido por HUNTER, 1998 mostrou menor variação para a faixa de pH analisada e por isso mais preciso, resultado atribuído, em parte, a maior confiabilidade das constantes de equilíbrio desenvolvidas.

No mesmo trabalho, foi avaliada a dependência das constantes de equilíbrio do sistema carbonato em relação à salinidade. Os resultados mostram o efeito da salinidade no pH de amostras da superfície marinha com composição AT = 2300 $\mu\text{mol/Kg}$ e DIC = 2000 $\mu\text{mol/Kg}$, quando se assume uma salinidade 35, considerada como representativa para a superfície do oceano global. Essa diferença entre a salinidade real e a estimada gera um erro no pH corrigido para a temperatura *in situ*, na faixa de 0,001 pH, similar ao encontrado para AT. Os efeitos desses parâmetros apesar de pequenos tendem a se potencializarem devido à correlação entre eles (BREWER et al, 1981). Em resumo, o trabalho recomenda, para a correção do pH para a temperatura *in situ*: a estimativa da AT com base na correlação com a salinidade: $AT = 660 + 47,6S$; com a AT encontrada e o pH medido a 25°C (pH₂₅), calcula-se o DIC usando as equações de equilíbrio para o sistema carbonato; AT e DIC são então utilizados para o cálculo do pH na temperatura *in situ*, com erro na faixa de 0,0002.

A relevância do tema, portanto, se justifica, uma vez que estudos relacionados ao fenômeno da acidificação em ecossistemas costeiros como a Baía de Guanabara, contribuem com as estimativas do balanço global do carbono, possibilitando a produção de conhecimento sobre o comportamento desse sistema e projeções de cenários futuros, com intuito de se encontrar meios de reverter e/ou minimizar os possíveis problemas gerados pela acidificação. Para isso é necessário conhecer o grau de interferência da precisão e exatidão dos métodos analíticos na caracterização dos processos biogeoquímicos para que se possa afirmar com maior segurança a capacidade de captação e/ou emissão de CO₂ dos oceanos e dos ecossistemas costeiros, considerando as mudanças em curso.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Investigar o aspecto metodológico do sistema carbonato marinho visando responder qual o grau de interferência do pH na incerteza da quantificação deste fenômeno.

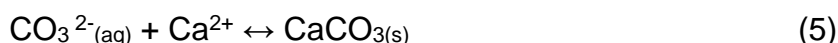
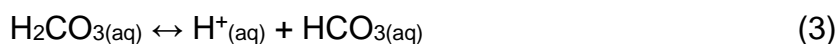
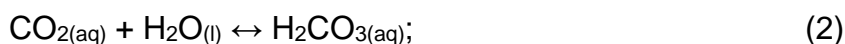
2.2. Objetivos específicos

- 2.2.1.** Desenvolver, implementar e comparar metodologias para o monitoramento da acidificação na Baía de Guanabara (AHS; TOC e Modelagem Termodinâmica);
- 2.2.2.** Implantar protocolos para estudos do sistema carbonato, utilizando métodos adaptados ao titulador automático Titrande - Metrohm;
- 2.2.3.** Desenvolver um modelo matemático empírico específico para a Baía de Guanabara para a correção dos valores de pH em função da temperatura *in situ*.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

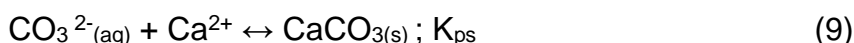
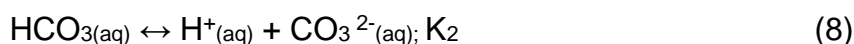
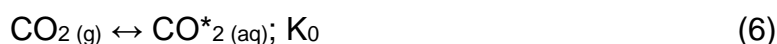
3.1 Equilíbrio ácido base na água do mar

Os parâmetros que podem ser mensurados para a descrição completa do sistema inorgânico marinho são definidos, no equilíbrio, através da série de reações que ocorrem quando o CO₂ se dissolve na superfície da água do mar (RAMOS E SILVA, 2011).



O CO₂ gasoso se dissolve e reage com a água formando uma mistura de CO_{2(aq)} e ácido carbônico (H₂CO₃), (Reação 1 e 2). A concentração de ácido carbônico, nessa mistura é estimada em 1/1000 da concentração de dióxido de carbono dissolvido, [CO_{2(aq)}]. Na reação 1, a concentração total das duas espécies ionizadas [H₂CO₃] + [CO_{2(aq)}] é representada de forma abreviada, na forma de concentração da espécie hipotética CO₂*: [CO₂*] por não ser possível a distinção das duas por meio analítico (RIEBESSELL, et al. 2010, RAMOS E SILVA et al., 2017a, b).

Redefinindo as reações temos:



A dissociação do ácido carbônico resulta na liberação de um próton (H⁺) e do bicarbonato (HCO₃⁻) (reação 7). Em seguida, uma fração do bicarbonato (HCO₃⁻) se dissocia, liberando mais um próton (H⁺) e um íon carbonato (CO₃²⁻) (reação 8).

Essas reações estão em equilíbrio termodinâmico instantâneo, e as relações entre as concentrações destas espécies podem ser descritas como constantes de equilíbrio em função da temperatura, pressão e salinidade (MILLERO, 1993; RAMOS E SILVA et al., 2017a, b).

$$K_0 = [\text{CO}_2^*] / f(\text{CO}_2); \quad (10)$$

$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2^*] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} / \gamma_{\text{CO}_2} \quad (11)$$

$$K_2 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / \gamma_{\text{HCO}_3^-}; \quad (12)$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (13)$$

Onde, o parâmetro K_0 é o coeficiente de solubilidade do CO_2 na água do mar, os colchetes representam a concentração em mol por kg de solução (mokal). O parâmetro $f(\text{CO}_2)$ corresponde a fugacidade, do gás na superfície em (μatm), sendo possível a sua substituição pela pressão parcial (ρCO_2), uma vez que praticamente não há diferença entre as duas, sendo similares quando a solução é diluída infinitamente.

As constantes K_1 e K_2 (equações 11 e 12) são as constantes de dissociação do ácido carbônico e bicarbonato, utilizadas na pesquisa oceanográfica para gerar as constantes estequiométricas do sistema carbonato em função da temperatura, salinidade e pressão.

3.2 Parâmetros analíticos do sistema carbonato

Analiticamente, a determinação direta das concentrações individuais das espécies do sistema carbonato em solução não é viável, no entanto, a obtenção da descrição completa do sistema carbonato na água do mar é possível através da medição de dois (02), dos quatro (04) parâmetros mensuráveis: pH, alcalinidade total (AT), CO_2 total (TCO_2) e pressão parcial de CO_2 (ρCO_2), além dos parâmetros auxiliares, salinidade e temperatura: (DICKSON, 2007; RAMOS E SILVA et al., 2017c).

3.2.1 Salinidade e temperatura

A necessidade de medição da salinidade e temperatura das amostras em estudo decorre do fato de que os valores das constantes de equilíbrio utilizadas para o cálculo da especiação do sistema carbonato marinho variam em função dessas variáveis e os outros parâmetros analíticos dependem desses valores.

3.2.2 Pressão parcial CO₂ (pCO₂)

A pressão parcial do CO₂, (pCO₂) gasoso em uma amostra de água do mar, em equilíbrio atmosférico, à uma dada temperatura, é medida pelo grau de saturação do CO₂ gasoso na amostra. Sendo a relação entre a concentração do CO₂ em solução e a sua pressão parcial dada pela lei de Henry. (RIEBESSELL, Ulf et al. 2011, RAMOS E SILVA, 2011).

$$p(\text{CO}_2) = [\text{CO}_2] / K_H \quad (14)$$

Onde:

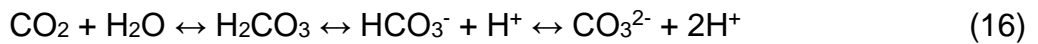
$p(\text{CO}_2)$ = pressão parcial do CO₂; K_H = constante de Henry (função da Temperatura e Salinidade), [...] = concentração do gás na forma aquosa

Logo, a concentração do CO₂ em solução no equilíbrio é dada pela seguinte formulação:

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 \cdot p\text{CO}_2 \quad (15)$$

Onde: $[\text{CO}_2^*]$ corresponde a mistura de CO_{2(aq)} e ácido carbônico (H₂CO₃) (reações 1 e 2), (K_0) é o coeficiente de solubilidade inversamente proporcional a temperatura e salinidade, e $p\text{CO}_2$ é a pressão parcial de CO₂.

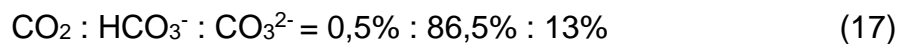
Existem diversos métodos descritos na literatura para a determinação da concentração de CO₂ gasoso na superfície marinha, como o Headspace Direto (DHS; KLING et al. 1991, COLE et al. 1994, HOPE et al. 1995, 2001, ABERG & WALLIN 2014) e o Headspace acidificado indireto (AHS; STANTON, 1973, NILSSON et al, 2008, WALLIN et al, 2010, ABERG & WALLIN, 2014). No método direto a amostra coletada é inserida em um sistema fechado livre de CO₂ e por agitação induz-se o equilíbrio entre as fases gasosa (headspace) e aquosa do sistema. O CO₂ contido da fase gasosa do sistema é analisado por cromatografia gasosa e obtido então a concentração total de carbono inorgânico (DIC) na amostra. Com este dado e os valores de pH e temperatura *in situ*, calcula-se a pressão parcial de CO₂ (pCO₂) da amostra coletada em campo. O método AHS indireto, segue os mesmos passos do anterior, com a diferença que a amostra é acidificada até pH < 2 para a conversão do carbono inorgânico total dissolvido (DIC) presente na amostra em CO₂, demonstrado na equação simplificada (WETZEL, 2001)



A concentração do CO₂ formado é determinada por cromatografia gasosa (CG) e o DIC é posteriormente recalculado em função do pH ácido, e do fracionamento entre a fase aquosa e gasosa em função da constante de Henry.

3.2.3 Carbono inorgânico dissolvido (DIC)

Com a introdução do CO₂ na superfície marinha o equilíbrio do sistema carbonato é alterado e com ele as proporções relativas das espécies químicas que compõem o sistema. A soma das espécies químicas decorrentes das sucessivas reações de dissociação representadas pelas (reações 6, 7, 8): CO_{2(aq)} + HCO₃⁻ + CO₃²⁻, é denominada de DIC (Carbono inorgânico dissolvido), TCO₂ (CO₂ total), CT (carbono total) ou ΣCO₂, e estão distribuídas quantitativamente nas seguintes proporções nos oceanos:



Essas proporções podem variar em função de fatores como: CO₂ antrópico, formação ou dissolução de CaCO₃ e atividade fotossintética (LIBES, 2011; ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001).

O pH dos oceanos, historicamente na faixa de (8,2), também está diretamente relacionado a distribuição na concentração das espécies químicas do carbono inorgânico, descrita na Figura 1.

A entrada de CO₂ atmosférico na superfície marinha segue o princípio de “Le Chatelier”, deslocando a reação no sentido da formação de bicarbonato (HCO₃) e (H⁺), induzindo a formação de CaCO₃. Este processo também ocorre naturalmente na respiração aeróbica, mas é intensificado pela atividade humana (KEYPLAS & LANGDON, 2000; RAMOS E SILVA, 2011 e TAKAHASHI, 2004). Com a formação do CaCO₃, há o aumento do estado de saturação tornando a sua precipitação termodinamicamente possível.

Na prática, a precipitação retira íons carbonato (CO₃²⁻) do ambiente marinho, desloca reação no sentido da compensação (reação 18), aumentando a concentração de CO₂* e a pressão parcial de CO₂ (pCO₂) e conseqüentemente a possibilidade de emissão para atmosfera. A dissolução do CaCO₃, por sua vez,

aumenta a concentração de (CO_3^{2-}) no meio, diminuindo a concentração de CO_2^* e a $p\text{CO}_2$. Em outras palavras, os processos de formação e ou dissolução do CaCO_3 , alteram significativamente a concentração do DIC no ambiente aquático (RIDGWELL & ZEEBE, 2005).

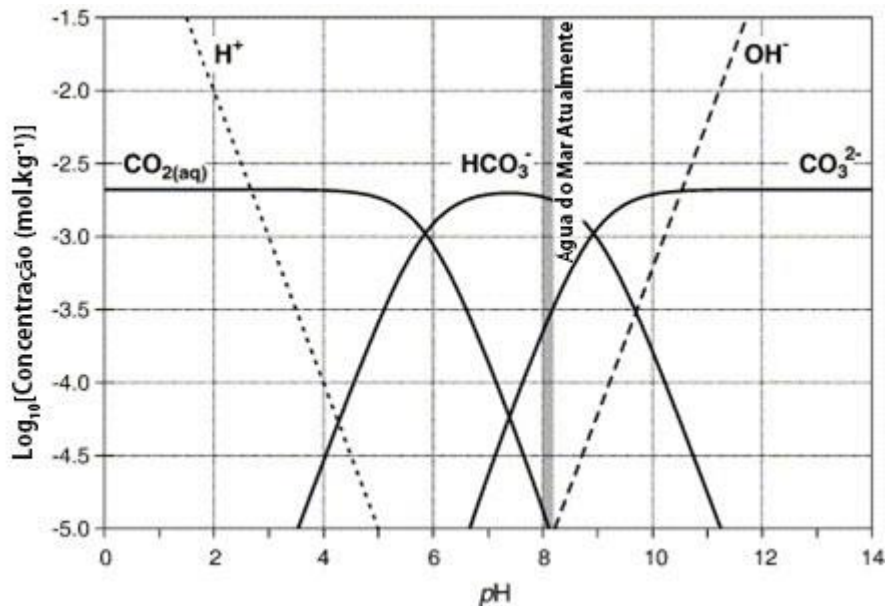
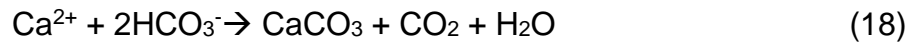
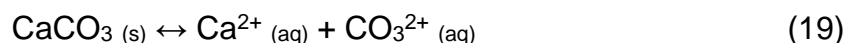


FIGURA 1 - Concentrações das espécies de carbonato dissolvidos em função do pH: Dióxido de carbono dissolvido ($\text{CO}_2(\text{aq})$), bicarbonato (HCO_3^-), íon carbonato (CO_3^{2-}), íon Hidrogênio (H^+) e Hidroxila (OH^-). (RIDGWELL & ZEEBE, 2005)

3.2.4 Saturação do carbonato de cálcio

A aragonita e a calcita são as duas principais formas minerais do carbonato de cálcio (CaCO_3) existentes na água do mar. Ocorrem naturalmente com diferentes estruturas cristalinas e diferentes solubilidades, sendo que a aragonita é 1,5 vezes mais solúvel do que a calcita a 25°C. (RIEBESELL et al, 2010).

O equilíbrio da dissolução da calcita e da aragonita pode ser escrito como:



O estado de saturação (Ω) é obtido relacionando o produto iônico do carbonato de cálcio com a constante de solubilidade (K_{sp}), em função da temperatura, salinidade e pressão:

$$(\Omega) = [\text{Ca}] [\text{CO}_3] / K_{\text{sp}} \quad (20)$$

O estado de saturação (Ω), permite avaliar a formação e/ou dissolução deste mineral e é dado pela seguinte equação:

$$\Omega = \text{PAI}/K_{\text{ps}}^* \quad (21)$$

Onde, PAI é definido como o produto da atividade iônica:

$$\text{PAI} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] \quad (22)$$

O produto de solubilidade (K_{ps}^*), é definido como o produto da concentração do íon cálcio pelo íon carbonato no equilíbrio.

$$K_{\text{sp}}^* = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (23)$$

Onde, $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{CO}_3^{2-}]$ são as concentrações de cálcio e carbonato na água do mar.

A concentração do íon cálcio $[\text{Ca}^{2+}]$ em mol/kg-H₂O é dada pela equação, em função da salinidade (S):

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} (\text{água do mar}) = 2,934 \times 10^{-4} \text{S} \quad (24)$$

Assim, se $\Omega > 1$, o carbonato de cálcio está supersaturado e a precipitação do mineral é termodinamicamente possível. Se, por outro lado, $\Omega < 1$ o mineral está subsaturado e a dissolução do mineral é termodinamicamente possível. E se $\Omega = 1$, o mineral estará em equilíbrio (RAMOS e SILVA, 2011; RIDGWELL & ZEEBE, 2005).

3.2.5 pH

O pH (potencial hidrogeniônico) é um parâmetro oceanográfico valioso para as pesquisas oceanográficas pois reflete o estado termodinâmico de todos sistemas ácido/base presentes na água do mar, como o sistema do dióxido de carbono. Quando medido com a devida exatidão, é uma ferramenta fundamental no entendimento dos processos químicos relacionados a especiação do sistema carbonato e biológicos envolvendo produção e respiração que ocorrem no oceano (DICKSON, 1993).

Segundo a definição clássica proposta por (SORENSEN, 1909), o “pH é o logaritmo decimal do inverso da concentração do íon hidrogênio”.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (25)$$

Neste caso os meios, ácido ($[\text{H}^+] > 10^{-7}$), básico ($[\text{H}^+] < 10^{-7}$) ou neutro ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$), são classificados em função da concentração de íons hidrogênio $[\text{H}^+]$ em uma solução.

O nível de precisão requerido de valores de pH em ambientes aquáticos varia de acordo a finalidade do dado a ser produzido. No caso dos estudos que envolvam a caracterização do sistema carbonato marinho, são necessários resultados com exatidão de $\pm 0,01$ unidades de pH. Esse nível de exatidão pode ser obtido com a escolha de uma escala de pH apropriada para água do mar. Existem três escalas definidas a partir da solução-tampão Tris-(hidroximetil) aminometano (Tris), com força iônica semelhante a água do mar. Uma solução-tampão é uma solução que sofre pequenas variações de pH quando adicionados íons H^+ ou OH^- , por ser constituída de um ácido e sua base conjugada em concentrações semelhantes. As escalas de pH disponíveis para água do mar são, por exemplo: a escala total (pH_T) e a escala livre (pH_F). Essas escalas são recomendadas por serem termodinamicamente melhor definidas, eliminarem a interferência do potencial de junção líquida do eletrodo e permitirem a definição da concentração do íon hidrogênio. Outras vantagens são, a possibilidade do preparo do tampão TRIS em laboratório e o uso de um único tampão para cobrir uma faixa da salinidade entre 5 e 40 psu (MILLERO, 1986).

A escala pH_T baseada na concentração total de prótons é definida como:

$$\text{pH}_T = -\log [\text{H}^+]_T \quad (26)$$

Onde: $[\text{H}^+]_T$ é dado por

$$[\text{H}^+]_T = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] \quad (27)$$

A escala do pH_F , baseada na concentração de prótons livres é definida como:

$$pH_F = -\log [H^+]_F \quad (28)$$

O pH (livre ou total) é função linear da concentração do tampão (m_{TRIS}) a uma dada salinidade, (RAMOS E SILVA, 2011).

$$pH = pk^* + am_{TRIS} \quad (29)$$

Operacionalmente, o pH pode ser definido pela equação (IUPAC, 1979):

$$pH(x) = pH(s) + \frac{(E_s - E_x)}{\frac{RT \ln 10}{F}} \quad (30)$$

Onde:

x = amostra, s = tampão; R = constante dos gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T = temperatura em Kelvin, F = constante de Faraday ($96,494 \text{ coulombs mol}^{-1}$).

A 25°C a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$pH(x) = pH(s) + \frac{E_s - E_x}{0,05916} \quad (31)$$

Onde: pH(x) corresponde ao pH da amostra, pH(s) corresponde ao pH da solução tampão, E_s corresponde ao potencial do padrão e E_x ao potencial da amostra.

Pelas equações operacionais definidas anteriormente, fica demonstrada a importância da temperatura na obtenção de dados fidedignos das concentrações do íon hidrogênio.

Um tipo de erro comum nas medições de pH é a diferença do potencial de junção (E_j), ocasionado pela diferença da composição e da força iônica entre a solução da amostra e a solução de preenchimento do eletrodo de referência externa. Esse tipo de erro interfere na exatidão das medidas potenciométricas diretas e pode ser corrigido utilizando uma solução de preenchimento com força iônica similar à da amostra.

3.2.6 Alcalinidade total (AT)

A alcalinidade total (AT), segundo (DICKSON, 1981), corresponde ao excesso de aceptores de prótons sobre os doadores de prótons. Aos aceptores correspondem às bases formadas a partir de ácidos fracos com uma constante de dissociação $K \leq 10^{-4,5}$ a 25°C e força iônica zero, os doadores correspondem aos ácidos com constante de dissociação $K > 10^{-4,5}$. Em outras palavras, a alcalinidade total (AT) é

a quantidade de íons hidrogênio em mmol/L, necessária para neutralizar as bases fracas presentes em 1L de água do mar.

O valor da alcalinidade total é dado por:

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2 [\text{PO}_4^{3-}] \dots \quad (32)$$

Para água do mar as concentrações das bases HCO_3^- , CO_3^{2-} e $\text{B}(\text{OH})_4^-$ são as mais importantes, contribuindo com os seguintes percentuais: 89,8%, 6,7% e 2,9%, respectivamente. Por isso é comum utilizar a expressão da alcalinidade carbonática (AC), que considera apenas os íons HCO_3^- , CO_3^{2-} , por serem os mais representativos, através da equação abaixo (MILLERO, 1979; RAMOS e SILVA, 2011):

$$AC = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (33)$$

A AT não é afetada pela mistura de diferentes massas de água, nem pelas mudanças de temperatura e pressão, por obedecer a relação da mistura linear (WOLF-GLADROW et al., 2007). Entretanto, é fortemente relacionada à salinidade devido à diferença de carga entre os cátions e os ânions conservativos que variam com a salinidade. Desta forma, a AT é afetada pela evaporação, precipitação e entrada de água doce para o sistema marinho (RAMOS E SILVA, 2011).

Por outro lado, a água do mar contém uma grande variedade de íons considerados conservativos pois são derivados de ácidos ou bases totalmente dissociadas (WOLF-GLADROW et al., 2007). Considerando o princípio da eletroneutralidade, o resultado do balanço de cargas desses íons, necessariamente deve ser igual a zero. Esses íons são considerados conservativos por não sofrerem alterações devido às variações de pH, temperatura e pressão nos oceanos. Além disso, não sofrem alterações por conta das trocas gasosas do CO_2 entre a água do mar e a atmosfera, ou devido à atividade fotossintética e atividade respiratória, uma vez que as cargas dos íons conservativos não são alteradas.

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + \dots + 2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - [\text{OH}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - \dots = 0 \quad (34)$$

Dessa forma, se forem retiradas as cargas relativas aos principais íons que contribuem com a AT ($[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-]$) com cerca de 99,4% do balanço de cargas, haverá um excesso de cargas positivas (604,8 mmol/kg) em relação às cargas negativas (601,9 mmol/kg), esse excesso de cargas positivas (2,9 mmol/kg) é compensado pelos ânions que compõem a AT. Contrariamente ao DIC e a AT, as concentrações das espécies individuais do sistema carbonato, CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , mudam com a temperatura e pressão devido à variação das constantes de equilíbrio com mudanças na temperatura e na pressão atmosférica. Ou seja, mesmo que a temperatura, pressão e salinidade de duas parcelas de água sejam iguais, as concentrações de CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , não obedecem a uma relação linear da mistura se suas concentrações nas parcelas iniciais de água forem diferentes (WOLF-GLADROW et al., 2007).

Analogamente, o DIC é também um parâmetro conservativo porque os átomos de carbono que o compõem, permanecem como DIC na mistura independente das mudanças na temperatura e pressão. O mesmo se aplica ao fosfato total e outros sistemas ácido-base como amônia e sulfato total.

As espécies químicas DIC e AT discutidas anteriormente, são representativas para superfícies de oceanos abertos. Em áreas costeiras, com significativa contribuição de nutrientes, deve ser avaliada a contribuição de outros sistemas ácido base no cálculo da alcalinidade total (AT), tais como: fosfatos, silicatos, amônia e ácidos e bases orgânicas. A contribuição potencial de ácidos orgânicos pode ocorrer especialmente em sistemas aquáticos fechados com significativa atividade biológica (MARTÍN HERNANDES-AYON et al., 2007; KIM & LEE, 2009). Em amostras com altas concentrações de nutrientes ou de material orgânico dissolvido a exatidão da AT tende a ser comprometida. O guia de boas práticas em medições de CO_2 no oceano (DICKSON et al., 2007), recomenda, para águas naturais, a observância das limitações da AT na escolha dos pares de parâmetros utilizados na especificação do sistema carbonato.

A alcalinidade total pode ser determinada diretamente pela titulação de uma amostra da água do mar com o ácido clorídrico (HCl) onde o ponto estequiométrico da titulação é calculado pela função de Gran (GOMES-PARRA & FORJA, 1994; VAN DER BERG & ROGERS, 1987).

3.2.7 Incerteza dos parâmetros no sistema carbonato

Uma medição é a determinação do valor de um mensurando, ou seja, o valor de uma determinada grandeza específica a ser medida, o que implica na especificação do que será medido e seu método. O resultado desta medição é uma aproximação ou estimativa do valor, acompanhado da declaração de sua incerteza de acordo com a exatidão requerida (GUM, 2008).

A expressão da incerteza de uma dada grandeza física é a indicação quantitativa da qualidade de um dado e que permite sua comparação com outros resultados. No conceito de incerteza está implícita a ideia de que, mesmo que todos os componentes dos erros de uma medição tenham sido presumidos, avaliados e corrigidos, ainda assim permanecerá uma incerteza, ou uma faixa de probabilidade na qual o resultado declarado se situa.

Assim, a definição formal do termo “incerteza de medição” recomendada pelo “Vocabulário Internacional de termos Fundamentais e Gerais de metrologia (VIM), é a seguinte:

“A incerteza de medição é um parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando.” (GUM, 2008)

Quando um resultado de uma medição é obtido de forma indireta, como é o caso de resultados analíticos, presume-se que no processo estão embutidas diversas fontes de erros, denominados componentes de incerteza ou grandezas de entrada (EURACHEM/CITAC, 2002). Nesse caso a avaliação da incerteza do resultado da medição é feita através de um modelo matemático de medição com base na lei da propagação da incerteza, onde se assume que uma medição pode ser modelada matematicamente até o grau imposto pela exatidão requerida na medição.

3.2.7.1 Etapas do cálculo de incertezas

- Identificação das etapas do processo que envolvam incerteza de medições;
- Estimativa do valor da incerteza associada a cada medição, com base em certificados de calibração, materiais de referência e validações;

- Padronização de cada incerteza associada para o nível de confiança de 68%; que equivale a ± 1 desvio padrão dividido pela raiz do n° de réplicas (n), considerando uma distribuição normal.
- Identificação da distribuição das probabilidades de cada valor das incertezas, definindo, com isso os divisores para obter a probabilidade de abrangência padrão de 68%; sendo probabilidade de abrangência (PA), a garantia em percentual do valor medido na faixa de incerteza estimada para cada variável;
- Cálculo dos coeficientes de sensibilidade (Ci) para cada componente de entrada da incerteza, com base na equação de resultado do método. Sendo, estes, fundamentais na mensuração da contribuição de cada etapa do processo (componentes de entrada) na incerteza final
- Cálculo das derivadas parciais de cada variável da equação, que pode ser obtida pelo método geométrico, utilizando a planilha eletrônica (Souza, 2004)
- Cálculo da incerteza combinada: combinação da incerteza de cada componente de entrada, obtido por meio da soma quadrática de cada valor individual

$$u_c = \sqrt{(u1)^2 + (u2)^2 + (u3)^2 \dots} \quad (35)$$

Onde

u_c = incerteza combinada

u = incerteza padronizada de cada componente de entrada

- Cálculo da incerteza expandida; que é a incerteza combinada multiplicada pelo fator de expansão (K) para o nível da confiança (PA = 95,45%), em outras palavras, é a transformação da probabilidade de abrangência de 68% para 95,45%. O fator K é obtido da tabela T-Student, que corresponde ao grau de liberdade efetivo (Veff) da incerteza combinada obtida
- Cálculo do Veff, ou grau de liberdade efetivo: que é uma forma de conjugar os diferentes graus de liberdade individuais de cada componente da incerteza. O grau de liberdade efetivo é calculado com base a equação de Welch-Stterwaite

$$V_{eff} = \frac{u_c^4}{\frac{u_1^4}{v_1} + \frac{u_2^4}{v_2} + \frac{u_3^4}{v_3} \dots} \quad (36)$$

Onde:

u_c^4 = corresponde à incerteza combinada elevada a 4° potencia

u_1^4 = corresponde a cada incerteza individual elevada a 4° potencia

v_1 = corresponde ao grau de liberdade efetivo de cada incerteza individual

3.2.7.2 Cálculo da incerteza para a Alcalinidade Total (AT), método Van Der Berg & Rogers, 1987 (RAMOS e SILVA, 2011)

o Cálculo da alcalinidade Total

Com base na equação (37) de cálculo do resultado de alcalinidade total, foram identificadas as principais componentes de entrada de incerteza, conforme (apêndice A). Observou-se que as componentes de incerteza que mais contribuíram para o valor da incerteza final foram: Incerteza do tipo A, relacionada a repetibilidade do método, com contribuição de 41,8% e a componente relacionada ao cálculo do V_e , com contribuição de 48,7%. Ou seja, as outras componentes de incerteza, relacionadas a medição do volume das amostras contribuíram com apenas aproximadamente 10% para o valor final da incerteza.

O valor calculado para a estimativa da incerteza associada ao resultado final da análise da alcalinidade total foi igual a 20 $\mu\text{mol/L}$, o que corresponde a aproximadamente a 1% do valor dos resultados de alcalinidade total nas amostras analisadas cuja média é igual a 2200 $\mu\text{mol/L}$.

$$AT = \frac{V_e \cdot CA \cdot 1000}{V_0} \quad (37)$$

Onde:

AT = Alcalinidade total em milimol/L

V_e = volume teórico correspondente ao $F=0$, obtido pela função de Gran

CA = concentração do ácido titulante (mol/L)

V_0 = volume de amostra (L)

o Cálculo do V_e

O V_e , corresponde ao volume final teórico (L) de solução de HCL necessário para neutralizar todas as bases fracas da amostra;

Com base na equação (38), do cálculo do V_e , foram identificadas as principais componentes de incerteza conforme (apêndice B). Observou-se que a componente que mais contribuiu para a incerteza final foi a componente relacionada ao cálculo de F_1 , com cerca de 70%.

$$V_e = V_1 - F_1.S \quad (38)$$

Onde:

V1 = primeiro volume de HCL adicionado

F1 = leitura do potencial em mV após adição do primeiro volume de HCL

- Cálculo do coeficiente angular (S)

O coeficiente angular corresponde a inclinação da reta....

Com base na equação (39), do cálculo do V_e , foram identificadas as principais componentes de incerteza conforme (apêndice C). observou-se que a componente que as componentes que mais contribuíram para a incerteza final foram as componentes relacionadas a adição dos volumes V1 e V2, com contribuição de 39,7% cada

$$S = \frac{V_2 - V_1}{F_2 - F_1} \quad (39)$$

Onde:

V2 = segundo volume de HCL adicionado

F2 = leitura do potencial em mV após adição do segundo volume

- Cálculo de F1

$$F_1 = \frac{(V_0 + V_1) \cdot [H^+]}{[HCL]} \quad (40)$$

Onde

V0 = volume da amostra (L)

V1 = 1° volume da HCL adicionado

[H⁺] = concentração de H⁺ após adição de V1 (mol/L)

[HCL] = concentração molar do titulante

- Cálculo do [H⁺]

Considerando a definição de pH

$$pH = -\log[H^+], \text{ logo: } [H^+] = 10^{-pH} \quad (41)$$

Considerando a equação de Nerst ($E = E^0 + KpH$)

Temos: (42)

$$pH = \frac{(E - E^0)}{K}$$

Onde:

K = constante de Nerst (coeficiente linear)

E = leitura do potencial em milivolts após a adição de V_1

E^0 = coeficiente linear, potencial em milivolts obtido no teste de desempenho do eletrodo utilizado na titulação utilizando NaCl 0,7m a 25°C

4. MATERIAIS DE MÉTODOS

4.1. Área de estudo

A Baía de Guanabara é uma baía costeira tropical eutrofizada, de 384 km² de superfície, localizada na costa sudeste do Brasil entre as latitudes 22°41' - 22°58'S e longitude 43°02' - 43°18'W. Possui uma linha de costa com 131 Km e volume médio de 1,87x10⁹ m³. Mede 28 Km de largura (leste – oeste), e 30 Km de comprimento (norte – sul) e 1,6 Km na entrada da baía (AMADOR, 1980).

A eutrofização constatada é decorrente da forte influência antrópica dos municípios da bacia hidrográfica da baía com população de 11,7 milhões de habitantes (IBGE, 2017), onde cerca de 33,7% do total de efluente lançado na baía é tratado (BRASIL, 2016)¹. Apesar disso, ao longo do canal central, onde há a influência da descarga de maré, constata-se que a qualidade da água do estuário é relativamente boa comparada às áreas de baixa circulação e profundidade.

Ao longo da bacia de drenagem existem cerca de 12.000 empreendimentos industriais e urbanos que intensificam a pressão sobre a infraestrutura urbana e o sistema estuarino, sendo os mais impactantes: uma refinaria de petróleo (Duque de Caxias), duas bases navais, dois aeroportos (Galeão e Santos Dumont), a zona portuária do Rio de Janeiro revitalizada e o complexo petroquímico COMPERJ, em construção na sub-bacia do rio Macacu, localizada na porção nordeste da bacia de drenagem. O interior da baía é a área mais impactada, em especial o setor Noroeste, devido as baixas profundidades (<5m), baixa circulação e maior aporte de sedimentos fluviais com contaminação de efluentes industriais e domésticos (RIBEIRO et al, 2002). Em contrapartida, no setor Nordeste a floresta de manguezais de 90 Km² e a área de proteção ambiental de Guapimirim de 43 Km² de extensão funcionam como um filtro biológico auxiliando na mitigação dos impactos ambientais. (PARANHOS et al, 1998)

Devido a formação originada a partir de eventos tectônicos, a baía apresenta forte controle estrutural geomorfológico e significativa modificação por processos

¹ Levantamento realizado pelo autor com base nos dados do SNIS (Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, ano 2016) para os municípios que compõem a bacia hidrográfica da Baía de Guanabara. Para efeito de cálculo foram considerados o volume de água consumida (bi.m³/ano), e o volume de esgoto tratado (bi.m³/ano), 1,2 e 0,4, respectivamente. Considerou-se que 100% do volume consumido é convertido em esgoto doméstico, não contabilizando o volume pluviométrico.

sedimentares recentes (KJERFVE, 1994). Em decorrência disso, apresenta uma complexa batimetria e um canal subaquático principal relativamente plano de 400 m de largura e profundidade média de 20 m, que se estende da entrada da baía até a linha entre o aeroporto Santos Dumont - Forte Gragoatá onde se localiza o maior ponto de estrangulamento da baía, com maiores profundidades e maiores correntes. A partir do alinhamento da ponte Presidente Costa e Silva, a profundidade do canal diminui rapidamente em direção ao interior da baía, finalizando com profundidade média de 5,7m (KJERFVE et al., 1997).

A baixa profundidade do interior da baía deve-se principalmente a alta taxa de sedimentação decorrente do transporte fluvial e da atividade antrópica na bacia de drenagem de cerca de 4.080 Km², composta de 32 sub-bacias, onde apenas seis rios são responsáveis por 85% dos 100±59 m³/s da média anual de descarga de água doce lançada na baía. A baixa descarga fluvial comparada com o volume total da Baía que participa da circulação gravitacional resulta em forte predominância de condições salinas nas águas, onde o tempo de renovação de 50% do volume é da ordem de 11,4 dias com tendência de aumento em direção ao interior.

Em relação a maré, a baía é governada pelo regime de micromaré com uma variação média de 0,7 m (KJERFVE et al., 1997). A salinidade encontrada na baía varia entre 20-34 psu (RIBEIRO, 2002), as águas de fundo são mais salinas e também mais frias do que as águas de superfície, resultado da fraca estratificação horizontal e vertical. No interior, observa-se uma maior estratificação nas proximidades das áreas de descarte fluvial e em áreas de baixa profundidade.

A baía apresenta clima subtropical úmido com verão quente e úmido e inverno seco e frio com forte influência marinha. A temperatura média anual é de 23,7°C e umidade relativa 78% ao nível do mar. A precipitação varia entre 2500 mm na parte mais alta da bacia de drenagem e 1500 mm no nível do mar, com chuvas prevalecendo entre os meses de dezembro e abril.

A área costeira objeto do estudo, recebe descarga de resíduos pontuais e difusos da bacia de drenagem da principal zona urbanizada de Niterói, abrangendo a zona central e portuária, a região do forte de Gragoatá e praia de boa viagem e as regiões das praias de Icaraí, São Francisco e Charitas na enseada de Jurujuba.

Como descarga de resíduos pontuais tem-se, por exemplo, o lançamento de esgotos pelo emissário de Icaraí entre os pontos 4 e 5 do transecto. (Fig. 2)

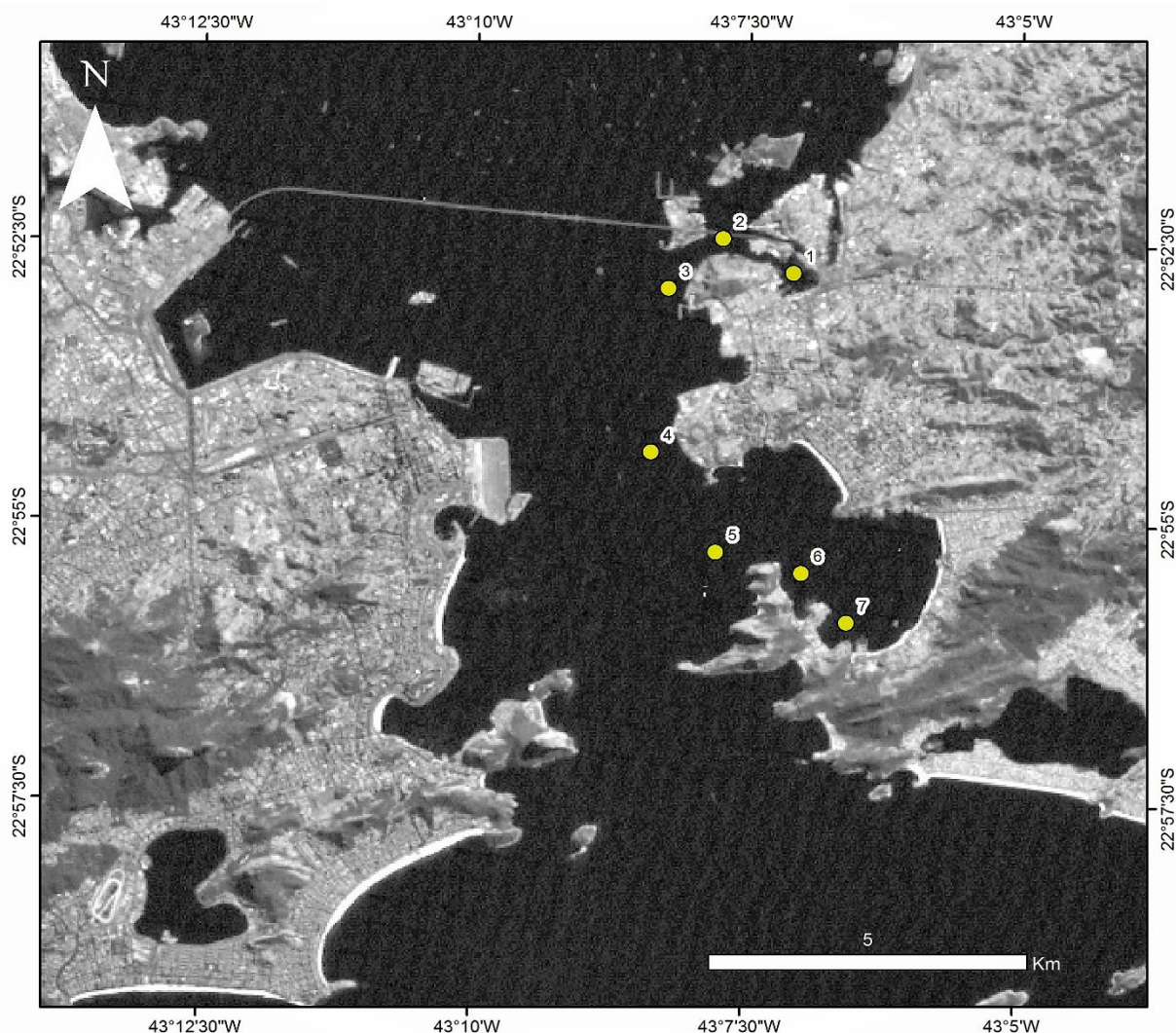


FIGURA 2 – Entrada da Baía de Guanabara com a localização do transecto e pontos de amostragem

4.2. Protocolo de coleta

4.2.1. Experimento do pH

Um modelo para correção do pH para a temperatura *in situ* na Baía de Guanabara, foi desenvolvido com base em medições em laboratório utilizando solução tampão Tris e amostras de água da Baía de Guanabara. As amostras foram coletadas entre os dias 27/11/2017 e 05/12/2017. Foram coletadas 5 amostras na praia de Boa Viagem (BV1, BV2, BV3, BV4, BV5), 2 amostras na ilha do fundão (IF1 e IF2), e 1 no clube naval de Charitas (CN), (Figura 3 e Tabela 1). O experimento

consistiu na medição do pH, em laboratório, das soluções e amostras citadas nas temperaturas: 10, 15, 20, 22,5, 30, 35 e 40°C, com auxílio de banho termostatizado microprocessado e célula termoestática (Fotos 1, 2 e 3). Nas medições foram utilizados um potenciômetro Metrohm acoplado a um eletrodo Metrohm iconect, calibrado e com desempenho de 100%, verificado conforme metodologia descrita no item 5.2. Os valores de pH obtidos para cada temperatura, na solução tampão e nas amostras, foram plotados em um gráfico e por regressão linear obtida a curva ($y = -0,0116x + 8,1830$) a partir da qual foram calculados os fatores de correção médios (Tabela 2). Estes fatores foram utilizados na correção do pH das amostras coletadas durante o transecto na Baía de Guanabara, para a temperatura in situ.



FIGURA 3 – Pontos de coleta das amostras do experimento do pH na Baía de Guanabara. Praia de Boa Viagem: BV1, BV2, BV3, BV4, BV5; Clube Naval: CN; Ilha do fundão: IF1; IF2

Tabela 1. – Experimento do pH na Baía de Guanabara

| Data | Amostras | Latitude* | Longitude | Chuva | Salinidade (psu) | Observações |
|-------------|-----------------|------------------|------------------|--------------|-----------------------------|---|
| 27/11/2017 | BV1 | -22908692 | -43130700 | N | 32,22 | |
| 29/11/2017 | BV2 | -22908692 | -43130700 | N | 32,95 | |
| 05/12/2017 | IF1 | -22844524 | -43231317 | N | 31,02 | Coleta atrás do prédio da Faculdade de Ed. Física. Existência de lixo na margem |
| 11/01/2018 | IF2 | -22860769 | -43236067 | N | 4,15 | Coleta no canal da Baía entre o Instituto CCMN/UFRJ e a Comunidade V. Pinheiro |
| 15/01/2018 | BV3 | -22908692 | -43130700 | N | 24,57 | |
| 21/03/2018 | BV4 | -22908692 | -43130700 | N | 31,04 | |
| 22/03/2018 | BV5 | -22908692 | -43130700 | S | 8,44 | Coleta sob chuva, com forte correnteza de lixiviado para dentro da baía |
| 23/03/2018 | CN | -22934917 | -43106190 | N | 30,43 | |

(*) Coordenadas em graus decimais; BV = praia de boa viagem; IF = Ilha do fundão; CN = Clube Naval (Charitas)



FOTO 1: Conjunto Titulador automático Titrand – Metrohm, software Tiamo 2.0, condutivímetro 856 e banho termostatizado microprocessado.



FOTO 2: Banho termostático micro processado

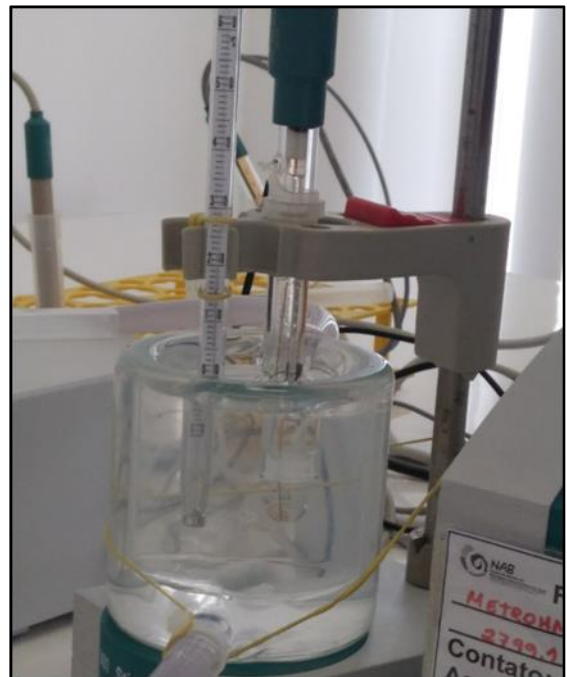


FOTO 3: Célula termostática, eletrodo de pH e termômetro. Acoplados ao banho termostático e ao Titrand

Tabela 2. Fatores de correção do pH para temperatura *in situ* na Baía de Guanabara

| Temperaturas (°C) | Fator |
|----------------------|-------------|
| 10 | 1,018117064 |
| 15 | 1,013988603 |
| 20 | 1,009221574 |
| 22,5 | 1,007639535 |
| 30 | 0,986445019 |
| 35 | 0,982205744 |
| 40 | 0,975213455 |

4.2.2. Transecto na Baía de Guanabara

Para o presente estudo foi realizado um transecto no lado oeste da entrada da baía num trecho de cerca de 10 km, da enseada da Ponta de Areia até a enseada de Jurujuba (Fig.2).

Durante o transecto, realizado em 7 de setembro de 2017 foram coletadas amostras em maré de sizígia e em estufa de baixa. Foram definidas sete estações de coleta de amostras, distribuídas ao longo do transecto, iniciando na enseada da ponta de areia, próximo a cabeceira da ponte em Niterói e finalizando na enseada de Jurujuba também em Niterói (Tabela 3).

Em cada estação de coleta foram realizadas medições de pH e temperatura *in situ*. O pH foi medido em potenciômetro Orion Star acoplado ao eletrodo Orion 1, modelo 8102BNUWP, com desempenho previamente determinado em laboratório (Ramos e Silva, 2004). O equipamento foi calibrado com a solução padrão Tris de pH 8,05, preparada em laboratório (Ramos e Silva, 2011). As leituras do pH foram realizadas à 25°C com auxílio de banho termostatizado microprocessado e uma célula termostatizada. As temperaturas foram lidas com termômetro de coluna de mercúrio com escala de 1°C.

Tabela 3. Parâmetros do Transecto na Baía de Guanabara em 07/09/2017.

| Estação | Localização | Latitude | Longitude | Batimetria (m) | Hora | (°C) in situ | Sal (psu) | OD (mg/L) |
|---------|------------------|----------|-----------|----------------|-------|--------------|-----------|-----------|
| 1 | Ponta da Areia | -2252725 | -4307161 | 3,2 | 9:00 | 20 | 29,32 | 167 |
| 2 | Pedágio Ponte | -2252630 | -4308332 | 6,1 | 9:35 | 20 | 29,32 | 232 |
| 3 | Complexo Naval | -2253122 | -4308248 | 6,9 | 10:10 | 19 | 27,73 | 230 |
| 4 | Forte Gragoatá | -2254015 | -4308306 | 8,0 | 10:35 | 20 | 29,32 | 243 |
| 5 | Forte Santa Cruz | -2255672 | -4307879 | 10,0 | 11:15 | 19 | 27,73 | 199 |
| 6 | Jurujuba 1 | -2255454 | -4307036 | 4,9 | 11:55 | 20 | 29,32 | 314 |
| 7 | Jurujuba 2 | -2255720 | -4307010 | 3,9 | 12:20 | 20 | 29,32 | 243 |

Latitude e Longitude em graus decimais

As coletas das amostras foram realizadas em duplicata a 1 m de profundidade com auxílio de bomba de sucção. As amostras destinadas a AT foram filtradas em sistema de filtração Nalgene, com filtro GF/C de porosidade nominal de 0,45 µm acoplados à bomba de vácuo. Após a filtração as amostras foram transferidas para um frasco de DBO previamente preparado com HgCl₂. Feito isso, os frascos foram firmemente tampados e lacrados com graxa orgânica, homogeneizados, transportados sob refrigeração e ao abrigo da luz e analisados no mesmo dia.

As amostras destinadas ao OD transferidas para frascos de DBO de 300 mL (Kimble), previamente calibrados, evitando a formação de bolhas. O oxigênio dissolvido contido nas amostras foi fixado no ato da coleta, de acordo com o método Winkler (GRASSHOFF et al, 1983), e armazenadas sob refrigeração ao abrigo da luz.

Para determinação do DIC por cromatografia as amostras foram coletadas em frascos âmbar de 100 mL preparados com H₂PO₃ 10N, lacrados com tampa de borracha. A amostra foi filtrada diretamente para dentro do frasco com auxílio de um kit de filtração composto de filtro GF/F acoplado a uma seringa plástica de 60 mL e agulha. Os frascos foram previamente muflados a 450°C por 4h, para a eliminação de contaminação com carbono.

Para determinações de cálcio, boro e salinidade as amostras armazenadas em frasco de polietileno de 1L sob refrigeração.

4.3. Validação das metodologias

Um dos objetivos do estudo foi desenvolver e implantar metodologias de monitoramento do sistema carbonato visando fortalecer o campo da oceanografia química e contribuir com a produção de dados científicos confiáveis relativos ao sistema carbonato.

No primeiro momento as metodologias utilizadas no estudo foram adaptadas aos equipamentos do laboratório, testadas e validadas quanto a exatidão, e seus procedimentos operacionais padrão (POP's) documentados. Na validação e exatidão dos métodos, foram utilizados padrões de referência internacional, tais como: Dickson para água do mar (Universidade da Califórnia, San Diego, EUA) (Foto 4) e Água Normal IAPSO Standard Seawater (OSIL, Environmental Instruments and Systems, UK) (Foto 5). O titulador automático Titrand 907 da Metrohm foi utilizado para medir alcalinidade total (AT), pH, oxigênio dissolvido (OD) e cálcio. O Condutivímetro 856 da Metrohm e uma célula de condutividade Metrohm 5 anéis mod. 6.0915.100, foram usados para medir condutividade elétrica. O potenciômetro Thermo Scientific Orion Star foi utilizado para medir pH *"in situ"* e o desempenho dos eletrodos no laboratório. O espectrofotômetro UV- 1700 foi usado para realizar a assinatura da solução Tris. O espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, MP-AES Agilent 4200, foi usado para medir cálcio e boro. O analisador de carbono orgânico total TOC-L Shimadzu, foi usado na análise do carbono orgânico dissolvido total (COD). O cromatógrafo gasoso Agilent modelo 7890B foi usado na análise do carbono inorgânico dissolvido (DIC) . Na validação do cálcio e do boro foram utilizados padrões de concentração, 10.000 $\mu\text{mol/L}$, preparados em laboratório a partir de soluções estoque, diluídos em solução de NaCl 0,7m preparada com água ultrapura com resistividade $>18 \text{ m}\Omega/\text{cm}$.

As medições de pH foram feitas *"in situ"*, com um potenciômetro Orion Star, calibrado com solução Tris padrão preparada em laboratório, com saturação de CO_2 e assinatura em espectrofotômetro pelo método do m-cresol (Clayton & Byrne, 1993) (Tabela 4). Os eletrodos utilizados na medição do pH tiveram seus desempenhos verificados pela adição de HCl 0,200M em 100 mL de NaCl 0,7m, à 25°C cujo potencial obtido foi utilizado para o cálculo da constante de Nerst (k) na equação ($E = E^\circ + k\text{pH}$) (RAMOS E SILVA et al., 2002) (Tabela 5) e (Foto 6). A salinidade real da solução Tris preparada, foi verificada pelo programa AQM a partir da condutividade medida. Com

base nesses dados o pH foi calculado pelo programa AQM e comparado com o pH_T (escala total) obtido pela assinatura em espectrofotômetro com indicador m-cresol (Foto 7 e 8).

Tabela 4. Assinatura do pH da solução “TRIS” por espectrofotometria e pelo programa AQM.

| “TRIS” | SALINIDADE (<i>psu</i>) | VALIDAÇÃO DO VALOR DO pH | |
|--------|---------------------------|--------------------------|-------------------|
| | | AQM | Espectrofotômetro |
| 0,03m | 14,55 | 8,05 | 8,03 |

“TRIS” = Cloridrato de tris (hidroximetil) aminometano; *psu* = unidade de salinidade prática; AQM = Determinação da acidificação dos oceanos.

Tabela 5. Desempenho dos eletrodos usados na determinação do pH, nas amostras de água e nas titulações potenciométricas.

| ELETRODOS | E° (mV) | K _{Enc} (mV) | Eficiência Eletrodo (%) | Condição |
|-----------|---------|-----------------------|-------------------------|----------|
| ORION 1 | 407,54 | -58,34 | 98,6 | Aprovado |
| | 407,67 | | | |
| | 406,41 | | | |
| ORION 2 | 412,01 | -58,60 | 99,0 | Aprovado |
| | 411,15 | | | |
| | 412,94 | | | |
| METROHN | 373,14 | -59,17 | 100,0 | Aprovado |
| | 371,53 | | | |
| | 372,38 | | | |

ORION 1 e 2: Eletrodos para pH modelo 8102BNUWP; METROHN: Eletrodo para pH modelo 854 IConect. E° = potencial padrão do eletrodo, K_{Enc} = constante de Nernst encontrada, K° = constante de Nernst esperada.

A densidade da solução de HCl utilizado no desempenho dos eletrodos, necessária para transformar a concentração da solução Tris em mol/Kg, teve sua exatidão determinada pelo densímetro Anton Paar modelo DMA-35. Foram feitas medidas em 10 réplicas de amostras da solução de HCl 0,176 M e em 10 réplicas de amostra de água ultrapura (Milli-Q) (Tabela 6).

A precisão e a exatidão da AT foram calculadas a partir de dados obtidos pela titulação do padrão de referência Dickson para água do mar (Lote 134), utilizando o método descrito por Van der Berg & Rogers (1987) adaptado para o titulador automático Titrande da Metrohm. Foram tituladas 10 réplicas do padrão e obtido o percentual de recuperação de 99,13% (Tabela 7).

A precisão do método do oxigênio dissolvido (RAMOS E SILVA, 2014) foi determinada pela titulação de 12 amostras de água estuarina com tiosulfato de sódio 0,01M, utilizando titulador automático Metrohm e eletrodo de oxirredução da Metrohm mod. 6.0338.100. O coeficiente de variação obtido foi 1,27% (Tabela 8).

Tabela 6. Densidades determinadas (média, DP) em amostras de água ultrapura e de solução de HCl 0,179M. Valor esperado da H₂O Milli-q: 0,99704 g/cm³.

| AMOSTRAS | Densidade (g/cm ³ - 25°C) | X ± DP | ER (%) | CV (%) |
|-------------------------------|---|-------------------|--------|---------|
| <u>H₂O MILLI-Q</u> | | | | |
| 1 | 0,9970 | | | |
| 2 | 0,9967 | | | |
| 3 | 0,9971 | | | |
| 4 | 0,9971 | | | |
| 5 | 0,9965 | | | |
| 6 | 0,9970 | 0,9969 ± 0,00021 | 0,012 | 0,02104 |
| 7 | 0,9971 | | | |
| 8 | 0,9970 | | | |
| 9 | 0,9970 | | | |
| 10 | 0,9967 | | | |
| <u>HCl 0,179M</u> | | | | |
| 1 | 1,0006 | | | |
| 2 | 1,0006 | | | |
| 3 | 1,0006 | | | |
| 4 | 1,0006 | | | |
| 5 | 1,0006 | 1,00060 ± 0,00074 | | |
| 6 | 1,0005 | | | |
| 7 | 1,0007 | | | |
| 8 | 1,0007 | | | |
| 9 | 1,0005 | | | |
| 10 | 1,0006 | | | |

ER = Erro relativo. CV = Coeficiente de variação. DP = Desvio Padrão. X = média.

Tabela 7. Alcalinidade Total medida (média, DP) por titulação potenciométrica a partir do padrão de referência Dickson (Batch #134). AT_{ESP} = 2222,61 µmol/kg.

| Réplicas | AT _{ENC.} | X±DP | ER (%) |
|----------|--------------------|---------|--------|
| 1 | 2155 | | |
| 2 | 2191 | | |
| 3 | 2205 | | |
| 4 | 2202 | 2203,31 | |
| 5 | 2210 | ± | 0,87 |
| 6 | 2214 | 18,46 | |
| 7 | 2214 | | |
| 8 | 2213 | | |
| 9 | 2214 | | |
| 10 | 2214 | | |

AT_{ESP} = Alcalinidade Total esperada; AT_{ENC} = Alcalinidade Total encontrada; X= Média; DP = Desvio padrão; ER = Erro relativo.



FOTO 4: Padrão Dickson de referência internacional para alcalinidade total (AT)

A condutividade elétrica foi validada com padrão certificado IAPSO Standard Seawater, Lote P156, diluído em peso, utilizando água ultrapura com resistividade >18 m Ω /cm e balança analítica Shimadzu. Devido a limitação da faixa de trabalho da célula condutimétrica 5 anéis Metrohm (5 μ S/cm a 20mS/cm), os padrões foram preparados na faixa de salinidade entre 3, 5, 7, 9, 10 e 11 psu. As réplicas lidas no condutímetro foram convertidas em salinidade utilizando o programa AQM e a exatidão obtida foi de 99,88% (Tabela 9) e (Foto 5).

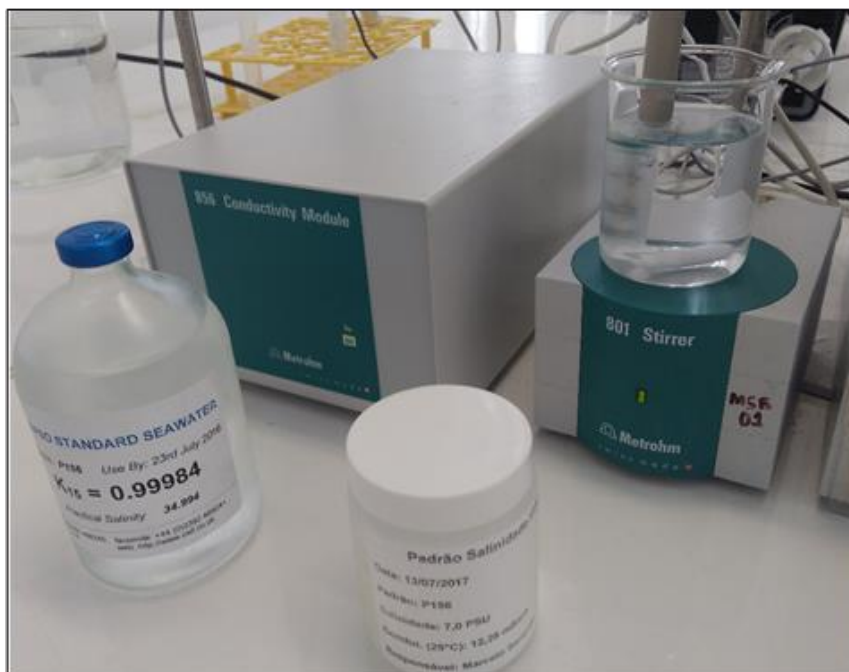


FOTO 5: Condutímetro 856, célula de condutividade e padrões de referência internacional

Tabela 8. Oxigênio Dissolvido (média, DP) pelo método de Winkler a partir de amostras de água estuarina.

| Réplicas | OD _{ENC.} | X±DP |
|----------|--------------------|---------------|
| 1 | 364,32 | |
| 2 | 363,39 | |
| 3 | 364,29 | |
| 4 | 366,04 | |
| 5 | 366,25 | 364,96 ± 1,27 |
| 6 | 364,34 | |
| 7 | 366,21 | |
| 8 | 366,27 | |
| 9 | 365,23 | |
| 10 | 364,29 | |
| 11 | 362,59 | |
| 12 | 366,29 | |

OD_{ENC.} = concentração do oxigênio dissolvido encontrado. X = Média. DP = Desvio Padrão.



FOTO 6 Avaliação do desempenho dos eletrodos utilizando célula termoestativada acoplada a banho termoestativado e potenciômetro

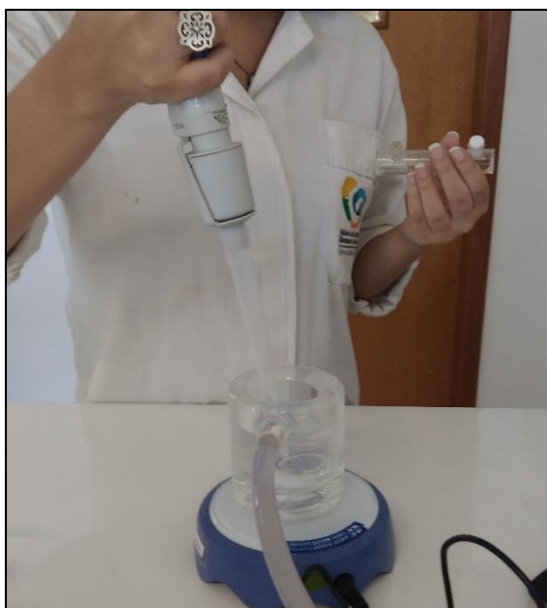


FOTO 7: Assinatura da solução Tris. Transferência da solução acondicionada a 25°C para a cubeta



FOTO 8: Assinatura da solução Tris. Leitura no espectrofotômetro

Tabela 9. Salinidade determinada (média, DP) pela condutividade elétrica (Metrohm 907) a partir do padrão IAPSO Standard Seawater, condutividade: 53,065 mS/cm, salinidade: 34,9999 psu. n = 3.

| Salinidade Esperada (psu) | Condutividade (mS/cm) | Salinidade Determinada (psu) | ER (%) |
|---------------------------|-----------------------|------------------------------|--------|
| 3 | 5,52 | 3,006 (±0,000) | 0,207 |
| | 5,52 | | |
| | 5,52 | | |
| 5 | 8,91 | 5,013 (±0,000) | 0,267 |
| | 8,91 | | |
| | 8,91 | | |
| 7 | 12,18 | 7,010 (±0,004) | 0,147 |
| | 12,17 | | |
| | 12,17 | | |
| 9 | 15,36 | 9,013 (±0,004) | 0,149 |
| | 15,37 | | |
| | 15,37 | | |
| 10 | 16,96 | 10,022 (±0,006) | 0,222 |
| | 16,95 | | |
| | 16,94 | | |
| 11 | 18,43 | 10,971 (±0,004) | 0,259 |
| | 18,43 | | |
| | 18,42 | | |

ER = Erro relativo; psu = unidade de salinidade prática.

n = número de amostras.

Um padrão de concentração 10.000 $\mu\text{mol/L}$ de cálcio salino diluído em solução de NaCl 0,7M, foi titulado por complexometria em titulador automático Titrand 907 da Metrohm com EDTA 0,1M em presença de indicador murexida e pH >12, até o ponto de equivalência da reação, definido pelo eletrodo ótico, Optrode da Metrohm. Foram tituladas 12 réplicas do padrão e obtida a exatidão de 99,51% (Tabela 10).

Um padrão de cálcio não salino de concentração 10.000 $\mu\text{mol/L}$, foi analisado em espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, MP-AES Agilent 4200. A calibração externa do equipamento foi determinada por curva padrão de 24,95 a 199,61 $\mu\text{mol/L}$, utilizando solução padrão de cálcio de 24951,34 $\mu\text{mol/L}$ (VHG-Labs, EUA). O coeficiente de correlação obtido foi de 0,99982 ($y=203,923x-0,09$) e o limite de detecção, em 317,933 nm, foi de 0,144718 $\mu\text{mol/L}$. Foram analisadas 10 réplicas do padrão e obtida uma exatidão de 95,7%. (Tabela 11).

Tabela 10. Concentração de cálcio medido (média, DP) por titulação complexométrica a partir do padrão de carbonato de cálcio salino de 10.000 $\mu\text{mol/L}$.

| Réplicas | Ca _{ENC.} | X \pm DP | ER (%) |
|----------|--------------------|----------------------|--------|
| 1 | 9920,9 | | |
| 2 | 9925,4 | | |
| 3 | 9937,4 | | |
| 4 | 9938,3 | 9950,6 \pm 44,1 | 0,49 |
| 5 | 9933,1 | | |
| 6 | 9938,9 | | |
| 7 | 9946,6 | | |
| 8 | 9964,0 | | |
| 9 | 10085,4 | | |
| 10 | 9944,6 | | |
| 11 | 9949,7 | | |
| 12 | 9923,4 | | |

Ca_{ENC.} = Concentração de cálcio encontrado. X = Média. DP = Desvio padrão. ER = Erro relativo.

No mesmo equipamento MP-AES Agilent 4200, também foi analisado um padrão salino de boro de concentração 10.000 $\mu\text{mol/L}$, com calibração externa do equipamento feita a partir de curva analítica com padrões variando entre 4,62 a 74,00 $\mu\text{mol/L}$, preparados a partir de solução padrão de boro de 92498,38 $\mu\text{mol/L}$ (VHG-Labs, EUA). O coeficiente de correlação obtido foi de 0,99951 ($y=9562,2x-53,2$) e limite de detecção, em 249,677 nm, foi de 0,046 $\mu\text{mol/L}$. Foram analisadas 10 réplicas do padrão e obtida uma exatidão de 91,7%. (Tabela 12).

Tabela 11. Concentração de cálcio medido (média, DP) por espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, a partir do padrão de carbonato de cálcio não salino de 10.000 $\mu\text{mol/L}$.

| Réplicas | Ca ENC. | $X \pm DP$ | ER (%) |
|----------|---------|----------------|--------|
| 1 | 8462,2 | | |
| 2 | 9477,0 | | |
| 3 | 9498,0 | | |
| 4 | 9587,1 | 9567,1 | 4,3 |
| 5 | 9581,8 | \pm 76,60 | |
| 6 | 9517,2 | | |
| 7 | 9622,0 | | |
| 8 | 9630,7 | | |
| 9 | 9700,6 | | |
| 10 | 9489,2 | | |

Ca ENC = Concentração de cálcio encontrado ($\mu\text{mol/L}$); X = Média.
DP = Desvio padrão; ER = Erro relativo.

Tabela 12. Concentração de Boro medido (média, DP) por espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, a partir do padrão de ácido bórico não salino de 10.000 $\mu\text{mol/L}$.

| Réplicas | B _{ENC.} | $X \pm DP$ | ER (%) |
|----------|-------------------|------------|--------|
| 1 | 9000,09 | | |
| 2 | 9129,59 | | |
| 3 | 9207,29 | 9167,1 | 8,3 |
| 4 | 9213,76 | \pm | |
| 5 | 9168,44 | 66,23 | |
| 6 | 9168,44 | | |
| 7 | 9220,24 | | |
| 8 | 9149,01 | | |
| 9 | 9207,29 | | |
| 10 | 9207,29 | | |

B_{ENC.} = Concentração de Boro encontrado ($\mu\text{mol/L}$), X = Média. DP = Desvio padrão. ER = Erro relativo.

Com base nos resultados de AT e pH foram calculados o DIC termodinâmico com auxílio do programa AQM. Os resultados foram comparados com o DIC obtido pelo método Headspace acidificado (AHS, Hesslein et al. 2003). Além disso foram comparados também o DIC obtido a partir em equipamento (TOC-L Shimadzu) e (TOC

-V Shimatzu) em dois laboratórios, ENSP/Fiocruz e Geoquímica/UFF, respectivamente. Os resultados obtidos foram: erro relativo para DIC termodinâmico de 0,1%, 1,2% para o método AHS; 1,2% para o DIC TOC/Fiocruz e 0,9% para o DIC TOC/Geoquímica UFF (Tabela 13).

Tabela 13. Determinação de Carbono Inorgânico Dissolvido Total – DIC (Média, DP) a partir do padrão de referência Dickson (Comparação entre metodologias). DIC_{ESP} = 2020,1 µmol/kg.

| Réplicas | DIC _{TERM} | X ± DP | ER (%) | DIC _{AHS} | X ± DP | ER (%) | DIC _{TOC-Fiocruz} | X ± DP | ER (%) | DIC _{TOC-Geoquímica} | X ± DP | ER (%) |
|----------|---------------------|-----------------------|--------|--------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| 1 | 2023,17 | | | 2120,7 | | | 2039,02 | | | 1993,3 | 2001,0 | 0,9 |
| 2 | 2023,17 | | | 2087,8 | | | 2046,51 | | | 1995,0 | ± | |
| 3 | 2023,17 | | | 2077,3 | | | 2044,01 | | | 2015,0 | 12,06 | |
| 4 | 2023,17 | 2023,17± | | 2139,7 | 1995,6 | | 2048,17 | 2044,8 | | | | |
| 5 | 2023,17 | 2,4x10 ⁻¹³ | 0,1 | 2049,0 | ± | 1,2 | 2046,51 | ± 3,2 | 1,2 | | | |
| 6 | 2023,17 | | | 1999,7 | 150,8 | | 2048,17 | | | | | |
| 7 | 2023,17 | | | 2011,2 | | | 2044,01 | | | | | |
| 8 | 2023,17 | | | 1815,8 | | | 2046,51 | | | | | |
| 9 | 2023,17 | | | 1652,8 | | | 2040,68 | | | | | |
| 10 | 2023,17 | | | 2002,0 | | | | | | | | |

DIC_{TERM} = carbono inorgânico dissolvido total obtido por modelagem termodinâmica. DIC_{AHS} = carbono inorgânico dissolvido total obtido pelo método AHS (Hesslein et al. 2003). DIC_{TOC-Fiocruz} = carbono orgânico dissolvido total obtido pelo TOC (Shimatzu, TOC-L). DIC_{TOC-Geoquímica} = carbono orgânico dissolvido total obtido pelo TOC (Shimatzu, TOC-V). DIC_{ESP} = valor esperado do carbono inorgânico dissolvido total; X= média; DP = desvio padrão; ER = erro relativo.

4.4. Análise das amostras

As amostras destinadas aos parâmetros Alcalinidade total, Oxigênio dissolvido, Cálcio e Salinidade, foram analisadas no Titrande 856 da Metrohm e software Tiamo 2.5 conforme as metodologias descritas no item 4.3.

4.4.1. pH

Os valores de pH medidos *in situ* a 25°C, conforme metodologia descrita no item 4.3, foram corrigidos para a temperatura da superfície aquosa no momento da coleta utilizando o programa AQM. Estes resultados foram posteriormente utilizados para a mesma correção, utilizando os fatores do modelo desenvolvido neste estudo especialmente para a Baía de Guanabara, conforme item 4.2.1 (Tabela 2). As discrepâncias encontradas variaram entre 0,05 e 0,06 unidades de pH (Tabela 14).

Tabela 14. Valores de pH do transecto na Baía de Guanabara, corrigidos para a temperatura *in situ* utilizando o programa AQM e o Modelo.

| ESTAÇÃO | pH _T ^{AQM} | pH _T ^{MOD} | Δ |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| 1 | 7,82 | 7,77 | 0,05 |
| 2 | 8,02 | 7,97 | 0,05 |
| 3 | 7,98 | 7,93 | 0,05 |
| 4 | 8,09 | 8,03 | 0,06 |
| 5 | 8,01 | 7,95 | 0,06 |
| 6 | 8,21 | 8,15 | 0,06 |
| 7 | 8,14 | 8,09 | 0,05 |

pH_T^{AQM}: pH corrigido para a temperatura *in situ* pelo Programa de acidificação dos oceanos; pH_T^{MOD}: pH corrigido para a temperatura *in situ* pelo Modelo

4.4.2. Alcalinidade Total

A alcalinidade total das amostras da Baía de Guanabara foi titulada no Titrande Metrohm conforme metodologia descrita no item 4.3. Os valores obtidos foram comparados com a alcalinidade calculada pelo programa AQM e o erro percentual encontrado variou entre 5,8 e 13,4% (Tabela 15).

Tabela 15. Alcalinidade Total das amostras do transecto na Baía de Guanabara, analisadas no TITRANDO - Metrohm e calculadas no programa AQM.

| Estação | AT _{TITRANDO} ($\mu\text{mol/kg}$) | AT _{CALC} ($\mu\text{mol/kg}$) | Δ | (ER%) |
|---------|--|--|----------|-------|
| 1 | 2296 | 2056 | 240 | 10,5 |
| 2 | 2283 | 2056 | 227 | 9,94 |
| 3 | 2286 | 1980 | 306 | 13,4 |
| 4 | 2278 | 2056 | 222 | 9,7 |
| 5 | 2280 | 1980 | 300 | 13,2 |
| 6 | 2183 | 2056 | 127 | 5,8 |
| 7 | 2285 | 2056 | 229 | 10,0 |

AT_{CALC} = Alcalinidade Total calculada no programa de acidificação dos oceanos (AQM); AT_{TITRANDO} = Alcalinidade Total obtida pelo método titulométrico utilizando equipamento TITRANDO da Metrohm; (ER%) = erro relativo a alcalinidade obtida no Titrande

4.4.3. Cálcio

O cálcio das amostras da Baía de Guanabara foi titulado no titulador automático Titrande – Metrohm, por metodologia complexométrica conforme descrito no item 4.2. Os valores obtidos foram comparados com os resultados por espectrometria de emissão atômica, metodologia também descrita no item 5.2, os resultados no Titrande foram entre 24,2 e 30,7% menores que os da espectrofotometria. Os valores obtidos no Titrande foram comparados também com os de cálcio calculados no programa AQM a partir dos pares de parâmetros de entrada, pH e AT. Os resultados do Titrande foram entre 5,9 e 15,4% maiores que os calculados (Tabela 16)

Tabela 16. Concentração de Cálcio nas amostras do transecto na Baía de Guanabara, por titulação no Titrande – Metrohm, por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas e calculado no programa AQM.

| Estação | $\mu\text{mol/L Ca}$ (Titrande) ¹ | $\mu\text{mol/L Ca}$ (Espectro) ² | $\mu\text{mol/L Ca}$ (Calc) ³ | Δ_1 | $\Delta_1\%$ | Δ_2 | $\Delta_2\%$ |
|---------|---|---|---|------------|--------------|------------|--------------|
| 1 | 9453 | 12209 | 8775 | -2756 | -29,2 | 678 | 7,2 |
| 2 | 9565 | 11973 | 8775 | -2408 | -25,2 | 790 | 8,3 |
| 3 | 9798 | 12252 | 8291 | -2454 | -25,0 | 1507 | 15,4 |
| 4 | 9321 | 11999 | 8775 | -2678 | -28,7 | 546 | 5,9 |
| 5 | 9368 | 12244 | 8291 | -2876 | -30,7 | 1077 | 11,5 |
| 6 | 9622 | 11947 | 8775 | -2325 | -24,2 | 847 | 8,8 |
| 7 | 9734 | 12252 | 8775 | -2518 | -25,9 | 959 | 9,9 |

Titrande¹: Concentração de Cálcio obtida no Titrande – Metrohm; Espectro²: Concentração de cálcio obtida por espectrometria de emissão atômica; Calc³: Concentração de cálcio calculada no programa de acidificação dos oceanos (AQM); Δ_1 : Diferença absoluta dos valores obtidos no Titrande¹ em relação ao Espectro²; Δ_2 : Diferença absoluta dos valores obtidos no Titrande¹ em relação aos valores Calc³; $\Delta_1\%$: Diferença percentual dos valores obtidos no Titrande em relação aos do Espectro ; $\Delta_2\%$: Diferença percentual dos valores do Titrande em relação aos valores Calculados no AQM

4.4.4. Boro

Os valores da concentração de Boro nas amostras da Baía de Guanabara medidos no espectrômetro de emissão atômica foram comparadas com os resultados de boro calculados no programa AQM. Na comparação, os resultados do boro analisado foram entre 7 e 13% menores que o boro calculado (Tabela 17).

Tabela 17. Concentração de Boro nas amostras do transecto da BG medida por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas e calculada no programa AQM.

| Estação | B _{ANALISADO} | B _{CALCULADO} | Δ | (ER%) |
|---------|------------------------|------------------------|----------|-------|
| 1 | 385 | 412 | -27 | 7 |
| 2 | 378 | 412 | -34 | 9 |
| 3 | 377 | 412 | -35 | 9 |
| 4 | 366 | 412 | -46 | 13 |
| 5 | 373 | 412 | -39 | 10 |
| 6 | 372 | 412 | -40 | 11 |
| 7 | 369 | 412 | -43 | 12 |

B_{ANALISADO}: Concentração de Boro ($\mu\text{mol/L}$) medido no espectrômetro; B_{CALCULADO}: no programa de acidificação dos oceanos (AQM); ER%: percentual de erro em relação ao B_{ANALISADO}

4.4.5. Especificação do sistema carbonato das amostras da Baía de Guanabara

Com base no par de parâmetros AT e pH medido nas amostras do transecto da Baía de Guanabara foram geradas as demais espécies químicas do sistema carbonato a partir das constantes termodinâmicas com auxílio do programa AQM. Foram comparadas as concentrações do sistema carbonato corrigindo o pH para temperatura *in situ* utilizando o AQM e o Modelo desenvolvido neste trabalho (Tabela 18)

Tabela 18. Parâmetros do sistema carbonato obtidos a partir do pH_T^{AQM} e pH_T^{MOD} .

| Estação | $p\text{CO}_2^*$ | $p\text{CO}_2^\circ$ | Δ | DIC* | DIC $^\circ$ | Δ | Ω_{cal}^* | $\Omega_{\text{cal}}^\circ$ | Δ | Ω_{arag}^* | $\Omega_{\text{arag}}^\circ$ | Δ | CO_3^{2-} | $\text{CO}_3^{2-\circ}$ | Δ |
|---------|------------------|----------------------|----------|------|--------------|----------|-------------------------|-----------------------------|----------|--------------------------|------------------------------|----------|--------------------|-------------------------|----------|
| 1 | 871 | 977 | -106 | 2516 | 2506 | 10 | 3,7 | 3,3 | 0,4 | 2,4 | 2,1 | 0,3 | 134 | 121 | 13 |
| 2 | 514 | 577 | -63 | 2411 | 2393 | 18 | 5,5 | 5,0 | 0,5 | 3,5 | 3,2 | 0,3 | 198 | 180 | 18 |
| 3 | 615 | 690 | -75 | 2599 | 2584 | 15 | 5,5 | 5,0 | 0,5 | 3,5 | 3,2 | 0,3 | 181 | 164 | 17 |
| 4 | 427 | 490 | -63 | 2380 | 2355 | 25 | 6,1 | 5,4 | 0,7 | 3,9 | 3,5 | 0,4 | 225 | 202 | 23 |
| 5 | 569 | 653 | -84 | 2587 | 2567 | 20 | 5,5 | 4,9 | 0,6 | 3,5 | 3,1 | 0,4 | 192 | 171 | 21 |
| 6 | 293 | 336 | -43 | 2210 | 2179 | 31 | 7,4 | 6,7 | 0,7 | 4,8 | 4,3 | 0,5 | 267 | 240 | 27 |
| 7 | 372 | 417 | -45 | 2348 | 2325 | 23 | 7,0 | 6,4 | 0,6 | 4,5 | 4,1 | 0,4 | 248 | 226 | 22 |

pH_T^{AQM} : pH corrigido para a temperatura *in situ* pelo programa de acidificação dos oceanos (AQM); pH_T^{MOD} : pH corrigido para a temperatura *in situ* pelo Modelo; $p\text{CO}_2$ = pressão parcial de CO_2 (μatm); DIC: Carbono inorgânico dissolvido ($\mu\text{mol/kg}$); Ω_{cal} : estado de saturação da calcita; Ω_{arag} = estado de saturação da aragonita; CO_3^{2-} = íon carbonato ($\mu\text{mol/kg}$); (*) = parâmetro corrigido pelo pH^{AQM} ; (°) = parâmetro corrigido pelo Modelo

5. Discussão dos resultados

Na etapa da validação dos métodos, as metodologias implementadas para AT, pH, OD, salinidade e cálcio deram respostas consideradas adequadas para os objetivos estabelecidos. A incerteza e o erro relativo da alcalinidade total (AT), foram <1% (item 4.3) e 0,87% (Tabela 7) respectivamente. Nas amostras da Baía de Guanabara, os resultados da AT obtida pelo método titulométrico foram em média 10,4% maiores, comparados com os calculados no AQM (Tabela 15). Desta forma, com base nos resultados obtidos, recomenda-se o método titulométrico para determinação da alcalinidade total (AT) em estudos na Baía de Guanabara (BG) envolvendo o sistema carbonato

Nos resultados de pH das amostras da Baía de Guanabara (BG), descritos no item 4.4.1, corrigidos para a temperatura *in situ* utilizando o programa AQM (pH_T^{AQM}) e o modelo (pH_T^{MOD}) da BG (Tabela 14) e que posteriormente foram utilizados no cálculo da especiação das amostras (Tabela 18), houve uma variação sistemática de 0,05 a 0,06 unidades de pH entre as duas metodologias. Esses dados indicam que a correção do pH para a temperatura *in situ* na BG deve ser preferencialmente feita utilizando o modelo desenvolvido para a BG, em detrimento do programa AQM.

Na comparação entre os valores de cálcio padrão obtidos pelo método complexométrico no Titrand – Metrohm e o método espectrofotométrico, o primeiro apresentou um erro relativo de 0,49% contra 4,3% do segundo (Tabelas 10 e 11). Já nas amostras da BG, a comparação entre o Titrand e o Espectro, resultou em uma diferença média de 27% entre o primeiro e o segundo. Comparando o cálcio do Titrand com o calculado no AQM, a diferença do primeiro em relação ao segundo foi de 9,6% (Tabela 16). Nesse caso o método complexométrico demonstrou ser o mais viável para a quantificação de cálcio em estudos envolvendo sistema carbonato.

Na comparação entre as metodologias para obtenção do carbono inorgânico dissolvido, DIC_{TERM} , DIC_{AHS} , DIC_{TOC} , os erros relativos foram 0,1; 1,2; 1,0 respectivamente (Tabela 13). Esse cenário mostra que o DIC_{TERM} é um método recomendável para estudos na BG, embora os outros métodos também apresentem resultados aceitáveis.

Na especiação do sistema carbonato (Tabela 18) foram comparados os valores das concentrações das espécies calculadas no AQM, corrigidas para a temperatura

in situ utilizando o polinômio do próprio programa e utilizando os fatores de correção desenvolvidos para a BG. Os resultados da pressão parcial calculada no AQM em relação ao modelo, variou em média 68 μatm (11%). Os valores do DIC_{AQM} em relação ao DIC_{MOD} , variaram em média, 20%. O estado de saturação da calcita (Ω_{cal}) foi 0,57 maior no AQM, do que no modelo. O estado de saturação da aragonita (Ω_{cal}) resultou 0,37 maior no AQM, do que no modelo. A concentração do íon cálcio, no AQM foi 20% maior. Os resultados demonstram a importância, para os estudos do sistema carbonato, de se utilizar o modelo gerado neste trabalho que corrige os valores de pH a 25°C (de acordo com protocolo internacional) para o valor do pH na temperatura in situ na BG.

6. Conclusão

Do ponto de vista do método analítico, diversos aspectos devem ser levados em conta quando se pretende desenvolver estudos nessa área. Dependendo da finalidade e o grau de precisão requerido, as metodologias devem ser cuidadosamente escolhidas. Para o cálculo da especiação a partir de pares de parâmetros, como pH e AT e de constantes termodinâmicas, a correção do pH para a temperatura *in situ*, pode influenciar significativamente nos resultados do sistema carbonato. Desta forma, é sugerido fortemente o uso do modelo para correção dos valores de pH à temperatura *in situ* de acordo com o modelo gerado neste trabalho para a Baía de Guanabara

7. DESAFIOS FUTUROS DA ACIDIFICAÇÃO DOS OCEANOS

Apesar do significativo conhecimento desenvolvido nas últimas décadas acerca dos processos químicos que resultam na acidificação, formação de CaCO_3 e dinâmica dos fluxos de CO_2 na interface atmosfera e superfície marinha, algumas questões ainda configuram como desafios para o campo de pesquisa da química dos oceanos.

Uma das questões é responder quais as consequências biológicas e ecológicas das transformações na química dos oceanos e ambientes costeiros, em cenários de pressão parcial CO_2 entre 700 e 1000 μatm estimados para o fim do século XXI mantidas as taxas de aumento da concentração de CO_2 na atmosfera. Em altas pressões parciais, o CO_2 interfere na fisiologia dos organismos marinhos, alterando o

equilíbrio ácido-base, reduzindo a capacidade de transporte de oxigênio intracelular. Nessas condições, o estado de saturação CaCO_3 é de grande importância, uma vez que este mineral, funciona não só como elemento estruturante e de revestimento de organismos marinhos como corais, espécies bentônicas e de plânctons como coccolitóforos, foraminíferos e pteropodos, como também atua nas atividades relacionadas ao controle metabólico (RIDGWELL & ZEEBE, 2005).

O entendimento do quão sensíveis são os ecossistemas e organismos marinhos a esses cenários, depende de experimentos muito bem controlados e precisos onde os níveis de CO_2 são manipulados e monitorados concomitantemente com a cultura de organismos (SCHULZ, et al, 2009; HOPPE, 2010; HOPPE, 2012). Esse tipo de experimento e de outros que envolvam a acidificação dos oceanos e resposta biológica, requerem metodologias com as quais se possa associar adequadamente as mudanças químicas no oceano às mudanças nos ecossistemas, por exemplo (GATTUSO, 2010)

Metodologicamente, devido a inviabilidade da quantificação direta das espécies de ácido-base na água do mar, a descrição completa do sistema inorgânico marinho é feita a partir dos parâmetros pH, AT, $p(\text{CO}_2)$ e DIC. Na prática a quantificação de um par de parâmetros possibilita a descrição completa da composição de uma amostra e a escolha de cada par depende da adequação aos objetivos da pesquisa, incertezas associadas e relação custo benefício.

Do ponto de vista científico, o avanço no conhecimento da acidificação dos oceanos e seu impacto em ambientes costeiros, depende de uma abordagem coordenada que facilite a comparação espacial e temporal de dados produzidos por grupos de pesquisa distribuídos regionalmente. Nesse sentido alguns princípios básicos são recomendados para facilitar a integração dos esforços de uma rede de grupos de pesquisa.

Assumindo-se o estado de saturação da aragonita (Ω) como parâmetro de comparação, a determinação dos principais parâmetros químicos deve possibilitar a descrição completa do sistema carbonato com incerteza máxima de $\pm 0,2$ para que seja possível uma relação adequada entre as mudanças na química dos oceanos e as mudanças no ecossistema (MCLAUGHLIN, 2015).

As metodologias utilizadas no sistema carbonato requerem pessoal treinado, instrumentação específica, levantamento das incertezas das técnicas, testes rigorosos e implantação de sistemas de garantia e controle de qualidade.

Em um laboratório de produção de dados analíticos primários, a garantia da qualidade visa assegurar aos usuários os resultados analíticos. O controle de qualidade interno, visa controlar a qualidade das medições, garantindo que os dados gerados sejam de precisão conhecida e com grau de probabilidade declarado. A avaliação da qualidade, por sua vez, fornece a garantia de que o controle está sendo executado de forma eficaz, avaliando continuamente a qualidade das análises e o desempenho dos sistemas analíticos (DICKSON, et al, 2007).

Um controle de qualidade efetivo requer: Equipamentos e instalações adequadas; procedimentos operacionais documentados; documentação apropriada de medição e informação do controle de qualidade; uso regular de material de referência.

8. Referências bibliográficas

- ÅBERG, Jan; WALLIN, B. Evaluating a fast headspace method for measuring DIC and subsequent calculation of pCO₂ in freshwater systems. *Inland Waters*, v. 4, n. 2, p. 157-166, 2014.
- ABRIL, Gwenaël et al. Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences*, v. 12, n. 1, p. 67-78, 2015.
- ABRIL, Gwenaël; FRANKIGNOULLE, Michel. Nitrogen–alkalinity interactions in the highly-polluted Scheldt basin (Belgium). *Water Research*, v. 35, n. 3, p. 844-850, 2001
- AMADOR, Elmo da Silva. Assoreamento da Baía de Guanabara-taxas de sedimentação. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 52, n. 4, p. 723-742, 1980.
- BARTON, Alan et al. Impacts of coastal acidification on the Pacific Northwest shellfish industry and adaptation strategies implemented in response. *Oceanography*, v. 28, n. 2, p. 146-159, 2015.
- BATES, Nicholas R. Interannual variability of the oceanic CO₂ sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last 2 decades. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 112, n. C9, 2007
- BOCKMON, Emily E.; DICKSON, Andrew G. An inter-laboratory comparison assessing the quality of seawater carbon dioxide measurements. *Marine Chemistry*, v. 171, p. 36-43, 2015.
- BORGES, A. C. et al. Eutrophication history of Guanabara Bay (SE Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area. *Marine pollution bulletin*, v. 58, n. 11, p. 1750-1754, 2009.
- BORGES, A. V.; DELILLE, Bruno; FRANKIGNOULLE, M. Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. *Geophysical research letters*, v. 32, n. 14, 2005.
- BRADSHAW, A. L.; BREWER, P. G. High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration—1. Presence of unknown protolyte (s)? *Marine Chemistry*, v. 23, n. 1-2, p. 69-86, 1988.
- BRASIL; MINISTÉRIO DAS CIDADES. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Diagnóstico dos serviços de água e esgoto 2015. 2016.
- BREWER, Peter G.; BRADSHAW, A. L.; WILLIAMS, R. T. Measurements of total carbon dioxide and alkalinity in the North Atlantic Ocean in 1981. In: *The changing carbon cycle*. Springer, New York, NY, 1986. p. 348-370.
- BRUNEAU, L.; JERLOV, N. G.; KOCZY, F. F. Report of Swedish Deep Sea Expedition 1947–48. *Physics and Chemistry*, n. 4, p. 99, 1953.
- CAI, Wei-Jun et al. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. *Nature Geoscience*, v. 4, n. 11, p. 766-770, 2011.
- CAI, Wei-Jun; WANG, Yongchen; HODSON, Robert E. Acid-base properties of dissolved organic matter in the estuarine waters of Georgia, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, n. 3, p. 473-483, 1998.
- CHANGE, IPCC Climate. The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. 2013.

CHEN, C.-TA et al. Air-sea exchanges of CO₂ in the world's coastal seas. *Biogeosciences*, v. 10, n. 10, p. 6509-6544, 2013.

CHOU, W.-C. et al. Seasonality of CO₂ in coastal oceans altered by increasing anthropogenic nutrient delivery from large rivers: evidence from the Changjiang-East China Sea system. *Biogeosciences*, v. 10, n. 6, p. 3889, 2013.

CLAYTON, Tonya D.; BYRNE, Robert H. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 40, n. 10, p. 2115-2129, 1993.

CLOERN, James E.; FOSTER, S. Q.; KLECKNER, A. E. Phytoplankton primary production in the world's estuarine-coastal ecosystems. *Biogeosciences*, v. 11, n. 9, p. 2477-2501, 2014.

COLE, J. J, Caraco NF, Kling GW, Kratz TK. Carbon-dioxide super-saturation in the surface waters of lakes. *Science*. 265 (5178):1568-1570. 1994

COTOVICZ JR, L. C. et al. A strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Biogeosciences*, v. 12, n. 20, p. 6125-6146, 2015.

De Bièvre, P. *Accred Qual Assur* (2008) 13: 61. <https://doi.org/10.1007/s00769-008-0371-0>

DICKSON, A. G. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, v. 28, n. 6, p. 609-623, 1981.

DICKSON, Andrew G. The measurement of sea water pH. *Marine Chemistry*, v. 44, n. 2-4, p. 131-142, 1993.

DICKSON, Andrew Gilmore; SABINE, Christopher L.; CHRISTIAN, James Robert. *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. North Pacific Marine Science Organization, 2007.

DONEY, Scott C. et al. Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Annual review of marine Science*, v. 1, p. 169-192, 2009.

DUCKLOW, Hugh W.; DONEY, Scott C. What is the metabolic state of the oligotrophic ocean? A debate. *Annual review of marine science*, v. 5, p. 525-533, 2013.

EURACHEM/CITAC: *Guia para determinação da incerteza na medição analítica*. 2^a Ed., Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Metrologia, 2002.

FABRY, Victoria J. et al. Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes. *ICES Journal of Marine Science*, v. 65, n. 3, p. 414-432, 2008.

FEELY, Richard A. et al. Evidence for upwelling of corrosive "acidified" water onto the continental shelf. *science*, v. 320, n. 5882, p. 1490-1492, 2008.

FEELY, Richard A. et al. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science*, v. 305, n. 5682, p. 362-366, 2004

FRANKIGNOULLE, Michel; BORGES, Alberto Vieira. Direct and indirect pCO₂ measurements in a wide range of pCO₂ and salinity values (the Scheldt estuary). *Aquatic Geochemistry*, v. 7, n. 4, p. 267-273, 2001.

- FUHRMANN, Ruth; ZIRINO, Alberto. High-resolution determination of the pH of seawater with a flow-through system. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, v. 35, n. 2, p. 197-208, 1988.
- GATTUSO, J. P.; PICHON, M.; FRANKIGNOULLE, M. Biological control of air-sea CO₂ fluxes: effect of photosynthetic and calcifying marine organisms and ecosystems. *Marine Ecology Progress Series*, v. 129, p. 307-312, 1995.
- GATTUSO, J.-P.; FRANKIGNOULLE, M.; WOLLAST, Roland. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, v. 29, n. 1, p. 405-434, 1998.
- GLEDHILL, Martha et al. Influence of ocean acidification on the complexation of iron and copper by organic ligands in estuarine waters. *Marine Chemistry*, v. 177, p. 421-433, 2015.
- GÓMEZ-PARRA, A.; FORJA, J. M. An operative definition of alkalinity in interstitial waters. *Marine chemistry*, v. 45, n. 1-2, p. 53-65, 1994.
- GRASSHOFF K, EHRHARDT M, KREMLING K. *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie, Nurnberg, 1983
- GUM, ISO. Avaliação de dados de Medição-Guia para a expressão de incerteza de medição. JCGM, 2008.
- HANSELL, Dennis A.; CARLSON, Craig A. (Ed.). *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Academic Press, 2014.
- HOFMANN, Gretchen E. et al. The effect of ocean acidification on calcifying organisms in marine ecosystems: an organism-to-ecosystem perspective. *Annual review of ecology, evolution, and systematics*, v. 41, p. 127-147, 2010.
- HOPPE, Diane et al. A method for measuring free CO₂ in upland streamwater using headspace analysis. *Journal of Hydrology*, v. 166, n. 1-2, p. 1-14, 1995.
- HOPPE, C. J. M. et al. On CO₂ Perturbation experiments: over-determination of carbonate chemistry reveals inconsistencies. *Biogeosciences Discussions*, v. 7, n. 2, p. 1707-1726, 2010.
- HOPPE, Clara Jule Marie et al. Implications of observed inconsistencies in carbonate chemistry measurements for ocean acidification studies. *Biogeosciences*, v. 9, p. 2401-2405, 2012.
- HUNT, C. W.; SALISBURY, J. E.; VANDEMARK, D. Contribution of non-carbonate anions to total alkalinity and overestimation of pCO₂ in New England and New Brunswick rivers. *Biogeosciences*, v. 8, n. 10, p. 3069-3076, 2011
- HUNTER, Keith A. The temperature dependence of pH in surface seawater. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 45, n. 11, p. 1919-1930, 1998.
- INMETRO, G. U. M. Guia para a expressão de incerteza de medição. 2008. Andrade and Peixoto. • Braz. J. Rad. Sci. • 20xx, v. 11, 2008.
- IUPAC, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. *Pure Appl. Chem.* 51: 1-41
- KIM, Hyun-Cheol; LEE, Kitack. Significant contribution of dissolved organic matter to seawater alkalinity. *Geophysical research letters*, v. 36, n. 20, 2009.

- KJERFVE, Björn et al. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental shelf research*, v. 17, n. 13, p. 1609-1643, 1997.
- KLING, GW, Kipphut GW, Miller MC. Artic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets. *Science*. 251 (4991): 298-301. 1991.
- KOEVE, Wolfgang et al. Potential impact of DOC accumulation on fCO₂ and carbonate ion computations in ocean acidification experiments. *Biogeosciences Discussions*, v. 8, p. 3797-3827, 2011
- KULIŃSKI, Karol et al. The influence of dissolved organic matter on the acid–base system of the Baltic Sea. *Journal of Marine Systems*, v. 132, p. 106-115, 2014.
- LE QUÉRÉ, Corinne et al. Global carbon budget 2015. *Earth System Science Data*, v. 7, n. 2, p. 349-396, 2015.
- LIBES, Susan. *Introduction to marine biogeochemistry*. Academic Press, 2011.
- LISS, P. S.; SLATER, P. G. *Flux of gases across the air-sea interface*. 1974.
- MAROTTA, Humberto et al. Rainfall leads to increased pCO₂ in Brazilian coastal lakes. *Biogeosciences*, v. 7, n. 5, p. 1607-1614, 2010.
- MARQUES JÚNIOR, Aguinaldo Nepomuceno; CRAPEZ, Mirian Araujo Carlos; BARBOZA, Conceição Denise Nunes. Impact of the Icaraí sewage outfall in Guanabara Bay, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 49, n. 4, p. 643-650, 2006.
- MARTÍN HERNÁNDEZ-AYON, J. et al. Estimating the contribution of organic bases from microalgae to the titration alkalinity in coastal seawaters. *Limnology and Oceanography: Methods*, v. 5, n. 7, p. 225-232, 2007.
- MCLAUGHLIN, Karen et al. Core principles of the California Current Acidification Network: Linking chemistry, physics, and ecological effects. *Oceanography*, v. 28, n. 2, p. 160-169, 2015.
- MENON, Surabi et al. *Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry*. Lawrence Berkeley National Lab.(LBNL), Berkeley, CA (United States), 2007.
- MILLERO, Frank J. et al. The internal consistency of CO₂ measurements in the equatorial Pacific. *Marine Chemistry*, v. 44, n. 2-4, p. 269-280, 1993.
- MILLERO, Frank J. et al. The use of buffers to measure the pH of seawater. *Marine Chemistry*, v. 44, n. 2-4, p. 143-152, 1993.
- MILLERO, Frank J. The marine inorganic carbon cycle. *Chemical reviews*, v. 107, n. 2, p. 308-341, 2007.
- MILLERO, Frank J. The pH of estuarine waters. *Limnology and Oceanography*, v. 31, n. 4, p. 839-847, 1986.
- MILLERO, Frank J. The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, n. 10, p. 1651-1661, 1979.
- MIRANDA, LB de; CASTRO, BM de; KJERFVE, B. *Princípios de oceanografia física de estuários*. EDUSP, São Paulo, v. 1, 2002.

Nilsson M, Sagerfors J, Buffam I, Laudon H, Eriksson T, Grelle A, Klemedtsson L, Weslien P, Lindroth A. 2008. Contemporary carbon accumulation in a boreal oligotrophic minerogenic mire: a significant sink after accounting for all C-fluxes. *Global Change Biol.*14(10):2317–2332.

ORR, James C. et al. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, v. 437, n. 7059, p. 681, 2005.

PARANHOS, Rodolfo; PEREIRA, André P.; MAYR, Letícia M. Diel variability of water quality in a tropical polluted bay. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 50, n. 2, p. 131-141, 1998.

POLSENAERE, Pierre; ABRIL, Gwenaël. Modelling CO₂ degassing from small acidic rivers using water pCO₂, DIC and δ¹³C-DIC data. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2012

RAMOS E SILVA C. A. *Oceanografia Química*. Rio de Janeiro. Ed. Interciência, 2011.

RAMOS E SILVA, C. A et al. Variability and transport of inorganic Carbon dioxide in a tropical estuary. *Journal of oceanography and marine research*, 2017a

RAMOS E SILVA, C. A. *Análises físico-químicas de sistemas marginais marinhos*. Interciência, 2004.

RAMOS E SILVA, C. A. et al. Acidificação dos oceanos em um sopro: prática educacional para construção de conhecimentos das mudanças globais. *Experiências em ensino de Ciências - EENCI*, v. 12, N° 8, 2017c

RAMOS E SILVA, C. A. et al. The impact of organic and intensive farming on the tropical estuary. *Ocean & Coastal Management*, v. 141, p. 55-64, 2017b

RAVEN, John et al. *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*. The Royal Society, 2005.

RIBEIRO, Cesar H.; KJERFVE, Björn. Anthropogenic influence on the water quality in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Regional Environmental Change*, v. 3, n. 1-3, p. 13-19, 2002.

RIDGWELL, Andy; ZEEBE, Richard E. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 234, n. 3-4, p. 299-315, 2005.

RIEBESELL U., Fabry V. J., Hansson L. & Gattuso J.-P. (Eds.). *Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting*, 260 p. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010.

RIEBESELL, Ulf et al. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature*, v. 407, n. 6802, p. 364, 2000.

SABINE, Christopher L. et al. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *science*, v. 305, n. 5682, p. 367-371, 2004.

SARMA, V. V. S. S. et al. Carbon dioxide emissions from Indian monsoonal estuaries. *Geophysical Research Letters*, v. 39, n. 3, 2012.

SCHULZ, Kai G. et al. CO₂ perturbation experiments: similarities and differences between dissolved inorganic carbon and total alkalinity manipulations. *Biogeosciences*, v. 6, n. 10, p. 2145-2153, 2009.

- SMITH, S. V.; HOLLIBAUGH, J. T. Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. *Reviews of Geophysics*, v. 31, n. 1, p. 75-89, 1993.
- SOLOMON, Susan et al. (Ed.). *Climate change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC*. Cambridge university press, 2007
- SOUZA, C.L. *Cálculos de incerteza da medição na calibração e ensaios: Treinamentos Rio – metrologia, apostila*, 2004
- STAINTON MP. Syringe gas-stripping procedure for gas-chromatographic determination of dissolved inorganic and organic carbon in fresh water and carbonates in sediments. *J Fish Res Board Can.* 30(10):1441–1445. 1973
- TAKAHASHI, Taro et al. A carbonate chemistry profile at the 1969 Geosecs intercalibration station in the eastern Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, v. 75, n. 36, p. 7648-7666, 1970.
- VAN DEN BERG, Constant MG; ROGERS, Howard. Determination of alkalinities of estuarine waters by a two-point potentiometric titration. *Marine Chemistry*, v. 20, n. 3, p. 219-226, 1987.
- VARGAS, Cristian A. et al. Influences of riverine and upwelling waters on the coastal carbonate system off Central Chile, and their ocean acidification implications. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2016.
- WALLACE, Ryan B. et al. Coastal ocean acidification: The other eutrophication problem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 148, p. 1-13, 2014.
- Wallin M, Buffam I, Öquist M, Laudon H, Bishop K. 2010. Temporal and spatial variability of dissolved inorganic carbon in a boreal stream network: concentrations and downstream fluxes. *J Geophys Res-Biogeosci.* 115. doi: 10.1029/2009jg001100
- WETZEL, RG. 2001. *Limnology: lake and river ecosystems*. 3rd ed. London (UK): Academic press.
- WOLF-GLADROW, Dieter A. et al. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, v. 106, n. 1, p. 287-300, 2007.
- WOLLAST, Roland. Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. *The sea*, v. 10, p. 213-252, 1998.
- ZEEBE, Richard E. et al. Carbon emissions and acidification. *SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-*, v. 321, n. 5885, p. 51, 2008.
- ZEEBE, Richard E.; WOLF-GLADROW, Dieter A. *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*. Gulf Professional Publishing, 2001.

9. APENDICES

9.1. APENDICE A

Cálculo de estimativa de incerteza dos resultados das análises de alcalinidade total

| Símbolo | Nome / Fonte de incerteza |
|----------|---|
| u_{1A} | Repetitividade dos resultados obtidos pelo mesmo analista no mesmo dia = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as médias dos 10 resultadosn = 10 |
| u_{1B} | Incerteza do valor calculado para ve (coeficiente linear da função de Gran) (L) |
| u_{2B} | Incerteza do valor de CA (concentração do titulante = HCl 0,084 Mol/L) |
| u_{3B} | <u>Incerteza associada ao vo (volume de amostra) L</u> calibração da pipeta volumétrica de 100 mL, utilizada na retirada da alíquota de amostra (assumido) |
| u_{4B} | <u>Incerteza associada ao vo (volume de amostra) L</u> Erro não corrigido da pipeta volumétrica de 100 mL, utilizada na retirada da alíquota de amostra |
| u_{5B} | <u>Incerteza associada ao vo (volume de amostra) L</u> Dúvida na leitura (erro de paralaxe) da pipeta volumétrica de 100 mL (assumido) |

| Símbolo | Valor (±) | PA (%) | Distribuição de probabilidade <small>divisor para padronizar em 68%</small> | | C_i Coeficiente de Sensibilidade | Incerteza Padrão PA = 68% (μmol/L) | Graus de Liberdade | Contribuição (%) | u_i^4 / v |
|----------|------------------|--------------|--|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------|-------------|
| u_{1A} | 5,84 μMol/L | 68 | normal | 1 | 1 | ± 5,84 | 2 | 41,77 | 580,626 |
| u_{1B} | 0,000015 L | 95,45 | normal | k = 2,00 | 840000 μmol/L ² | ± 6,30 | infinito | 48,65 | |
| u_{2B} | 0,00020 Mol/L | 100 | triangular | $\sqrt{6} = 2,449$ | 25062 μmol/mol | ± 2,05 | infinito | 5,13 | |
| u_{3B} | 0,00015 L | 95,45 | normal | k = 2,00 | 21052 μmol/L ² | ± 1,58 | 15 | 3,06 | 0,4431 |
| u_{4B} | 0,00005 L | 68 | padrão (assumida) | 1 | 21052 μmol/L ² | ± 1,05 | infinito | 136 | |
| u_{5B} | 0,00002 L | 100 | triangular | $\sqrt{6} = 2,449$ | 21052 μmol/L ² | ± 0,17 | infinito | 0,04 | |
| u_C | 9 μMol/L | 68 | Normal | | | | | 100,00 | |
| U | 20 μMol/L | 95,45 | Normal | k = 2,25 | | | $V_{eff} = 11$ | | |

Onde: u_C = Incerteza Padrão Combinada; U = Incerteza Expandida; k = fator de abrangência;

PA = Nível da Confiança (Probabilidade de Abrangência); V_{eff} = graus de liberdade efetivos

9.2. APENDICE B

Cálculo de estimativa de incerteza dos resultados do ve (volume final teórico)

| Símbolo | Nome / Fonte de incerteza |
|----------|---|
| u_{1B} | Incerteza associada ao V1 (1º volume de sol. HCl 0.84 Molar adicionado) L calibração do titulador automático, utilizado na adição do 1º volume (3000 µL) de sol. HCl |
| u_{2B} | Incerteza associada ao V1 (1º volume de sol. HCl 0.84 Molar adicionado) L Erro não corrigido do titulador automático, utilizado na adição do 1º volume (3000 µL) de sol. HCl |
| u_{3B} | Incerteza associada ao V1 (1º volume de sol. HCl 0.84 Molar adicionado) L Dúvida na leitura (resolução do seletor de volume) do titulador automático. |
| u_{4B} | Incerteza do valor calculado para F1 |
| u_{5B} | Incerteza do valor calculado para s (coeficiente angular) |

| Símbolo | Valor (±) | PA (%) | Distribuição de probabilidade divisor para padronizar em 68% | | C_i Coeficiente de Sensibilidade | Incerteza Padrão PA = 68% (L) | Graus de Liberdade | Contribuição (%) | u_i^4 / v |
|----------|--------------------|--------------|---|--------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------|------------------|--------------------------------------|
| u_{1B} | 0,000010 L | 95,45 | normal | $k = 2,01$ | 1,000 admencional | ± 0,0000050 | 100 | 5,42 | 6,1E-24 |
| u_{2B} | 0,000010 L | 68 | padrão (assumida) | 1 | 1,000 admencional | ± 0,0000100 | infinito | 2191 | |
| u_{3B} | 0,0000025 L | 100 | triangular | $\sqrt{6} = 2,449$ | 1,000 admencional | ± 0,0000010 | infinito | 0,23 | |
| u_{4B} | 0,000050 L | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | -0,714 admencional | ± 0,0000179 | 10000 | 69,82 | 1E-23 |
| u_{5B} | 0,005000 --- | 68 | padrão (assumida) | 1 | -0,00069 L | ± 0,0000035 | 100000 | 2,61 | 14E-27 |
| u_C | 0,0000112 L | 68 | Normal | | | | | 100,00 | |
| U | 0,0000225 L | 95,45 | Normal | k = 2,00 | | | | | $V_{eff} = 971,99$ |

Onde: u_C = Incerteza Padrão Combinada; U = Incerteza Expandida; k = fator de abrangência;

PA = Nível da Confiança (Probabilidade de Abrangência); V_{eff} = graus de liberdade efetivos

9.3. APENDICE C

Cálculo do coeficiente angular (S)

| Símbolo | Nome / Fonte de incerteza |
|----------|--|
| u_{1B} | Incerteza associada ao V1 (1º volume de sol. HCl 0,84 Molar adicionado) L calibração do titulador automático, utilizado na adição do 1º volume (3000 µL) de sol. HCl (assumido) |
| u_{2B} | Incerteza associada ao V1 (1º volume de sol. HCl 0,84 Molar adicionado) L Erro não corrigido do titulador automático, utilizado na adição do 1º volume (3000 µL) de sol. HCl (assumido) |
| u_{3B} | Incerteza associada ao V1 (1º volume de sol. HCl 0,84 Molar adicionado) L Dúvida na leitura (resolução do seletor de volume) do titulador automático |
| u_{4B} | Incerteza associada ao V2 (2º volume de sol. HCl 0,84 Molar adicionado) L calibração do titulador automático, utilizado na adição do 2º volume (10000 µL) de sol. HCl (assumido) |
| u_{5B} | Incerteza associada ao V2 (2º volume de sol. HCl 0,84 Molar adicionado) L Erro não corrigido do titulador automático, utilizado na adição do 2º volume (10000 µL) de sol. HCl |
| u_{6B} | Incerteza associada ao V2 (2º volume de sol. HCl 0,84 Molar adicionado) L Dúvida na leitura (resolução do seletor de volume) do titulador automático |
| u_{7B} | Incerteza do valor calculado para F1 |
| u_{8B} | Incerteza do valor calculado para F2 |

| Símbolo | Valor (±) | PA (%) | Distribuição de probabilidade | C_i Coeficiente de Sensibilidade | Incerteza Padrão PA = 68% (L) | Graus de Liberdade | Contribuição (%) | u_i^4 / v | |
|----------|--------------------|--------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|-------------|--------------------------------------|
| u_{1B} | 0,000010 L | 95,45 | normal | $k = 2,01$ | -102 L^{-1} | $\pm 0,0005075$ | 255 | 9,83 | $2,60062\text{E-}16$ |
| u_{2B} | 0,000010 L | 68 | padrão (assumida) | 1 | -102 L^{-1} | $\pm 0,0010200$ | infinito | 39,72 | |
| u_{3B} | 0,0000025 L | 100 | triangular | $\sqrt{6} = 2,449$ | -102 L^{-1} | $\pm 0,0001041$ | infinito | 0,41 | |
| u_{4B} | 0,000010 L | 95,45 | normal | $k = 2,01$ | 102 L^{-1} | $\pm 0,0005075$ | 255 | 9,83 | $2,60062\text{E-}16$ |
| u_{5B} | 0,000010 L | 68 | padrão (assumida) | 1 | 102 L^{-1} | $\pm 0,0010200$ | infinito | 39,72 | |
| u_{6B} | 0,0000025 L | 100 | triangular | $\sqrt{6} = 2,449$ | 102 L^{-1} | $\pm 0,0001041$ | infinito | 0,41 | |
| u_{7B} | 0,0000005 L | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | $72,90 \text{ L}^{-1}$ | $\pm 0,0000182$ | 10000000 | 0,01 | $1,0324\text{E-}26$ |
| u_{8B} | 0,0000005 L | 68 | padrão (assumida) | 1 | $-72,90 \text{ L}^{-1}$ | $\pm 0,0000365$ | 10000000 | 0,05 | $1,76518\text{E-}25$ |
| u_C | 0,0011440 L | 68 | Normal | | | | | 100,00 | 0,00000 |
| U | 0,0022889 L | 95,45 | Normal | k = 2,00 | | | | | $V_{eff} = 3293,1$ |

Onde: u_C = Incerteza Padrão Combinada; U = Incerteza Expandida; k = fator de abrangência;

PA = Nível da Confiança (Probabilidade de Abrangência); V_{eff} = graus de liberdade efetivos

9.4. APENDICE D

Cálculo de F1

| Símbolo | Nome / Fonte de incerteza |
|----------|--|
| u_{1B} | Incerteza associada ao vo (volume de amostra) L calibração da pipeta volumétrica de 100 mL, utilizada na retirada da alíquota de amostra (assumido) |
| u_{2B} | Incerteza associada ao vo (volume de amostra) L Erro não corrigido da pipeta volumétrica de 100 mL, utilizada na retirada da alíquota de amostra (assumido) |
| u_{3B} | Incerteza associada ao vo (volume de amostra) L Dúvida na leitura (erro de paralaxe) da pipeta volumétrica de 100 mL (assumido) |
| u_{4B} | Incerteza associada ao V1 (1º volume de sol. HCl 0,84 Molar adicionado) L calibração do titulador automático, utilizado na adição do 1º volume (3000 µL) de sol. HCl (assumido) |
| u_{5B} | Incerteza associada ao V1 (1º volume de sol. HCl 0,84 Molar adicionado) L Erro não corrigido do titulador automático, utilizada na adição do 1º volume (3000 µL) de sol. HCl (assumido) |
| u_{6B} | Incerteza associada ao V1 (1º volume de sol. HCl 0,84 Molar adicionado) L Dúvida na leitura (resolução do seletor de volume) do titulador automático |
| u_{7B} | Incerteza do valor calculado $[H^+]$ para F1 (mol/L) |
| u_{8B} | Incerteza do valor da concentração do ácido titulante (CA) mol/L |

| Símbolo | Valor (±) | PA (%) | Distribuição de probabilidade | C_i Coeficiente de Sensibilidade | Incerteza Padrão PA = 68% (L) | Graus de Liberdade | Contribuição (%) | u_i^4 / v | |
|----------|--------------------|--------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|-------------|--------------------------------------|
| u_{1B} | 0,000010 L | 95,45 | normal | $k = 2,01$ | -102 L^{-1} | $\pm 0,0005075$ | 255 | 9,83 | $2,60062E-16$ |
| u_{2B} | 0,000010 L | 68 | padrão (assumida) | 1 | -102 L^{-1} | $\pm 0,0010200$ | infinito | 39,72 | |
| u_{3B} | 0,0000025 L | 100 | triangular | $\sqrt{6} = 2,449$ | -102 L^{-1} | $\pm 0,0001041$ | infinito | 0,41 | |
| u_{4B} | 0,000010 L | 95,45 | normal | $k = 2,01$ | 102 L^{-1} | $\pm 0,0005075$ | 255 | 9,83 | $2,60062E-16$ |
| u_{5B} | 0,000010 L | 68 | padrão (assumida) | 1 | 102 L^{-1} | $\pm 0,0010200$ | infinito | 39,72 | |
| u_{6B} | 0,0000025 L | 100 | triangular | $\sqrt{6} = 2,449$ | 102 L^{-1} | $\pm 0,0001041$ | infinito | 0,41 | |
| u_{7B} | 0,0000005 L | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | $72,90 \text{ L}^{-1}$ | $\pm 0,0000182$ | 10000000 | 0,01 | $1,0324E-26$ |
| u_{8B} | 0,0000005 L | 68 | padrão (assumida) | 1 | $-72,90 \text{ L}^{-1}$ | $\pm 0,0000365$ | 10000000 | 0,05 | $1,76518E-25$ |
| u_C | 0,0011440 L | 68 | Normal | | | | | 100,00 | 0,00000 |
| U | 0,0022889 L | 95,45 | Normal | k = 2,00 | | | | | $V_{eff} = 3293,1$ |

Onde: u_C = Incerteza Padrão Combinada; U = Incerteza Expandida; k = fator de abrangência;

PA = Nível da Confiança (Probabilidade de Abrangência); V_{eff} = graus de liberdade efetivos

9.5. APENDICE E

CÁLCULO DE E_0

| Símbolo | Nome / Fonte de incerteza |
|----------|---|
| u_{1B} | incerteza do valor de pH (pH 1) - calculado |
| u_{2B} | incerteza do valor de pH (pH 2) - calculado |
| u_{3B} | incerteza do valor de pH (pH 3) - calculado |
| u_{4B} | incerteza do valor de pH (pH 4) - calculado |
| u_{2B} | incerteza do valor de pH (pH 5) - calculado |
| u_{3B} | incerteza do valor de pH (pH 6) - calculado |
| u_{4B} | incerteza do valor de pH (pH 7) - calculado |
| u_{5B} | incerteza do valor de pH (pH 8) - calculado |
| u_{6B} | mv 1 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 1 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 2 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 2 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 3 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 3 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 4 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 4 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 5 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 5 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 6 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 6 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 7 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 7 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 8 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 8 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |

9.6. APENDICE F

Planilha de Cálculo de Estimativa de Incerteza dos Resultados de k (coeficiente angular)

| Símbolo | Valor (±) | PA (%) | Distribuição de probabilidade | | C_i Coeficiente de Sensibilidade | Incerteza Padrão PA = 68% (filária/mL) | Graus de Liberdade | Contribuição (%) | u_i^4 / v |
|----------|---------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------|-------------|
| | | | divisor para padronizar em 68% | | | | | | |
| u_{1B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | k = 2,00 | -121,3 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,12 | 25 | 60,14 | 8,7E-06 |
| u_{2B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | k = 2,00 | -54,6 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,05 | 25 | 12,9 | 3,6E-07 |
| u_{3B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | k = 2,00 | -54,60 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,05 | 25 | 12,9 | 3,6E-07 |
| u_{4B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | k = 2,00 | -54,60 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,05 | 25 | 12,9 | 3,6E-07 |
| u_{2B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | k = 2,00 | -14,83 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,01 | 25 | 0,90 | 1,9E-09 |
| u_{3B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | k = 2,00 | -14,84 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,01 | 25 | 0,90 | 1,9E-09 |
| u_{4B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | k = 2,00 | 13,36 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,01 | 25 | 0,73 | 1,3E-09 |
| u_{5B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | k = 2,00 | 13,36 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,01 | 25 | 0,73 | 1,3E-09 |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | -2,063 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,017 | 9,1E-12 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | -2,063 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,001450 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | -0,912 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,003401 | 3,5E-13 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | -0,912 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000283 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | -0,242 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,000240 | 1,7E-15 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | -0,242 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000020 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | 0,231 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,000217 | 1,4E-15 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | 0,231 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000018 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | 0,596 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,001450 | 6,3E-14 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | 0,596 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000121 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | 0,892 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,003255 | 3,2E-13 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | 0,892 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000271 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | 1,142 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,005331 | 8,5E-13 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | 1,142 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000444 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | 1,357 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,007530 | 1,7E-12 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | 1,357 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000627 | |
| u_C | 0,156 mV / unid pH | 68 | Normal | | | | | 100,00 | |
| U | 0,319 mV / unid pH | 95,45 | Normal | k = 2,04 | | | $V_{eff} = 61,50$ | | |

Onde: u_C = Incerteza Padrão Combinada; U = Incerteza Expandida; k = fator de abrangência;

PA = Nível da Confiança (Probabilidade de Abrangência)

9.7. APÊNDICE G

Cálculo do pH1

| Símbolo | Nome / Fonte de incerteza |
|----------|---|
| u_{1B} | incerteza do valor de pH (pH 1) - calculado |
| u_{2B} | incerteza do valor de pH (pH 2) - calculado |
| u_{3B} | incerteza do valor de pH (pH 3) - calculado |
| u_{4B} | incerteza do valor de pH (pH 4) - calculado |
| u_{2B} | incerteza do valor de pH (pH 5) -calculado |
| u_{3B} | incerteza do valor de pH (pH 6) - calculado |
| u_{4B} | incerteza do valor de pH (pH 7) - calculado |
| u_{5B} | incerteza do valor de pH (pH 8) - calculado |
| u_{6B} | mv 1 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 1 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 2 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 2 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 3 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 3 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 4 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 4 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 5 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 5 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 6 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 6 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 7 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 7 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |
| u_{6B} | mv 8 incerteza da medida da milivoltagem (Repetitividade = $s/\text{raiz}(n)$ s = desvio padrão amostral entre as medidas; n = 3 |
| u_{6B} | mv 8 resolução do potenciômetro (dúvida na leitura do potenciômetro digital com 3 casas decimais) |

9.8. APÊNDICE H

Planilha de Cálculo de Estimativa de Incerteza dos Resultados de k (coeficiente angular)

| Símbolo | Valor (±) | PA (%) | Distribuição de probabilidade divisor para padronizar em 68% | | C_i Coeficiente de Sensibilidade | Incerteza Padrão PA = 68% (filária/mL) | Graus de Liberdade | Contribuição (%) | u_i^4 / v |
|----------|---------------------------|--------------|---|--------------------|---------------------------------------|--|--------------------|------------------|-------------------------------------|
| u_{1B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | 52,9 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,05 | 25 | 50,45 | 3,1E-07 |
| u_{2B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | 25,5 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,03 | 25 | 11,71 | 1,7E-08 |
| u_{3B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | 9,14 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,01 | 25 | 1,51 | 2,8E-10 |
| u_{4B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | -2,45 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,00 | 25 | 0,11 | 1,4E-12 |
| u_{2B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | -11,31 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,01 | 25 | 2,31 | 6,5E-10 |
| u_{3B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | -18,68 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,02 | 25 | 6,30 | 4,9E-09 |
| u_{4B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | -24,90 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,02 | 25 | 11,19 | 1,5E-08 |
| u_{5B} | 0,002 unidade de pH | 95,45 | normal | $k = 2,00$ | -30,15 mV. (unid pH) ⁻² | ± 0,03 | 25 | 16,40 | 3,3E-08 |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | 0,899 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,015 | 3,3E-13 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | 0,899 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,00215 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | 0,426 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,003277 | 1,6E-14 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | 0,426 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000273 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | 0,151 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,000411 | 2,6E-16 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | 0,151 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000034 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | -0,043 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,000034 | 1,8E-18 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | -0,043 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000003 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | -0,043 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,000034 | 1,8E-18 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | -0,193 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000056 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | -0,315 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,001793 | 4,9E-15 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | -0,315 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000149 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | -0,418 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,003151 | 1,5E-14 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | -0,418 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000263 | |
| u_{6B} | 0,001 mV | 68 | normal | 1 | -0,506 pH ⁻¹ | ± 0,00 | 2 | 0,004625 | 3,3E-14 |
| u_{6B} | 0,0005 mV | 100 | retangular | $\sqrt{3} = 1,732$ | -0,506 pH ⁻¹ | ± 0,00 | infinito | 0,000385 | |
| u_C | 0,074 mV / unid pH | 68 | Normal | | | | | 100,00 | |
| U | 0,151 mV / unid pH | 95,45 | Normal | k = 2,03 | | | | | $V_{eff} = 80,03$ |

Onde: u_C = Incerteza Padrão Combinada; U = Incerteza Expandida; k = fator de abrangência;

PA = Nível da Confiança (Probabilidade de Abrangência)