

Relatório de Trabalho de Campo
Cananéia - novembro de 2008

Carine de Godoi Rezende Costa	5653276
Carla Nishizaki	5653234
Danilo Rodrigues Vieira	5653262
Juliana dos Santos Ribeiro	5653446
Natália Tasso Signorelli	5653363

Sumário

1	Introdução	p. 3
1.1	Área de estudo	p. 3
1.2	Oxigênio dissolvido	p. 4
1.3	Sistema carbonato	p. 4
1.4	Clorofila-a	p. 7
1.5	Objetivos	p. 8
2	Materiais e métodos	p. 9
2.1	Oxigênio dissolvido	p. 9
2.2	Parâmetros do sistema carbonato	p. 12
2.3	Salinidade	p. 14
2.4	Clorofila-a	p. 14
3	Resultados e discussão	p. 15
4	Conclusão	p. 25
	Gráficos de Gran	p. 26
	Referências Bibliográficas	p. 31

1 Introdução

1.1 Área de estudo

A área de trabalho localiza-se no litoral sul do estado de São Paulo, mais especificamente no complexo estuarino-lagunar Cananéia–Iguape, entre a Ilha de Cananéia e a Ilha Comprida. O mapa na Figura 1.1 ilustra a área de estudo.

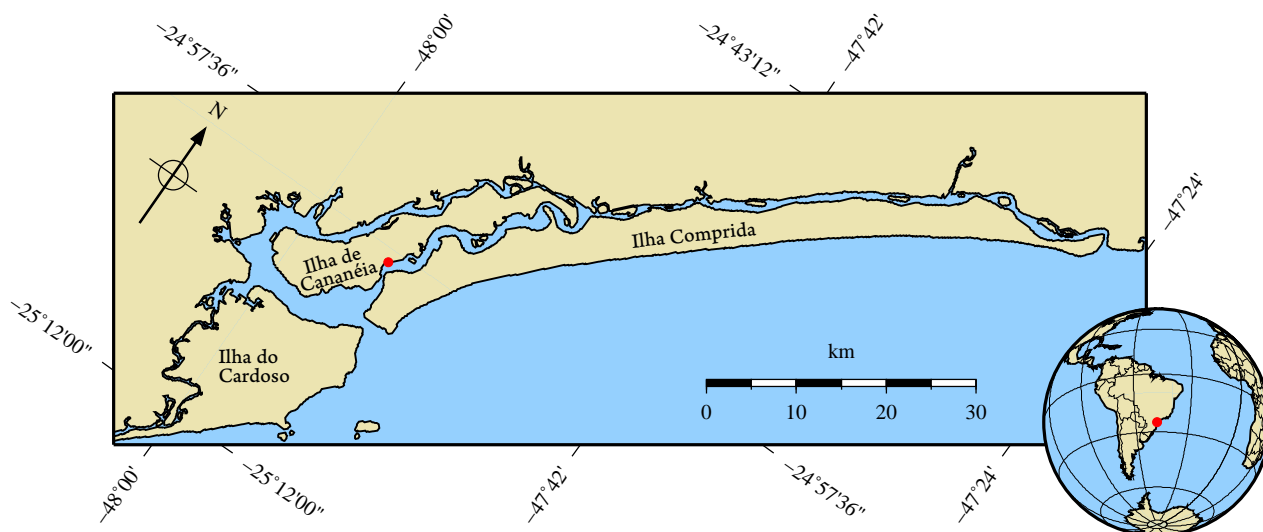


Figura 1.1: o complexo estuarino-lagunar Cananéia–Iguape. Escala 1:650 000.

1.1.1 Aspectos geográficos

O complexo estuarino-lagunar da região é constituído por um conjunto de pequenos estuários com algumas lagoas costeiras. O conjunto é representado pelo canal principal, semelhante a um rio de largura média, não maior que 1km, com o comprimento de cerca de 75 km. Segue paralelamente à orla oceânica, ficando separado dela por uma faixa arenosa estreita, representada pela Ilha Comprida. Comunica-se com o mar aberto pelas Barras de Cananéia ao sul, e de Icapara ao norte.

Ao norte da laguna há um único leito de largura inferior a 1 km. Este canal abre-se em dois braços—o Mar de Cananéia e o Mar de Cubatão, este situado entre o continente e a ilha de Cananéia onde encontra-se a cidade de mesmo nome na face sudoeste.

A ilha de Cananéia tem extensão aproximada de 27 km e largura variando de 1 a 5km. Ao norte dessa ilha, diante do canal, encontra-se a zona mais ampla do sistema lagunar—a baía de Trepandé, onde desembocam os dois braços citados. A região principal é separada do mar pela Ilha Comprida, que possui 73 km de extensão e entre 2 e 4 km de comprimento. Há, em ambas as extremidades, dois maciços montanhosos contornados por dois outros braços representados pelo rio Ribeira e pelo Arapíra, que chegam ao mar por meio de estreitos de secundários—a Barra do Ribeira ao norte de Iguape e a de Arapíra que ladeiam os dois maciços.

Os canais que circundam a ilha de Cananéia têm larguras de 1 a 3 km, com profundidades de no máximo 20 m (média de 6 m). A circulação e a distribuição de propriedades da água nesses canais e em todo o complexo estuarino-

lagunar são dominadas pela maré e pelos fluxos de água doce. Toda a região é essencialmente arenosa, tendo raros afloramentos de terras argilosas avermelhadas, existindo em certos lugares elevações rochosas de pequenas dimensões.

A topografia desta região é relativamente plana, com altitudes raramente ultrapassando 10m. As exceções são as intrusões alcalinas, como o morro de São João (em Cananéia, com 120 m) e o Morrete (na Ilha Comprida, com 40 m).

1.1.2 Aspectos climáticos

No litoral paulista o clima está relacionado à alternância dos sistemas de massas de ar tropical formadas pelo Anticiclone Tropical Atlântico (ATAS) e massas de ar polar oriundas do Anticiclone Polar Migratório (APM) (Sant'Anna Neto, 1990). Essas massas de ar sofrem freqüentes perturbações vindas de sistemas frontais sob a forma de frentes frias, quentes e estacionárias, além de fenômenos localizados como a formação de centros de baixa pressão (Cazzoli y Goya & Tessler, 2000).

O balanço pluviométrico indica verões chuvosos e invernos secos, valores pluviométricos máximos ocorrendo entre janeiro e março (média de 266,9 mm) e mínimos ocorrendo entre julho e agosto (média de 96,3 mm). A precipitação média anual registrada na Base de Cananéia no período de 25 anos (1956–1980) foi de 2269mm, chegando a 2300mm (Silva, 1989). O período das chuvas ocorre de dezembro a abril e o período de estiagem ocorre de maio a novembro. Os valores médios da umidade relativa do ar variam entre 87% e 89%, na série de 38 anos. A evaporação anual é de 1656,6 mm, abaixo dos valores encontrados para precipitação.

Segundo Sant'Anna Neto (1990) a temperatura média anual é de 21,3 °C. A temperatura média mensal mais alta é de 27,8 °C (em fevereiro) e a média mensal mais baixa é de 19,8 °C (em julho).

Os ventos predominantes na região sopram do quadrante Sudoeste com uma freqüência de 46,9% no período de janeiro a setembro, com intensidades de 3,0 a 3,5 m/s. Ventos fortes são excepcionais, podendo atingir 20,0 m/s.

1.2 Oxigênio dissolvido

A concentração de oxigênio na água é controlada por fluxos na interface com a atmosfera e por assimilação e produção biológica. Essa concentração é importante para a compreensão de processos químicos e biológicos que ocorrem no oceano (HANSEN, 1999).

A diferença entre a saturação de oxigênio (teórica) e o valor encontrado é chamada de utilização aparente do oxigênio (UAC, na sigla em inglês). A UAC varia, em geral, de 0 a 120%, e, em extremos, pode atingir 300% em águas muito produtivas (HANSEN, 1999).

1.3 Sistema carbonato

De acordo com Leonardo (2001), Emerson e Hedges (2008), o sistema carbonato é um dos mais importante no oceano do ponto de vista químico, principalmente porque controla as relações ácido-base entre as espécies químicas inorgânicas do átomo de carbono da água do mar, regulando o pH, governa o ciclo do carbono e auxilia no controle da pressão parcial do dióxido de carbono na atmosfera.

É caracterizado, portanto, por quatro parâmetros mensuráveis: alcalinidade total (AT), carbono inorgânico total dissolvido (CT), pH e pressão parcial do CO₂ (pCO₂). A AT e CT são independentes da temperatura, ao contrário do pH e da pCO₂ (LEWIS; WALLACE, 1998).

As equações 1.1 a 1.4 controlam esse sistema (DURIGON, 2005):



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (1.3)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^{2-}]}{\text{HCO}_3^-} \quad (1.4)$$

Existem diferentes formulações de K_1 e K_2 . As mais comumente utilizadas são, segundo Pierrot (2007):

- K_1, K_2 de Roy, et al, 1993;
- K_1, K_2 de Goyet & Poisson, 1989;
- K_1, K_2 de Hansson, 1973 reanalisada por Dickson & Millero, 1987;
- K_1, K_2 de Mehrbach et al, 1973 reanalisada por Dickson & Millero, 1987;
- K_1, K_2 de Hansson & Mehrbach reanalisada por Dickson & Millero, 1987;
- K_1, K_2 de Mehrbach et al, 1973;
- K_1, K_2 de Mehrbach et al;
- K_1, K_2 der Millero, 2005.

Conhecendo os valores da temperatura, salinidade, da pressão, das constantes de equilíbrio, a abundância dos constituintes da água do mar e dois destes parâmetros, é possível determinar os dois restantes (LEWIS; WALLACE, 1998), através de equações que os relacionam às medidas de AT, pH, CT e pCO_2 e às constantes de equilíbrio K_1 e K_2 (LEONARDO, 2001).

1.3.1 Carbono inorgânico total dissolvido

Carbono inorgânico total dissolvido (CT) é a soma do CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} dissolvidos na água do mar.

1.3.2 Pressão parcial do CO_2

A pressão parcial do CO_2 (pCO_2) é a razão entre a concentração de CO_2 dissolvido e sua constante de solubilidade (GIESKES, 1975).

É controlada, principalmente, pela temperatura, CT, AT e salinidade (TAKAHASHI; OLAFSSON; GODDARD, 1993; LEWIS; WALLACE, 1998).

1.3.3 pH

O pH reflete o estado termodinâmico dos sistemas ácido-base no ambiente marinho e do sistema carbonato em particular (responsável pelo controle do pH oceânico e pelo efeito tampão desta solução) (SKIRROW, 1975).

Existem quatro escalas diferentes de pH (em mol/kg SW), segundo Lewis e Wallace (1998), Durigon (2005):

- concentração de íon H^+ total;
- da água do mar;
- concentração de H^+ livre;
- NBS (National Bureau of Standards, atualmente, National Institute of Standards and Technology).

É controlado, em escalas geológicas pelo equilíbrio água–minerais (rochas ígneas, sedimentos, etc.) e em escalas de tempo mais curtas (10^4 – 10^5 anos), pelo sistema carbonato (EMERSON; HEDGES, 2008; MILLERO, 1996), e sua distribuição pode variar entre $8,0 \pm 0,2$ (SKIRROW, 1975).

1.3.4 Alcalinidade total

A alcalinidade total (A_T) é definida como...

...o balanço de cargas dos principais íons que compõem a salinidade da água do mar. Na prática, é definida como a concentração de íons hidrogênio, em mols, necessária para neutralizar as bases fracas em 1 kg de água do mar (MILLERO, 1996). As concentrações de NH_3 e de HS^- são tão baixas em oceano aberto que podem ser negligenciadas, porém, são significantes em áreas anóxicas (DICKSON; GOYET, 1994).

A relação da alcalinidade total com as bases e ácidos fracos possibilita uma definição operacional de alcalinidade total em termos de sistemas ácido-base atuantes na água do mar (DURIGON, 2005).

...o número de mols de íons hidrogênio equivalente ao excesso de receptores de prótons (bases formadas por ácidos fracos com uma constante de dissociação $K \leq 10^{-4,5}$ a $25^\circ C$ e força iônica zero) sobre doadores de prótons (ácidos com $K > 10^{-4,5}$) em um quilo de amostra. (DICKSON; GOYET, 1994)

Seguindo a definição acima, Emerson e Hedges (2008) dá a Equação 1.5 para a alcalinidade total (A_T).

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [H_3SiO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [OH^-] - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] \quad (1.5)$$

A A_T é afetada pelo processo de dissolução-precipitação de $CaCO_3$ (a dissolução tende a elevar seu valor enquanto que a precipitação tende a reduzi-lo) (??).

Os valores de A_T variam entre 2300 a 2600 $\mu mol \cdot kg^{-1}$ e é importante no estudo de águas costeiras sob influência da ressurgência e mistura com água doce, e até como índice de análise de massas d'água (DURIGON, 2005).

1.3.5 Importância do estudo do sistema carbonato no oceano

Estudar o sistema carbonato é importante devido suas propriedades nos processos oceânicos e nas inter-relações da água do mar com os outros reservatórios de carbono (DURIGON, 2005)

Estas propriedades são:

- CO_2 dissolvido é utilizado pelo fitoplâncton marinho, durante sua produção primária, processo o inicial da cadeia alimentar oceânica;

- CO_2 dissolvido é regenerado, biologicamente ou quimicamente, através dos processos de respiração e oxidação de matéria orgânica particulada;
- o efeito tamponante dos íons HCO_3^- e CO_3^{2-} é importante controlador do pH marinho, influenciando, então, os outros equilíbrios químicos oceânicos;
- a precipitação de carbonato de cálcio, isoladamente e para a formação de carapaças de organismos marinhos, assim como a sua dissolução, afetam a composição geoquímica dos sedimentos marinhos;
- o $^{14}\text{CO}_2$ formado na atmosfera superior e dissolvido no oceano é utilizado como traçador radioativo em medidas de taxas de circulação de águas profundas;
- os processos de troca gasosa entre o oceano e a atmosfera são importantes para o balanço global do CO_2 atmosférico e na previsão de futuras alterações climáticas.

1.3.6 Sistema carbonato em áreas costeiras

A zona costeira, que representa o elo entre os reservatórios terrestre, oceânico e atmosférico (DURIGON, 2005), representa 7% da superfície dos oceanos e é responsável por 30% da produtividade marinha (??).

O fato de estas regiões serem rasas permite que a zona eufótica represente parte considerável da coluna de água, podendo chegar até o fundo. Além disso, há interação entre os processos pelágicos e bênticos (DURIGON, 2005).

Em relação aos ecossistemas estuarinos, Durigon (2005) afirmam que o estado metabólico (balanço entre produção primária e respiração) está ligado à entrada de nutrientes inorgânicos e de material orgânico lábil, pois a fotossíntese é dependente, em parte, da disponibilidade de nutrientes inorgânicos, enquanto que a respiração é dependente da disponibilidade de material orgânico lábil.

O carbono inorgânico que entra nos estuários pode ser transportado de diversas maneiras: uma parte é exportada a zonas marítimas próximas, outra é emitida para a atmosfera na forma de CO_2 e uma outra parte permanece na coluna de água e no sedimento (DURIGON, 2005). Segundo o mesmo autor, parte do carbono inorgânico nesse sedimento é degradada por várias rotas metabólicas, o que eleva os fluxos de carbono inorgânico.

Essas regiões possuem grande variabilidade espacial e temporal dificultando a análise das trocas de CO_2 na interface ar-mar relacionadas aos intensos processos físicos e biológicos destes locais (DURIGON, 2005).

A produção primária é limitada pela elevada turbidez e por grandes mudanças na salinidade. Além disso, os metabolismos predominantes na coluna de água e nos sedimentos são heterotróficos e, portanto, o sistema marinho destas áreas tende a fornecer CO_2 para a atmosfera (????). Sendo assim, os estuários apresentam uma supersaturação de CO_2 em relação à atmosfera, com pressões parciais que variam entre 500 e 9500 μatm (DURIGON, 2005).

1.4 Clorofila-a

Geralmente as águas dos estuários são biologicamente mais produtivas do que as dos rios e do oceano adjacentes, graças a características como a baixa profundidade (que favorece a relação entre a coluna de água e os sedimentos), a alta disponibilidade de energia (proveniente da variação das marés e dos gradientes de densidade que são gerados pela entrada de água do mar), além da grande quantidade de material antrópico que chega ao sistema (aumentando a carga de nutrientes, estimulando a produtividade desses corpos de água e na maioria das vezes acentuando um processo de eutrofização) (ANCONA, 2007).

O papel do fitoplâncton nestes sistemas é fundamental, uma vez que, estando na base da cadeia alimentar, deles dependem a generalidade das comunidades marinhas, principalmente no que diz respeito à obtenção de energia (ANCONA, 2007).

A captação de energia radiante pelos organismos autotróficos é feita através de pigmentos existentes nos cloroplastos destas células. Dentre todos os pigmentos, o que se destaca é a clorofila-a, devido ao seu papel em todo o

processo da fotossíntese. Sendo assim, pode ser assumida uma relação direta entre a quantidade desse pigmento e a concentração de biomassa do fitoplâncton. Esta relação pode variar dependendo da espécie e do estado nutricional do organismo (ANCONA, 2007).

1.5 Objetivos

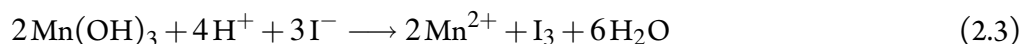
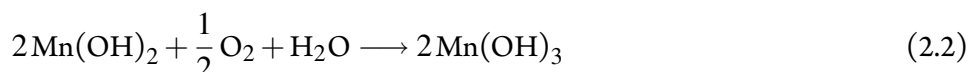
O objetivo desse trabalho é a análise dos parâmetros do sistema carbonato, bem como a relação entre eles e com os fatores físicos (principalmente a temperatura), químicos (pH) e biológicos (clorofila-a).

2 *Materiais e métodos*

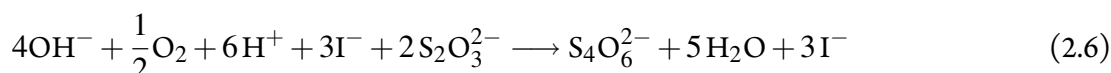
2.1 Oxigênio dissolvido

Para a determinação do oxigênio dissolvido (OD) foi utilizado o método de Winkler (1888) modificado. Este método é sensível aos níveis de oxigênio oceânicos (0–400 $\mu\text{mol/kg}$) e se baseia no fato de que o oxigênio contido na água do mar oxida o iodeto a iodo quantitativamente, na presença de uma solução alcalina de manganês II. A quantidade de iodo gerada é determinada através de uma titulação com solução padrão de tiosulfato (DICKSON; GOYET, 1994).

As relações estequiométricas envolvidas na reação são:



No total:



2.1.1 Determinação do branco de reagentes

Na determinação do OD é importante descontar a influência que os reagentes têm nos resultados. Para isso, determina-se o branco dos reagentes.

Para esta determinação foram utilizados:

- béquer de 150 ml;
- 50 ml de água destilada;
- 1 ml de ácido sulfúrico;
- 0,5 ml de iodeto alcalino (KI - 3,6 M e KOH 5,4 M);
- 0,5 ml de cloreto de manganês II (2 M);
- 2 ml de iodato padrão ($0,1667 \times 10^{-2}$ M);
- 0,5 ml de amido;
- solução de tiosulfato de sódio (2 M)
- bureta Bürette Digital Easy Calibration, marca Brand, com 25 ml de capacidade, escala 0,01 e precisão de $\pm 0,1\%$;
- agitador magnético;

Em um béquer de 150 ml, foram adicionados 50 ml de água destilada, 1 ml de ácido sulfúrico, 0,5 ml de iodeto

alcalino e 0,5 ml de cloreto de manganês II, separadamente, nesta seqüência. Entre a adição dos reagentes, a amostra foi agitada a fim de evitar a formação de hidróxido de manganês. Em seguida, foi adicionado 1 ml de iodato de potássio.

O iodo foi titulado com tiosulfato de sódio e 0,5 ml de amido foi utilizado como indicador de viragem. Tomou-se nota do volume de tiosulfato gasto (V_1).

Adicionou-se à solução mais 1 ml de iodato de potássio e a titulou-se novamente. Anotou-se o volume total de tiosulfato gasto (V_2).

Com os volumes, calculou-se o volume do branco, através da equação 2.7:

$$V_b = 2V_1 - V_2 \quad (2.7)$$

A concentração de oxigênio dissolvido (D_{OR}) nos reagentes utilizados para a fixação da amostra é dada pela equação 2.8:

$$D_{OR} = \frac{1000 \times V_R \times 0,0017}{V_0} \quad (2.8)$$

Onde V_R é a soma dos volumes de iodeto alcalino e cloreto de manganês II utilizados e V_0 é o volume da amostra (ou volume dos frascos de coleta utilizados).

2.1.2 Padronização do tiosulfato de sódio

Na padronização foram utilizados:

- béquer de 150 ml;
- 10 ml de iodato padrão ($0,1667 \times 10^{-2}$ M);
- 50 ml de água destilada;
- 0,5 ml de amido;
- 1 ml de ácido sulfúrico;
- solução de tiosulfato de sódio (2 M)
- 0,5 ml de iodeto alcalino (KI - 3,6 M e KOH 5,4 M);
- bureta Bürette Digital Easy Calibration, marca Brand, com 25 ml de capacidade, escala 0,01 e precisão de $\pm 0,1\%$;
- 0,5 ml de cloreto de manganês II (2 M);
- agitador magnético;

Seguindo os mesmos procedimentos de preparação do branco, foram adicionados, em um béquer de 150 ml, 1 ml de ácido sulfúrico, 0,5 ml de iodeto alcalino e 0,5 ml de cloreto de manganês II e 10 ml de solução-padrão de iodato.

O iodo formado foi titulado com solução de tiosulfato de sódio até que ficasse amarelo claro. Neste momento foi adicionado 0,5 ml de indicador (amido), e a titulação continuou até a descoloração. Anotou-se o volume de tiosulfato gasto. Repetiu-se a titulação três vezes.

As equações estequiométricas envolvidas na reação são as equações 2.5 e 2.4, nesta ordem, apresentadas no item 1. De acordo com elas, 1 mol de KIO_3 reage com 6 mols de $Na_2S_2O_3$.

Então, descontando-se a influência do oxigênio presente nos reagentes, a concentração do tiosulfato pode ser calculada através da equação 2.9.

$$M_{S_2O_3^-} = \frac{6 \times M_{IO_3^-} \times V_{IO_3^-}}{V_{S_2O_3^-} - V_b} \quad (2.9)$$

Onde $M_{S_2O_3^-}$ é a concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol/l), $M_{IO_3^-}$ é a concentração de iodato padrão

(mol/l), $V_{IO_3^-}$ é o volume da solução de iodato padrão (ml), $V_{S_2O_3^{2-}}$ é a média dos volumes de solução de tiosulfato gastos na titulação (ml) e V_b é o volume gasto na determinação do branco de reagentes (ml).

2.1.3 Determinação da concentração de oxigênio dissolvido (OD)

Para determinar a concentração de OD nas amostras foram utilizados:

- béquer de 150 ml;
- 50 ml de água destilada;
- 1 ml de ácido sulfúrico;
- 0,5 ml de iodeto alcalino (KI - 3,6 M e KOH 5,4 M);
- 0,5 ml de cloreto de manganês II (2 M);
- 0,5 ml de iodato padrão ($0,1667 \times 10^{-2}$ M);
- 0,5 ml de amido;
- solução de tiosulfato de sódio (2 M)
- bureta Bürette Digital Easy Calibration, marca Brand, com 25 ml de capacidade, escala 0,01 e precisão de $\pm 0,1\%$;
- agitador magnético;

As amostras foram coletadas em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada, com capacidade de volume, V_f , aproximada de 60 ml. Adicionou-se 0,5 ml de cloreto de manganês II e 0,5 ml de iodeto alcalino. Agitou-se a amostra para que todo o oxigênio da amostra reagisse com o hidróxido de manganês.

Durante todo o processo de coleta e fixação da amostra, todos os cuidados necessários para evitar a formação de bolhas foram tomados.

Após 30 minutos, adicionou-se 1 ml de ácido sulfúrico e agitou-se até completa dissolução do precipitado.

A amostra foi totalmente transferida para um béquer de 150 ml e foi titulada com tiosulfato de sódio. 0,5 ml de amido foi utilizado como indicador do ponto de equivalência.

De acordo com a equação 2.6, 1 mol de O_2 equivale a 4 mols de tiosulfato e a concentração de OD na amostra, na CNTP, pode ser calculada através da equação 2.10.

$$[OD] = \frac{5603,5 \times M_{S_2O_3^{2-}} \times (V - V_b)}{V_f - V_R} - D_{OR} \quad (2.10)$$

Onde [OD] é a concentração de OD (ml/l), a constante 5603,5 é o volume ocupado por $\frac{1}{4}$ de mol de oxigênio dissolvido (ml), $M_{S_2O_3^{2-}}$ é a concentração da solução de tiosulfato de sódio, V é o volume de tiosulfato gasto na titulação, V_{S_b} é o volume gasto na titulação do branco (ml), V_f é o volume total da amostra (volume do frasco - ml) e V_R é o volume de iodeto alcalino e cloreto de manganês II adicionados (ml).

Por fim, a concentração de oxigênio dissolvido foi convertida de ml/l para $\mu\text{mol}/\text{kg-H}_2\text{O}$ mar através da equação 2.11

$$[O_2] = \frac{44,615 \times [OD]}{\rho_{sw}} \quad (2.11)$$

Onde $[O_2]$ é a concentração de oxigênio dissolvido na amostra em $\mu\text{mol}/\text{kg-H}_2\text{O}$ mar e a constante 44,615 é igual a 1000/volume molar do oxigênio na CNTP.

Para o cálculo da densidade (ρ_{sw}) mediu-se a temperatura e a salinidade da amostra e utilizou-se a função `sw_dens0` do MATLAB.

Análise dos resultados obtidos

Após o cálculo de concentração de oxigênio dissolvido, foi realizada a análise dos dados obtidos.

Para os resultados cuja a diferença não ultrapassava a precisão do método foram realizadas médias entre as réplicas. Para as outras amostras, foram feitas análise de tendências e escolhidos os valores considerados mais apropriados.

2.1.4 Porcentagem de saturação de oxigênio

Com as concentrações de OD, em $\mu\text{mol}/\text{kg}\text{-H}_2\text{O}$ mar, é possível obter a porcentagem de saturação de oxigênio nas amostras.

Os cálculos são feitos a partir das equações 2.12 e 2.13.

$$C_s = \exp\left(-135,29996 + \frac{1,572288 \times 10^5}{T} - \frac{6,637149 \times 10^7}{T^2} + \frac{1,243678 \times 10^{10}}{T^3} - \frac{8,621061 \times 10^{11}}{T^4} - S \times \left(0,020573 - \frac{12,142}{T} + \frac{2363,1}{T^2}\right)\right) \quad (2.12)$$

em que T é a temperatura em Kelvin e S é a salinidade.

$$[\%_{\text{sat}}] = \frac{[\text{O}_2]}{C_s} \times 100 \quad (2.13)$$

2.2 Parâmetros do sistema carbonato

2.2.1 Determinação do pH

Para determinar o pH da amostra foram utilizados:

- pHmetro, modelo 826 pH Mobile, marca Ω Metrohm, com precisão de $\pm 0,001$ unidades de pH;
- sensor de temperatura, com precisão de $\pm 0,1$ °C;
- eletrodo de vidro combinado;
- soluções-padrão de TRIS (2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol) e AMP (2-aminopiridina).

A determinação do pH foi feita segundo Dickson e Goyet (1994).

O pHmetro foi previamente calibrado com as soluções-padrão de TRIS e AMP. Após a calibração, mediu-se o pH e registrou-se a temperatura da amostra.

Correção para temperatura *in situ*

Através dos valores de AT e das constantes de equilíbrio, corrigiu-se o pH medido para o pH *in situ*. As equações de equilíbrio foram resolvidas através do *software* CO2SYS, desenvolvido por Lewis e Wallace (1998), utilizando-se as constantes de equilíbrio K_1 e K_2 do sistema carbonato, de Cai e Wang (1998), como determinado por Dickson e Millero (1987) e utilizado por Emerson e Hedges (2008).

2.2.2 Determinação da alcalinidade total (AT)

A determinação da AT foi feita seguindo Dickson e Goyet (1994).

Para a determinação da AT foi necessário, previamente, padronizar o ácido titulante (HCl).

Na padronização foram utilizados:

- 100 ml de solução-padrão de TRIS, $2,5 \times 10^3$ mol/l;
- solução de HCl, 0,1 mol/l;
- bureta Bürette Digital Brand e agitador magnético;
- béquer de 200 ml;
- pHmetro, modelo 826 pH Mobile, marca Ω Metrohm, com precisão de $\pm 0,001$ unidades de pH;
- um sensor de temperatura, com precisão de $\pm 0,1$ °C;
- eletrodo de vidro combinado;

Inicialmente adicionou-se 2,5 ml de ácido titulante e esperou-se até que o pH fosse estabilizado. Em seguida foi adicionada uma alíquota de 0,1 ml da solução de HCl. Depois de estabilizado o pH, anotou-se o potencial e a temperatura. O procedimento se repetiu até que o pH atingisse um valor aproximado de 3,0.

Na titulação da amostra de água do mar foram utilizados:

- 100 ml da amostra;
- solução de HCl, 0,1 mol/l;
- bureta Bürette Digital Brand e agitador magnético;
- béquer de 200 ml;
- pHmetro, modelo 826 pH Mobile, marca ω Metrohm, com precisão de $\pm 0,001$ unidades de pH;
- um sensor de temperatura, com precisão de $\pm 0,1$ °C;
- eletrodo de vidro combinado;

Inicialmente adicionou-se 1,5 ml de ácido titulante e esperou-se até que o pH se estabilizasse. Anotou-se também o potencial e a temperatura.

Em seguida foi adicionada uma alíquota de 0,1 ml da solução de HCl. Depois de estabilizado o pH, anotou-se o potencial e a temperatura. O procedimento se repetiu até que o pH atingisse um valor aproximado de 5,0. A partir deste momento, a alíquota de ácido adicionada passou a ser de 0,05 ml, até que o pH fosse 3,5. Então, o volume de ácido adicionado voltou a 0,1 ml, e o procedimento se repetiu até que o pH fosse aproximadamente 3,0.

Tanto nos resultados da padronização quanto nos da titulação da amostra aplicou-se o método de Gran simples através da equação:

$$G = \left[(v_0 + v) \times 10^{\left(\frac{E \times F}{\ln 10 \times R \times T \times 1000} \right)} \right] \times 0,001 \quad (2.14)$$

Onde G é a função de Gran, v_0 é o volume de amostra titulada (ml), v é o volume de ácido adicionado (ml), E é o potencial da solução (mV), F é a constante de Faraday ($96,4853 \times 10^3$ C/mol), R é a constante universal dos gases ideais ($8,31451$ J/K·mol) e T é a temperatura absoluta da solução (K).

Aos dez últimos valores, desprezando-se os dois últimos, ajustou-se uma reta de regressão e obteve-se o volume de equivalência. Tais procedimentos foram realizados em linguagem MATLAB (funções `polyfit`, `fitttype`, `coeffvalues` e `roots`).

Através do volume de equivalência (v_{eq}) pôde-se calcular a concentração do ácido (equação 2.15) e o valor da AT (equação 2.16).

$$G_{HCl} = \frac{[Tris] \times v_0}{v_{eq}} \quad (2.15)$$

Onde M_{HCl} é a concentração de ácido titulante (mol/l), $[Tris]$ é a concentração de padrão (mol/l), v_0 é o volume da amostra titulada (ml) e v_{eq} é o volume de equivalência (ml).

$$A_T = \frac{[M_{HCl}] \times v_{eq}}{\rho_{sw} \times v_0} \quad (2.16)$$

Onde A_T é o valor da alcalinidade total da amostra (mol/kg-H₂O mar), M_{HCl} é a concentração do ácido titulante (mol/l), v_0 é o volume de amostra titulada (ml), v_{eq} é o volume de equivalência (ml) e ρ_{sw} é a densidade da água do mar (kg/l).

A densidade da água do mar foi calculada através de rotinas do MATLAB (função `sw_dens0`).

2.2.3 Alcalinidade normalizada para a salinidade

A alcalinidade normalizada foi obtida fazendo-se uma regra de três simples em função da salinidade média do dia, que foi igual a 23.

2.2.4 Carbono inorgânico total dissolvido e pressão parcial do CO₂

A partir dos dados de AT e pH obteve-se os valores de carbono inorgânico total dissolvido (CT) e pressão parcial do CO₂ (pCO₂), através do *software* CO2SYS, desenvolvido por Lewis e Wallace (1998), utilizando-se as constantes de equilíbrio K_1 e K_2 do sistema carbonato, de Cai e Wang (1998), e a constante de KSO₄ de Dickson como determinado por Dickson e Millero (1987) e utilizado por Emerson e Hedges (2008).

2.3 Salinidade

A condutividade das amostras foram medidas através do salinômetro Beckman Industrial, utilizando água padrão com clorinidade 19,3755% e K_{15} igual a 1,00005‰.

A condutividade foi convertida em salinidade através da rotina `sw_salt`, em ambiente MATLAB.

2.4 Clorofila-a

O pigmento clorofila-a foi quantificado por meio da espectrofotometria.

O método utilizado baseou-se na metodologia de Aminot e Chaussepé (1983).

Primeiramente, filtrou-se uma quantidade conhecida de amostra (volume foi medido com proveta) utilizando filtro microfibras de vidro GM-F5 (diâmetro 47 mm) e bomba de sucção com pressão até 5 kPa (0,5 atm) para não romper as células.

Dobrou-se o filtro ao meio com o auxílio de pinças, evitando ao máximo a perda ou contaminação do material filtrado. Daí, guardou-se o filtro em envelope amarelo, que foi armazenado em *freezer*.

Para a maceração, colocou-se o filtro dentro do tubo de ensaio e acrescentou-se, em 2 alíquotas, 12 mL de acetona 90%. A amostra foi macerada com um bastão de plástico.

Os tubos foram mantidos ao abrigo da luz e sob refrigeração, durante 24 h.

Após este período utilizou-se a centrífuga, durante 15 minutos, para a decantação do material particulado. O sobrenadante foi transferido para uma cubeta de comprimento óptico igual a 5 cm.

Realizou-se a leitura dos brancos num espectrofotômetro (Micronal B382) nos comprimentos 750, 664, 647 e 630 nm, correspondentes aos máximos de absorção do pigmento (método tricromático segundo ??). Essa leitura foi feita a fim de retirar a influência da acetona nos resultados.

Em seguida realizou-se a leitura das amostras, seguindo os mesmos procedimentos da leitura dos brancos.

$$Cl_a = \frac{(11,85A_{664} - 1,54A_{647} - 0,08A_{630}) \times V_a}{V \times C_o} \quad (2.17)$$

em que V_a é o volume de acetona adicionado, V é o volume de água filtrada e C_o é o comprimento óptico da cuba.

3 *Resultados e discussão*

A salinidade variou bastante no período amostrado, acompanhando as variações da maré Figura 3.2. Como esperado, os maiores valores medidos encontravam-se no fundo (8 m), evidenciando a maior influência de águas marinhas. A diferença entre as salinidades de superfície e fundo mantiveram-se praticamente constantes durante toda a estação.

Houve um ligeiro declínio de temperatura em torno de 11 horas, em que as temperaturas de superfície e fundo estão mais próximas, indicando menor estratificação da coluna d'água. Ao final da estação fixa, a coluna d'água encontrava-se mais estratificada. Nesse horário, os valores de temperatura de superfície foram os mais elevados Figura 3.3.

O pH medido no fundo foi menor durante toda a estação fixa, exceto na primeira coleta, em que encontrava-se ligeiramente maior do que na superfície. Essa diferença pode estar relacionada aos erros associados às primeiras medidas. No final da estação os valores voltaram a se aproximar. Ainda sim, as diferenças entre os valores de pH ao longo da estação fixa foram pequenas, devido a propriedade tampão da água do mar.

Assim como a salinidade, as variações nas concentrações de oxigênio na superfície foram seguidas pelas variações no fundo. A exceção ocorreu na estação 5, já que na superfície houve um aumento na concentração de oxigênio dissolvido e no fundo houve uma pequena diminuição Figura 3.5.

De modo geral, os valores de oxigênio encontrados, tanto na superfície quanto no fundo, apresentam-se abaixo da saturação, exceto nas estações 4 e 5. Às 13h, as águas superficiais encontravam-se saturadas e, às 14h30, supersaturadas. No fundo, a variação da saturação de OD foi menor, encontrando-se em torno de 90%.

A alcalinidade em superfície foi menor que no fundo durante toda a amostragem Figura 3.7. Normalizando-a pela salinidade retirou-se o efeito desta última sobre a alcalinidade, visto que ambas são determinadas pelos mesmos íons. O perfil da alcalinidade normalizada mostrou-se estratificado, sendo que os maiores valores encontravam-se na superfície, como pode ser visto na Figura 3.10. A inversão do perfil (maior no fundo e menor na superfície) revela a influência da salinidade na determinação da alcalinidade total. A variação da alcalinidade total normalizada pode ser explicada pela influência do sistema carbonato.

O carbono inorgânico total dissolvido se comportou da mesma forma que a alcalinidade, visto que os dois parâmetros são muito afetados pelo sistema carbonato. A semelhança pode ser verificada nas Figura 3.8 e Figura 3.7.

As pressões parciais do CO₂ no fundo e na superfície ficaram próximas durante toda a amostragem. Os valores mínimos, tanto na superfície quanto no fundo, foram encontrados na estação 3, e os valores máximos na estação 1. Foi possível observar uma discrepância entre os primeiros (primeira estação) e os demais, o que pode ser explicado pelo erro associado às primeiras medidas de pH, já que a pressão parcial foi calculada através desse valor (Figura 3.9).

Tratando-se da concentração de clorofila-a, esta se apresentou maior no fundo do que na superfície. A maior produção a 8 m pode ser explicada pela inibição da fotossíntese na superfície devido a alta intensidade luminosa (Figura 3.12). Durante a estação 3, houve um erro de amostragem: a garrafa, no momento da reversão, bateu no fundo e o filtro analisado continha grande quantidade de sedimentos. Após o pico de intensidade luminosa, houve um pequeno aumento da clorofila na superfície e uma ligeira queda a 8 m, de modo que as concentrações se aproximaram.

Observando-se a relação obtemos uma relação quase unitária (0,96 para a superfície e 0,90 para o fundo) entre CT e AT. O coeficiente angular das retas de regressão (0,96 e 0,92 para a superfície e fundo, respectivamente) revela que o CaCO₃ não é a espécie dominante nessa relação. Se o carbonato de cálcio fosse mais influente, a relação entre os dois parâmetros seria de 2CT:1AT. Da comparação entre os perfis de AT (Figura 3.7) e CT (Figura 3.8) fica evidente a

forte correlação entre eles pelo comportamento similar das curvas.

Analisando-se as curvas de AT e salinidade no fundo ??, pôde-se observar um comportamento similar das mesmas, o que é comprovado pela qualidade da correlação linear obtida ($R^2=0,65$). Já na superfície, o mesmo não ocorre, devido a um provável erro no valor de AT na estação quatro. Seguindo a tendência da salinidade, o valor esperado para esta estação deveria ser menor. O erro da amostragem fica muito evidente após a normalização da AT pela salinidade, pois o dado apresenta-se mais elevado do que a tendência (Figura 3.10). Além disso, o dado errado resulta numa baixa correlação entre a AT e a salinidade na superfície, como pode ser visto na (Figura 3.14).

Em relação aos gráficos de pCO_2 vs. clorofila (Figura 3.15), observou-se que só houve correlação no fundo. Ao contrário do esperado, o aumento das concentrações de clorofila no fundo foram acompanhadas pela elevação das pressões parciais de CO_2 . Este resultado demonstra que a oxidação da matéria orgânica é mais representativa que os processos fotossintéticos. Já na superfície, a correlação dos dados foi quase nula devido às interações gasosas na interface ar-mar.

As correlações entre pH e pCO_2 (Figura 3.16) foram bastante significativas, tanto na superfície quanto no fundo. O oxigênio e a clorofila possuem correlação negativa, ou seja, quando a clorofila aumenta, o oxigênio diminui. Da mesma forma, a correlação entre pCO_2 e clorofila também é negativa. Esses comportamentos podem ser explicados por algum processo físico que atua sobrepondo-se à fotossíntese.

A pressão parcial do CO_2 e a salinidade não apresentaram correlação (??), assim como o oxigênio e o pH (Figura 3.18).

Entre a clorofila-a e as concentrações de oxigênio dissolvido no fundo foi encontrada uma correlação negativa, ao contrário do esperado, mostrando, novamente, que os processos fotossintéticos não foram predominantes.

Não se pôde relacionar nenhum dos parâmetros com a variação da maré, uma vez que os dados disponíveis eram resultados de previsões e que não corresponderam à realidade. A defasagem entre a previsão e a maré real pôde-se ser corroborada analisando-se o gráfico de variação da salinidade ao longo das estações (Figura 3.1). Em relação aos estudos pretéritos, Leonardo (2001) realizou um estudo na mesma região que este trabalho. O intervalo de valores de pH encontrados pelo autor variou de 7,79 a 8,17, validando os valores encontrados (entre 7,78 a 8,10). Ainda no mesmo trabalho, foram encontrados valores máximos de oxigênio dissolvido (5,6 ml/l) na superfície em torno de 2h, o que contrasta com os altos valores de subsuperfície encontrados neste estudo.

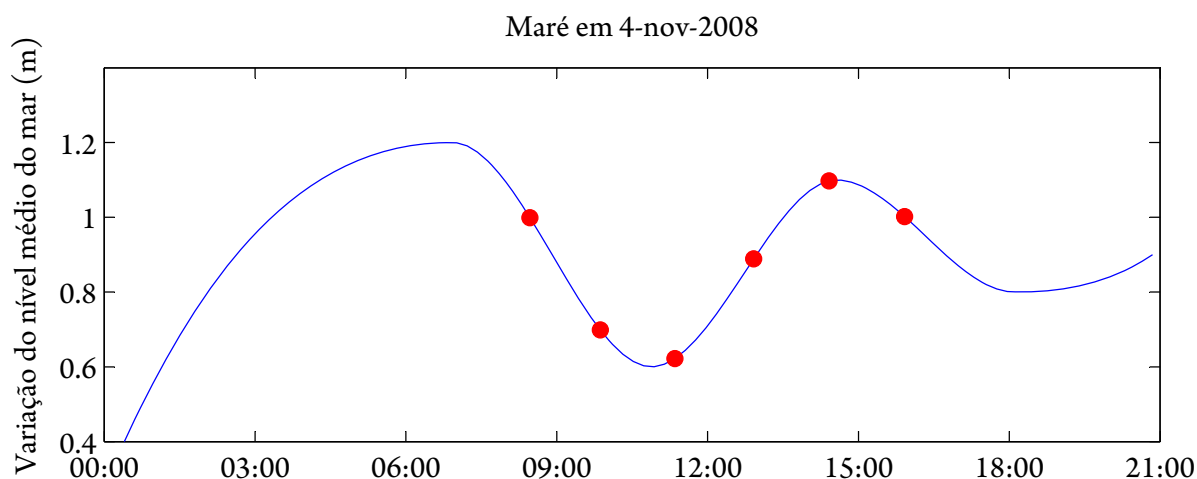


Figura 3.1: Maré no dia da coleta, os pontos indicam as coletas.

Tabela 3.1.1: Salinidade (S), temperatura (T), pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade normalizada pela salinidade (ATh), pressão parcial do CO₂ (pCO₂), carbono inorgânico total dissolvido (CT) e clorofila-a (Cl-a).

Prof. (m)	Horário	T a bordo (°C)	R. de cond.	S	pH	T <i>in situ</i> (°C)	pH <i>in situ</i>	AT (μmol/kg)	ATh (μmol/kg)	pCO ₂ (μatm)	CT (μmol/kg)	Cl-a (mg/m ³)
0	08:28	23,0	0,71570	24,10	7,83	23,00	7,85	1887,50	1979,01	652,95	1777,37	2,38
8		22,9	0,85580	29,40	7,87	22,90	7,88	2009,65	2570,22	602,79	1860,10	6,44
0	09:52	24,1	0,71151	23,95	8,04	24,10	8,04	1892,89	1971,80	380,47	1710,90	2,24
8		24,3	0,85960	29,55	7,98	24,30	7,97	1984,85	2551,08	448,80	1792,18	6,22
0	11:21	24,9	0,66531	22,23	8,10	24,90	8,09	1614,69	1561,70	277,73	1440,33	3,03
8		24,4	0,79900	27,24	8,01	24,40	8,00	1891,24	2240,68	396,82	1704,35	30,02
0	12:55	24,7	0,62738	16,74	8,10	24,18	8,10	1841,65	1341,49	349,68	1691,35	5,61
8		24,3	0,81336	22,33	8,00	23,50	8,00	1871,31	1818,12	424,50	1718,62	7,73
0	14:25	24,3	0,61560	16,55	8,08	24,44	8,08	1590,32	1144,70	317,37	1461,17	5,05
8		23,7	0,81297	22,47	7,99	23,51	7,99	1918,78	1875,74	443,89	1765,30	7,83
0	15:55	24,4	0,68626	18,73	8,05	24,73	8,05	1849,46	1506,62	391,52	1699,51	5,50
8		23,8	0,80620	22,57	8,02	23,60	8,02	1890,68	1856,05	403,36	1726,71	6,00

Tabela 3.2: Oxigênio dissolvido

Prof. (m)	Volume do frasco (ml)	V _{eq} (ml)	OD (ml/l)	OD (μmol/kg)	Cs (μmol/kg)	%O ₂ (%)
0	59,17	3,19	4,67	205,15	229,67	89,32
0	59,61	3,23	4,70	206,74	229,67	90,02
8	60,61	2,99	4,20	184,70	222,26	83,10
8	60,40	3,05	4,32	190,01	222,26	85,49
0	58,57	3,26	4,84	212,90	225,51	94,41
0	58,48	3,22	4,78	210,03	225,51	93,14
8	59,58	3,14	4,54	199,77	216,74	92,17
8	59,56	2,96	4,22	185,68	216,74	85,67
0	60,77	3,21	4,58	201,16	224,88	89,45
0	60,20	3,34	4,85	213,22	224,88	94,82
8	61,29	3,17	4,47	196,35	219,62	89,40
8	61,32	3,23	4,57	200,84	219,62	91,45
0	59,53	3,23	5,31	234,72	235,43	99,70
0	59,25	3,21	5,30	234,34	235,43	99,54
8	60,24	2,77	4,48	196,98	227,48	86,59
8	60,07	2,96	4,81	211,62	227,48	93,03
0	58,56	3,48	5,83	257,76	237,41	108,57
0	58,21	3,23	5,44	240,15	237,41	101,15
8	61,19	2,93	4,67	205,46	228,47	89,93
8	62,03	2,93	4,61	202,63	228,47	88,69
0	61,03	3,27	5,25	231,40	234,91	98,51
0	60,74	3,27	5,27	232,53	234,91	98,99
8	60,12	2,91	4,72	207,65	230,75	89,99
8	60,19	2,91	4,72	207,41	230,75	89,88

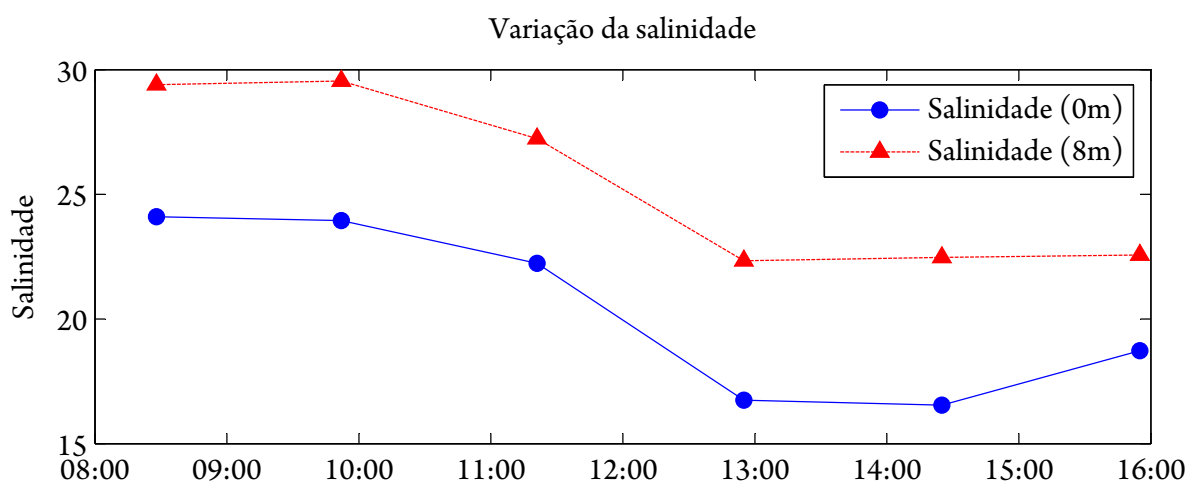


Figura 3.2: Salinidade.

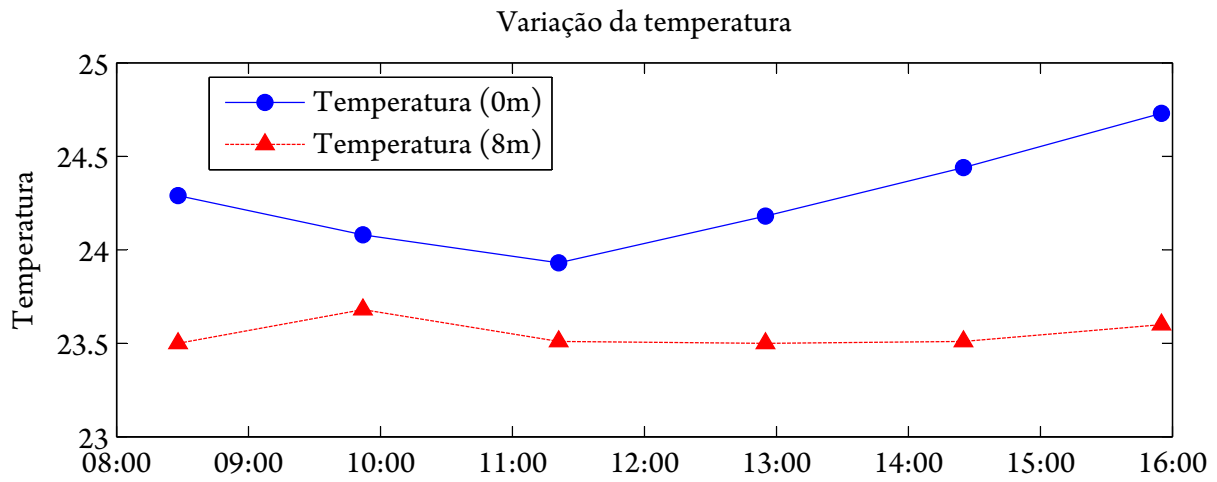


Figura 3.3: Temperatura.

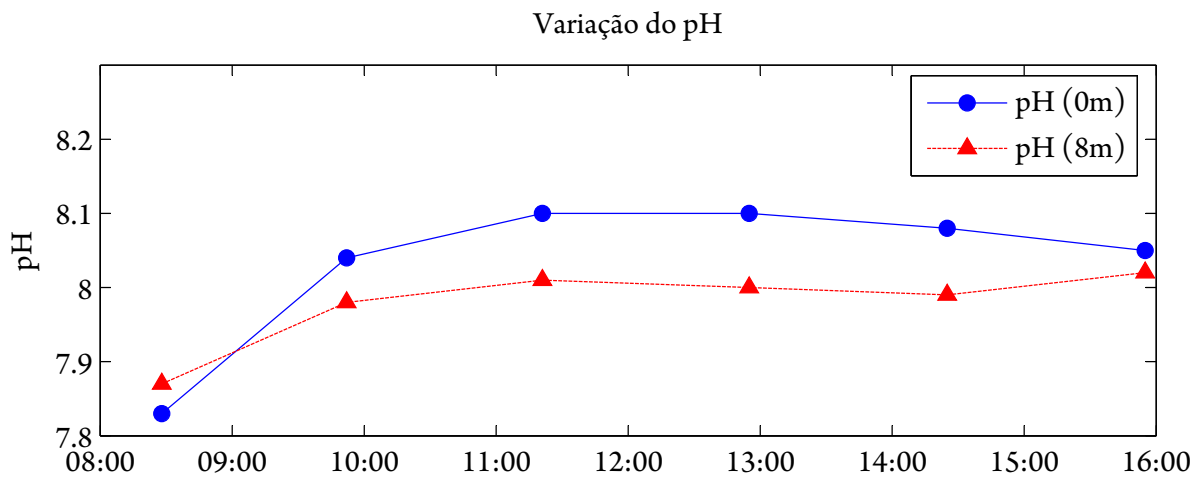


Figura 3.4: pH

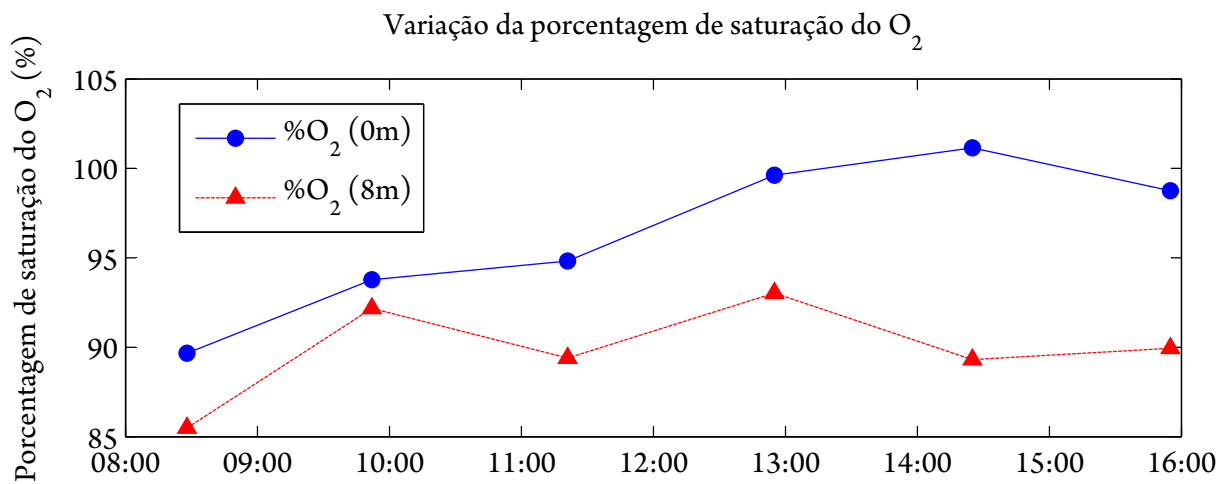


Figura 3.5: OD

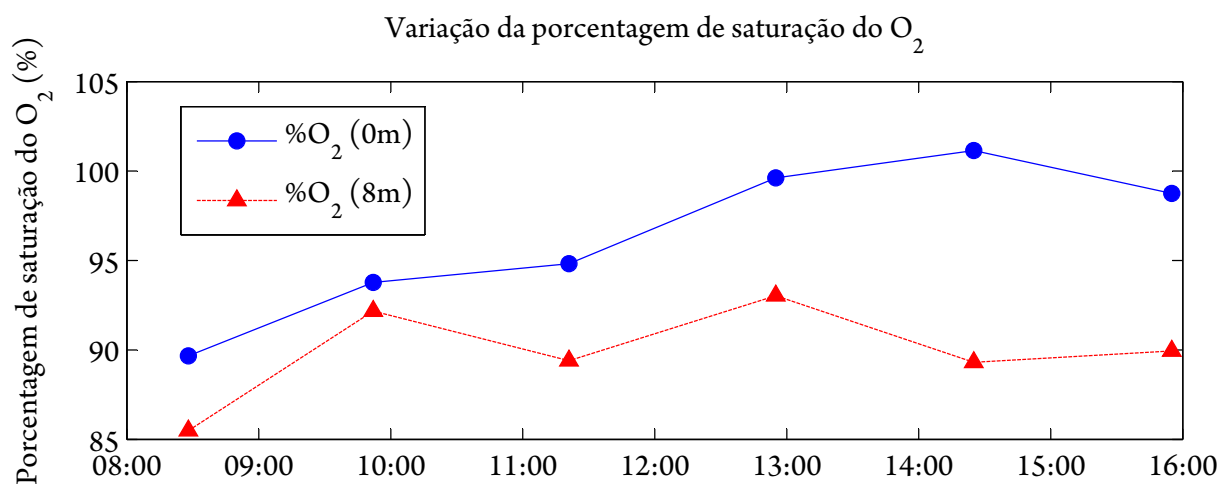


Figura 3.6: Percentual de saturação do oxigênio, calculado segundo HELCOM (2008)

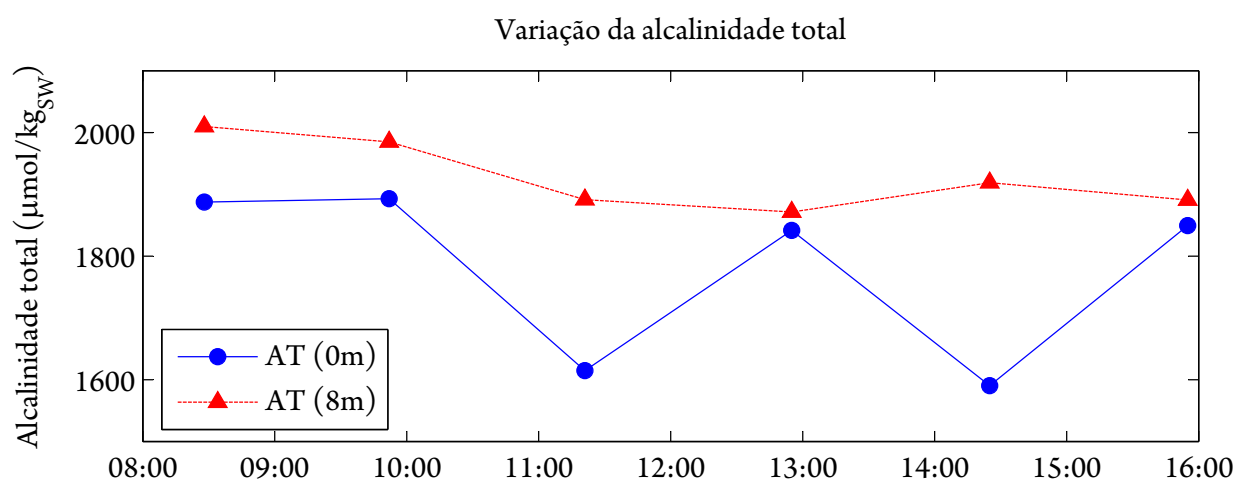


Figura 3.7: Alcalinidade total.

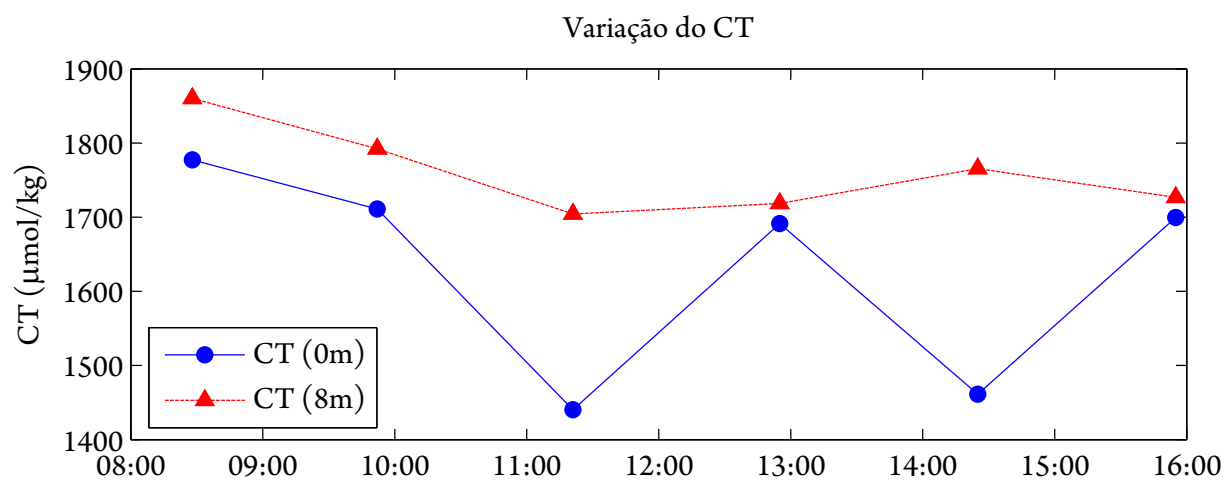


Figura 3.8: Carbono inorgânico total dissolvido.

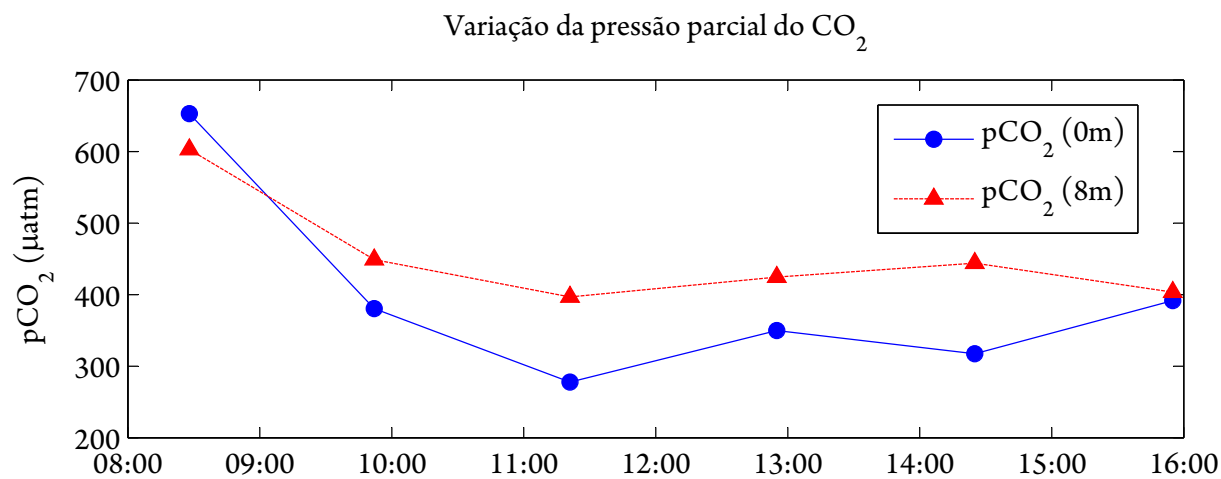


Figura 3.9: Carbono inorgânico total dissolvido.

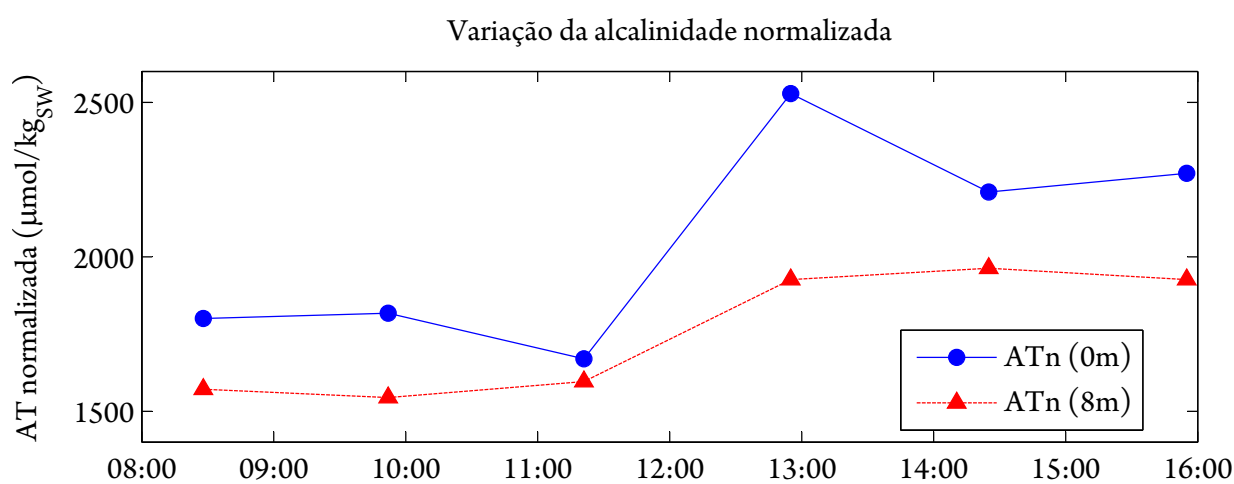


Figura 3.10: Alcalinidade normalizada.

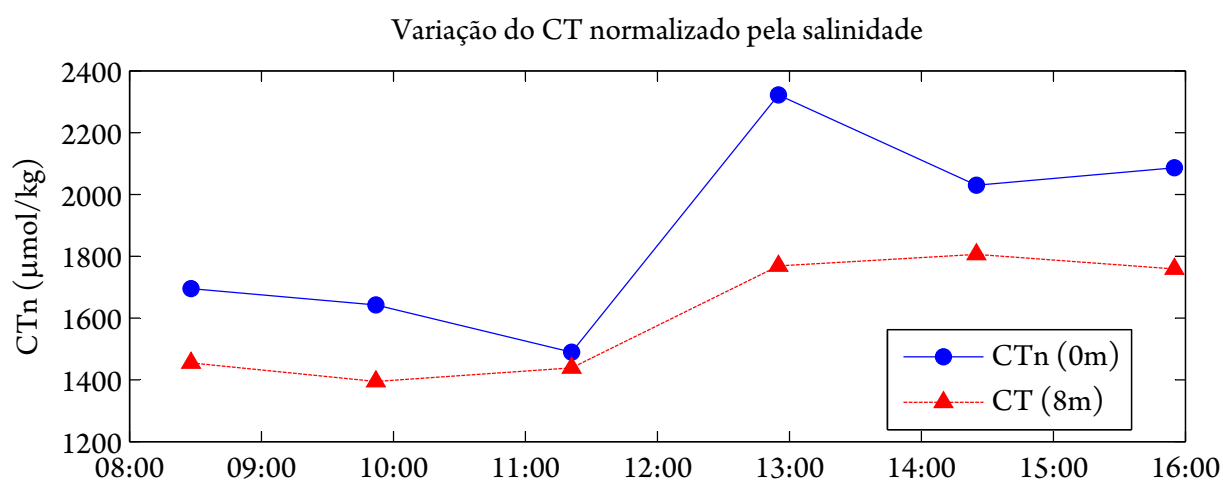


Figura 3.11: Carbono inorgânico total dissolvido normalizado .

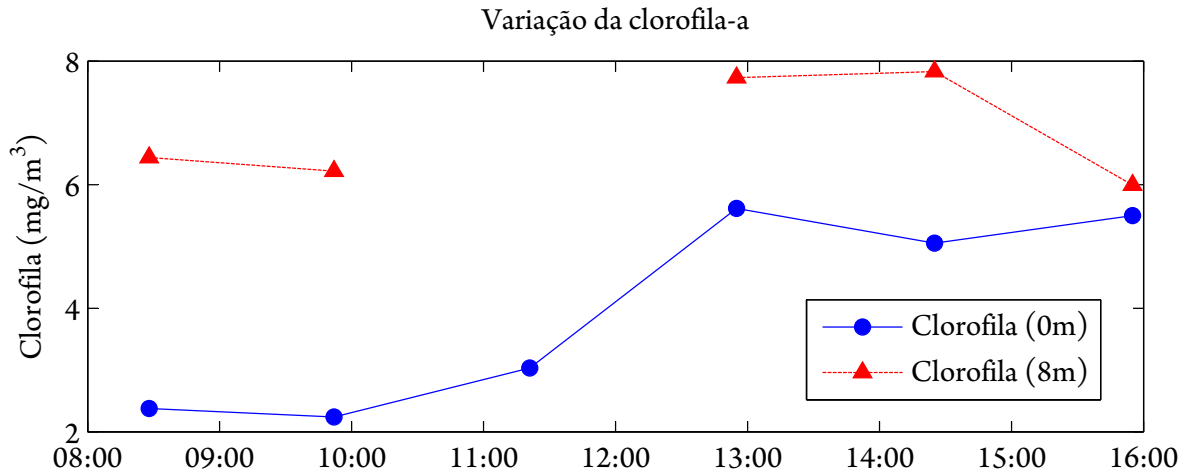


Figura 3.12: Variação da clorofila-a.

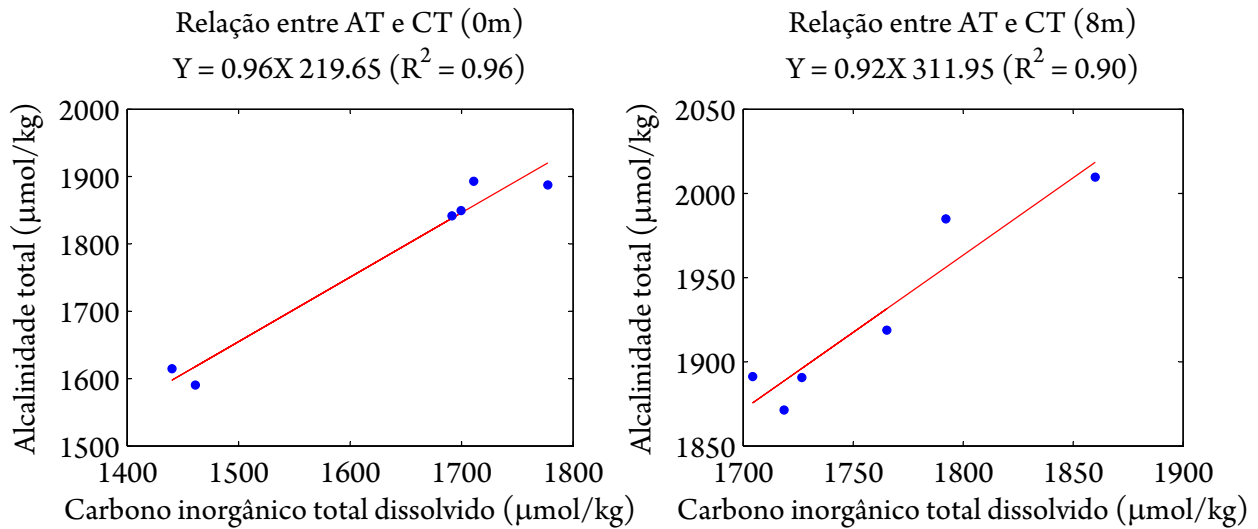


Figura 3.13: AT x CT.

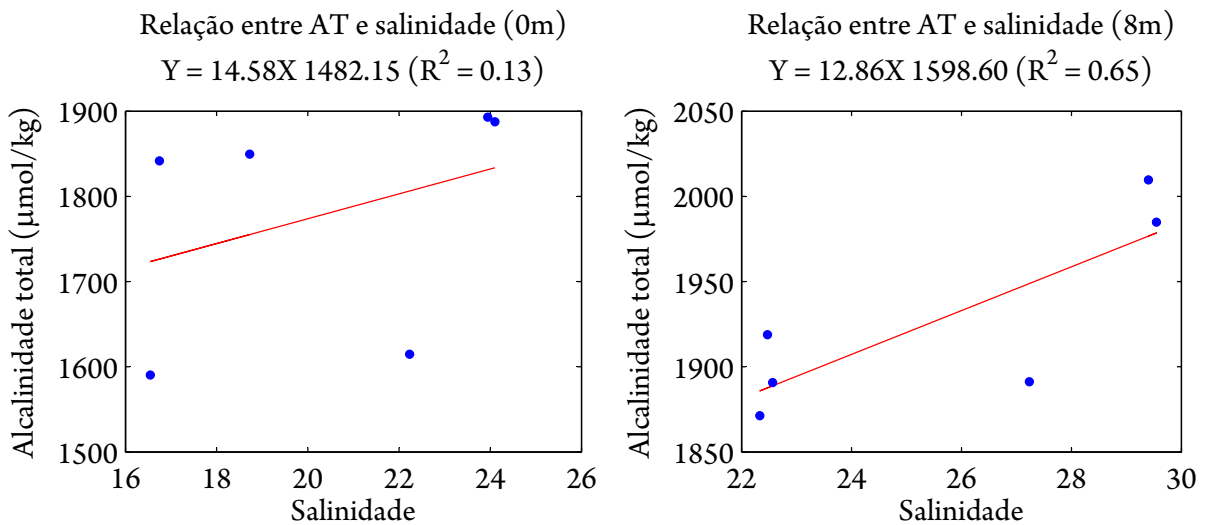


Figura 3.14: AT x Salinidade.

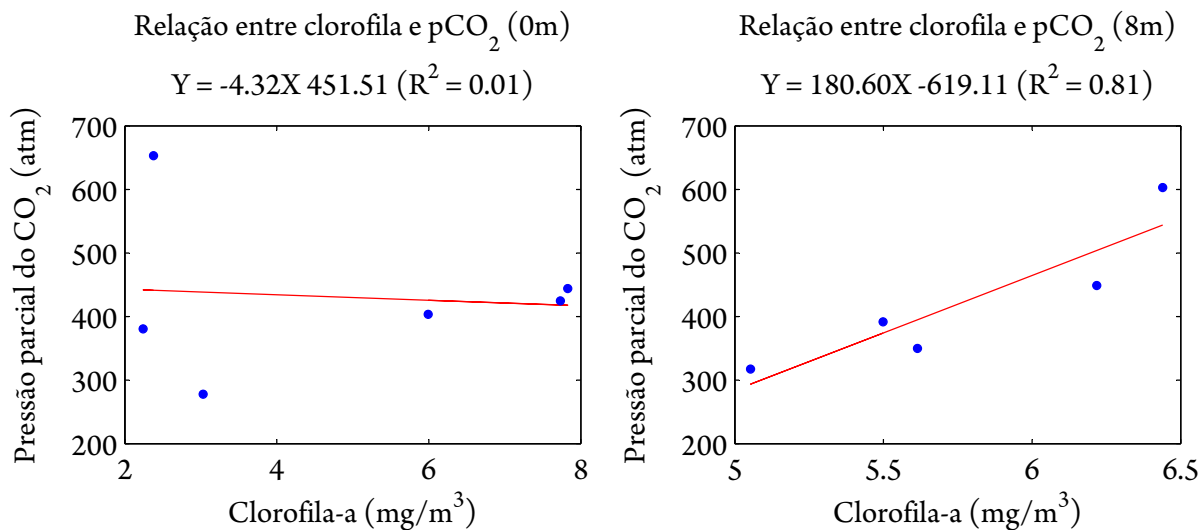


Figura 3.15: Clorofila x pCO₂.

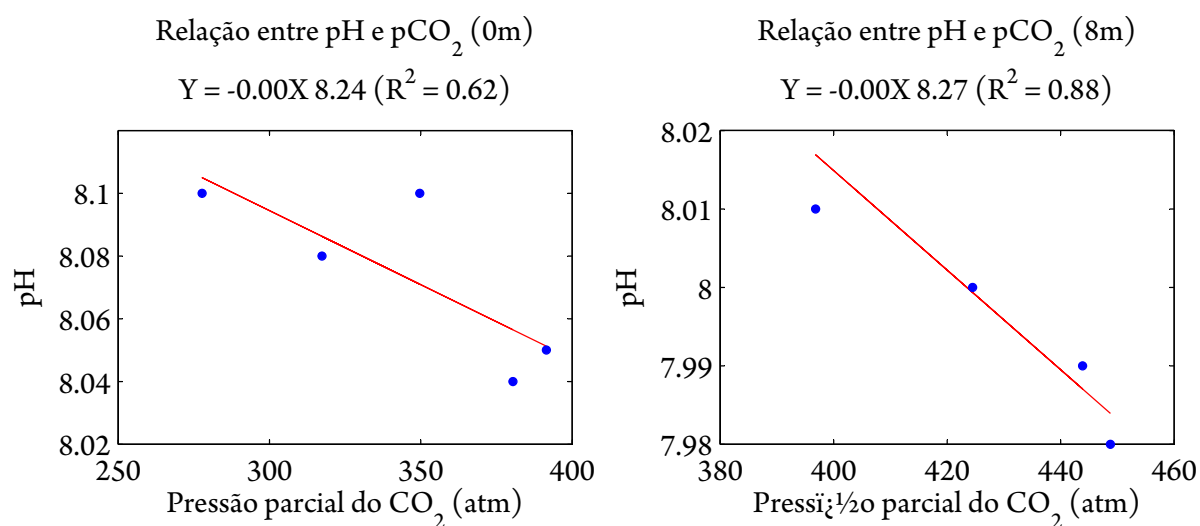


Figura 3.16: pCO₂ x pH.

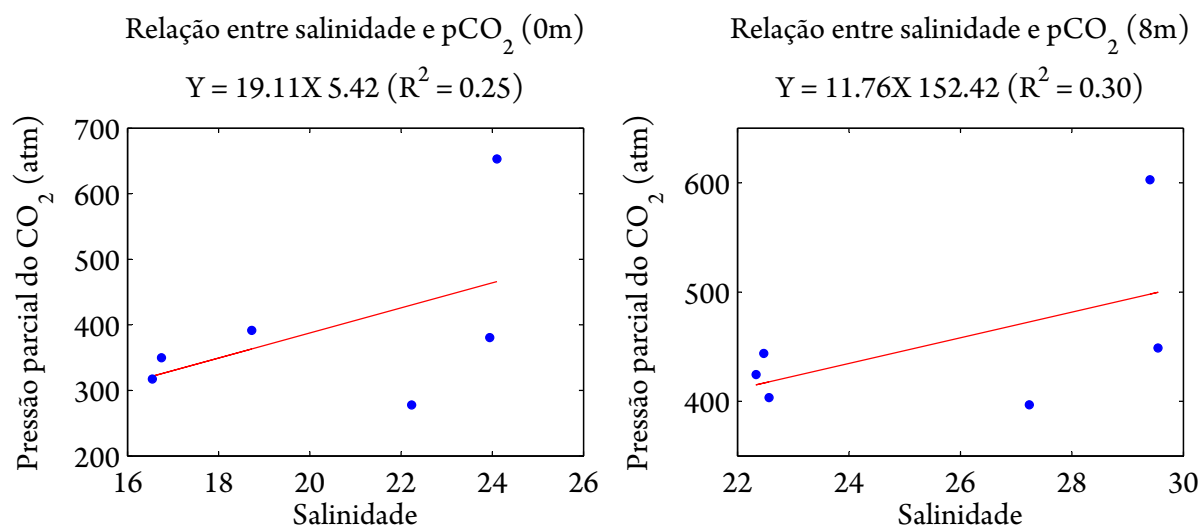


Figura 3.17: pCO₂ x Salinidade.

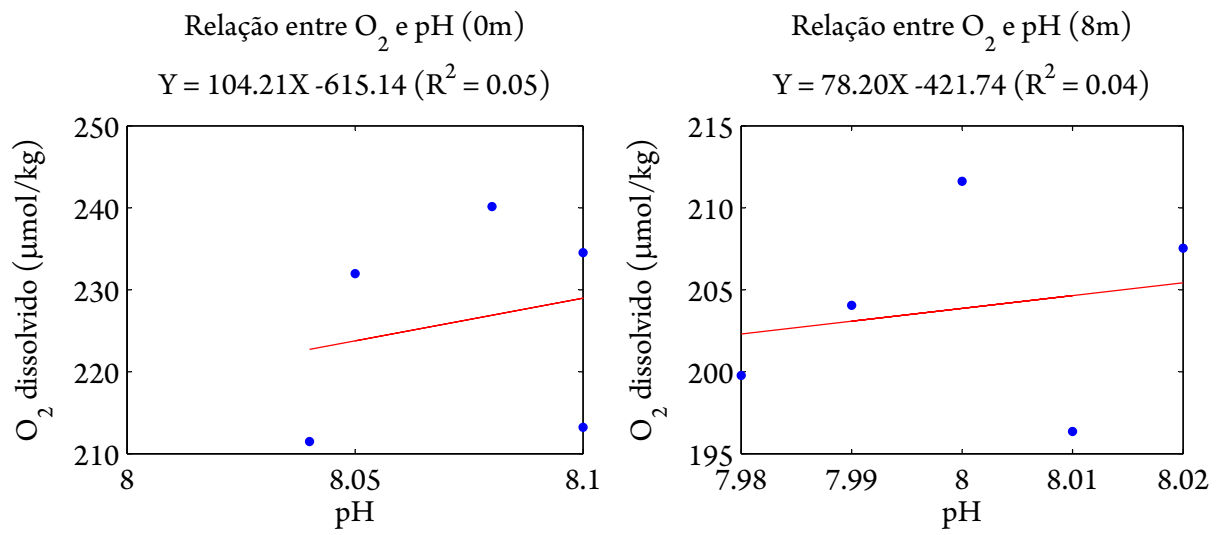


Figura 3.18: OD x pH.

4 Conclusão

Analisando o comportamento das variáveis medidas ao longo das estações, pôde-se observar na prática as complexas relações vistas em teoria. Sendo assim, o trabalho de campo cumpriu com sua função acadêmica.

A análise dos resultados mostrou a predominância de processos físicos sobre os fotossintéticos. Os gráficos que mais evidenciaram tal fato foram o de pressão parcial de CO_2 vs. clorofila-a (correlação positiva) e o de concentração de oxigênio dissolvido vs. clorofila-a (correlação negativa).

O predomínio de processos físicos pode ser explicado pelas características do ambiente. O estuário apresenta uma grande dinâmica, devido aos processos de entrada e saída de água, intrínsecos a ele. Além disso, esse corpo d'água recebe tanto influência marinha quanto costeira, sendo que esta é a principal responsável pela grande entrada de nutrientes no estuário.

Percebe-se que, para a obtenção de dados confiáveis e correlações mais precisas, a coleta de dados baseados apenas na previsão da maré não é suficiente. É necessário ter em mãos os dados reais de maré.

Gráficos de Gran

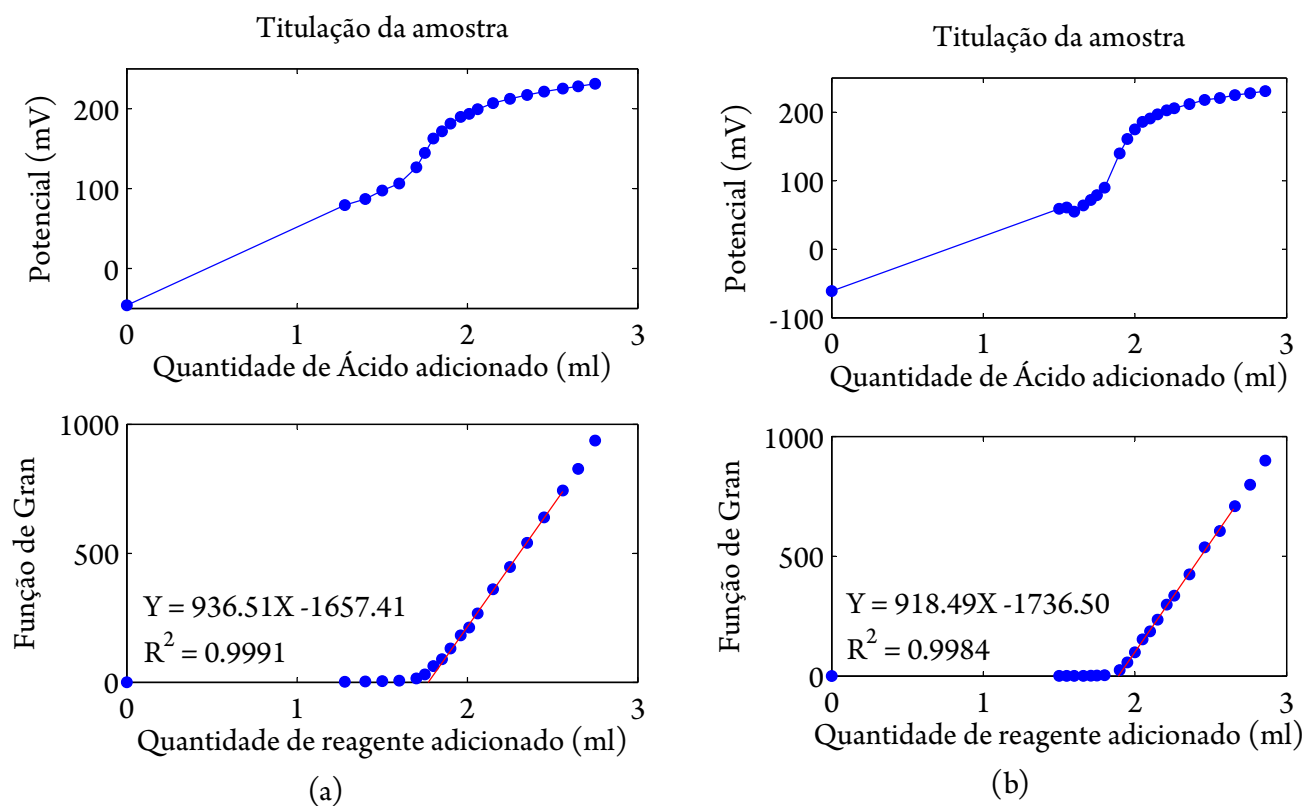


Figura 1: Amostras: (a) 385 e (b) 386.

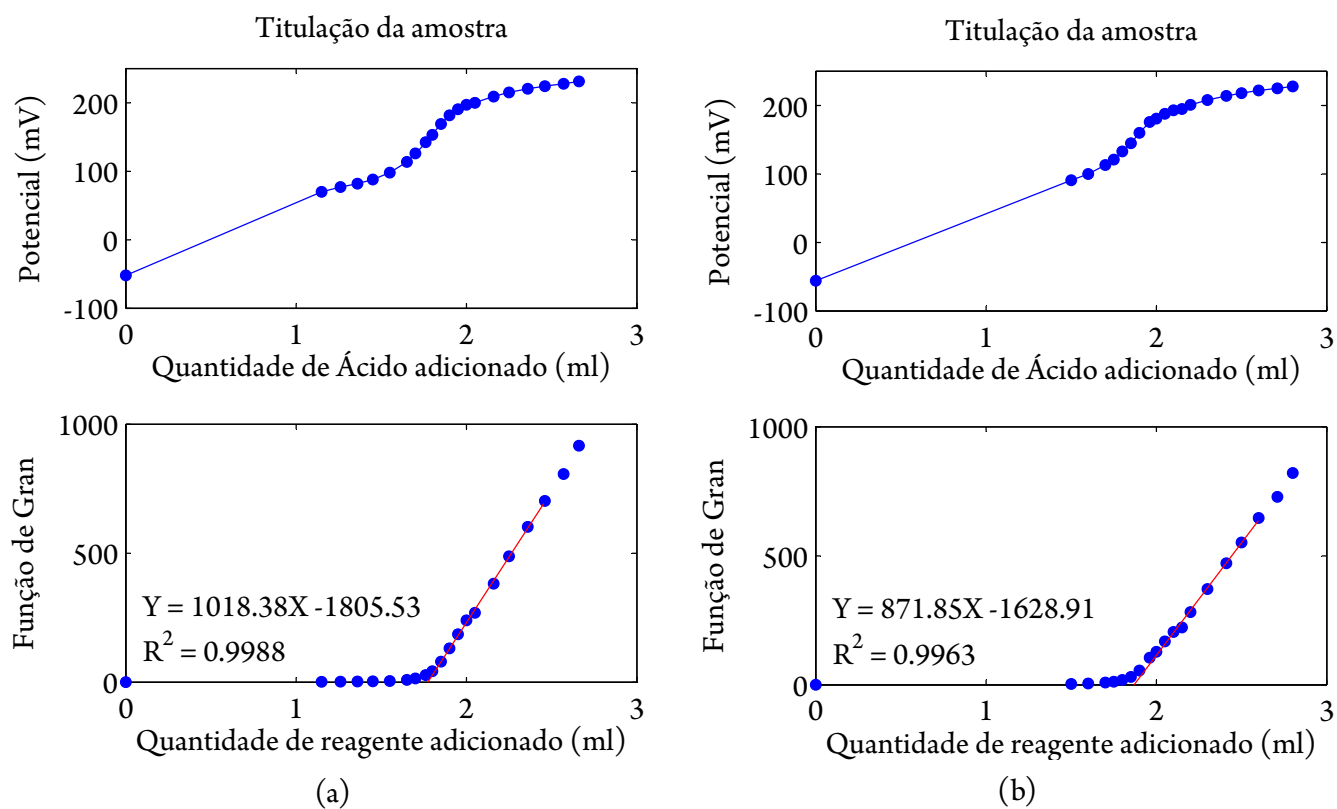


Figura 2: Amostras: (a) 387 e (b) 388.

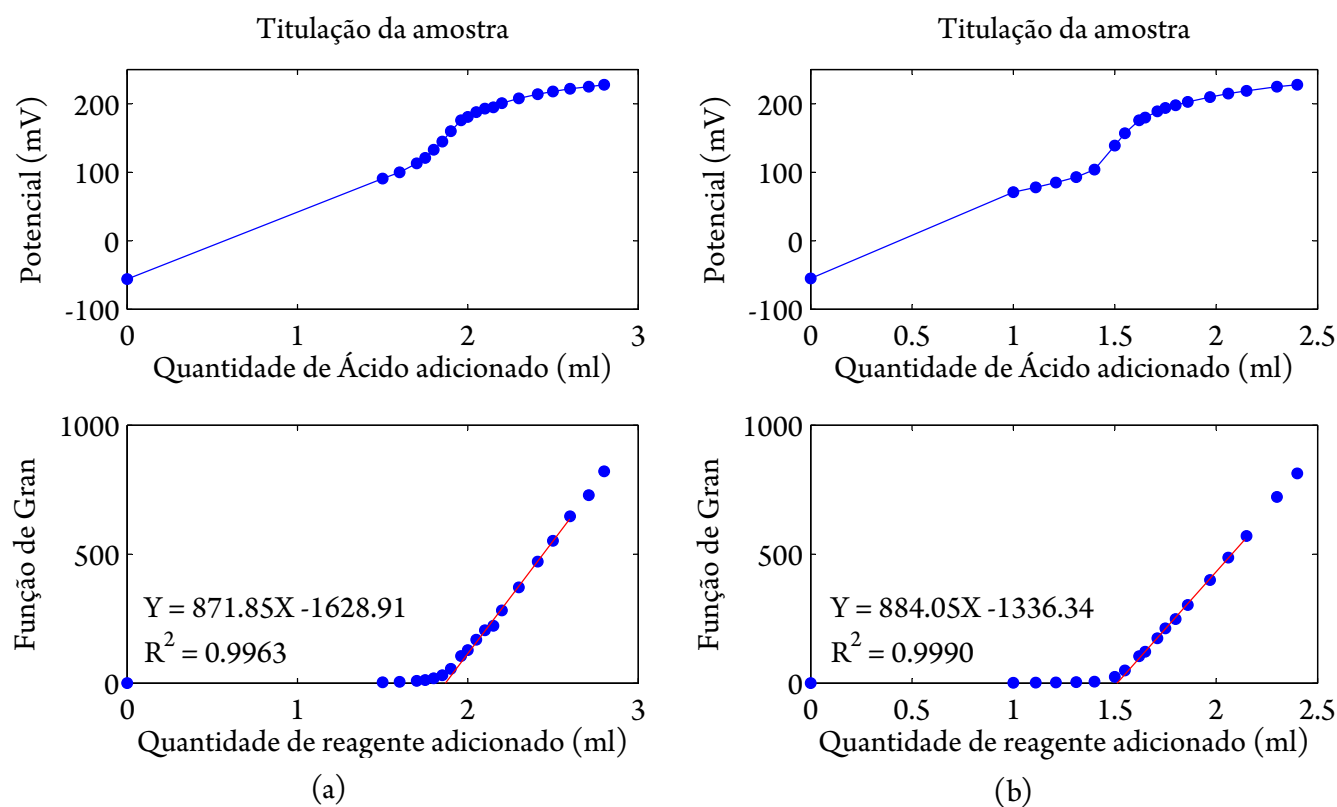


Figura 3: Amostras: (a) 388 e (b) 389.

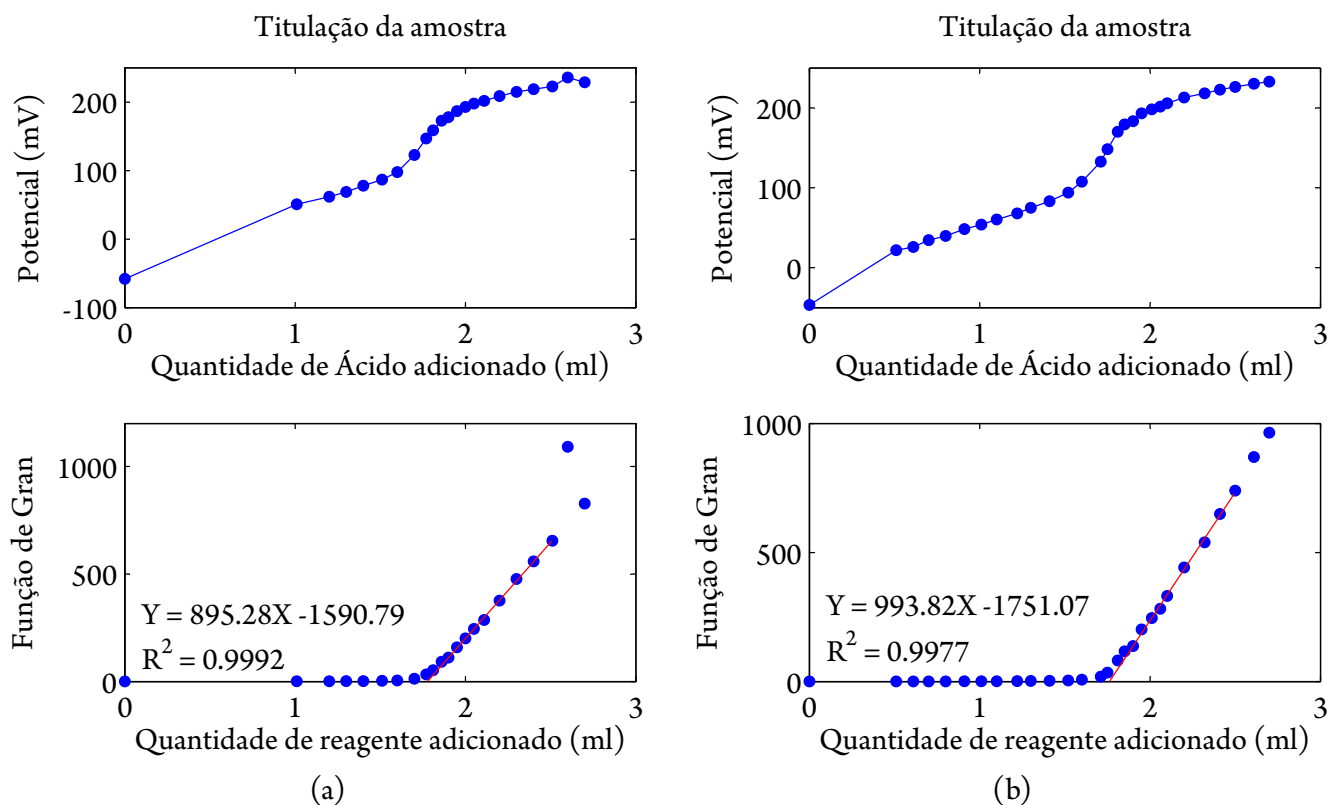


Figura 4: Amostras: (a) 390 e (b) 391.

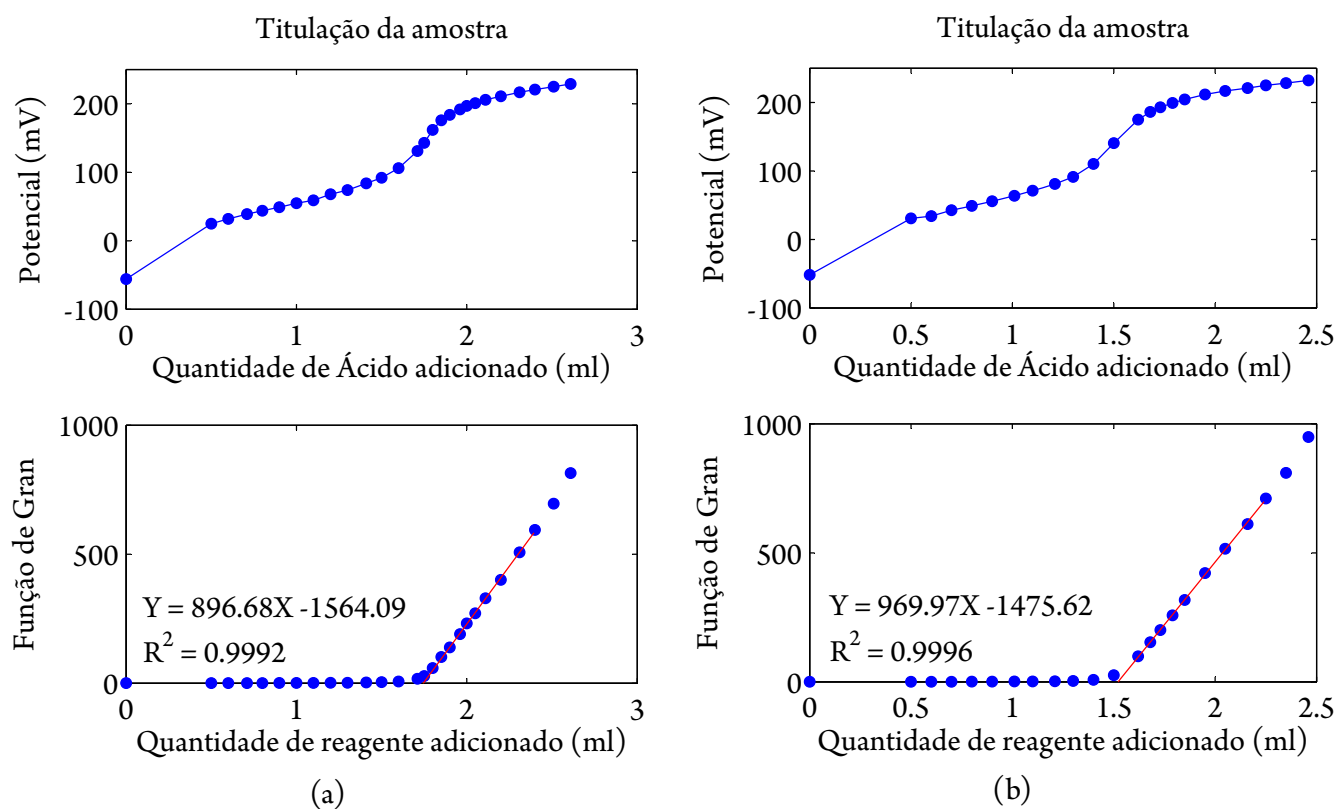


Figura 5: Amostras: (a) 392 e (b) 393.

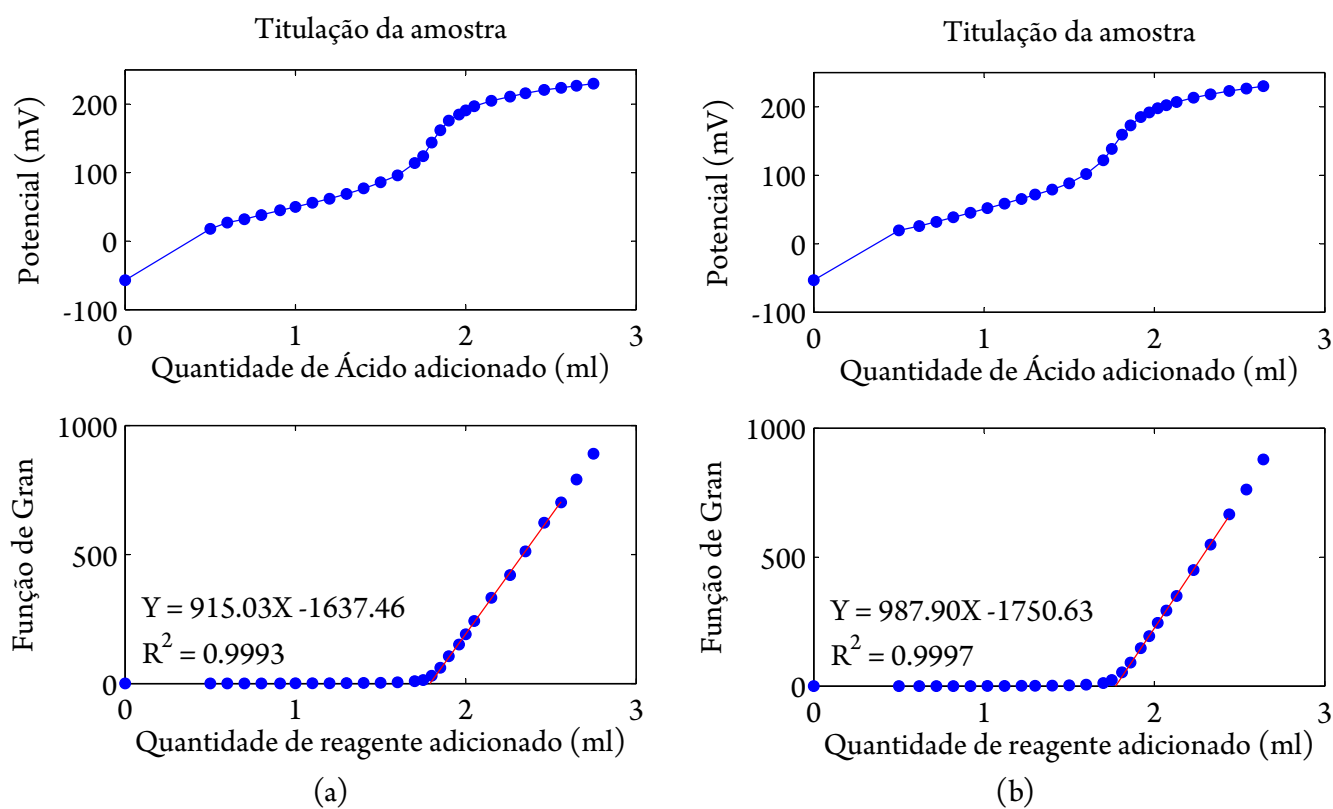


Figura 6: Amostras: (a) 394 e (b) 395.

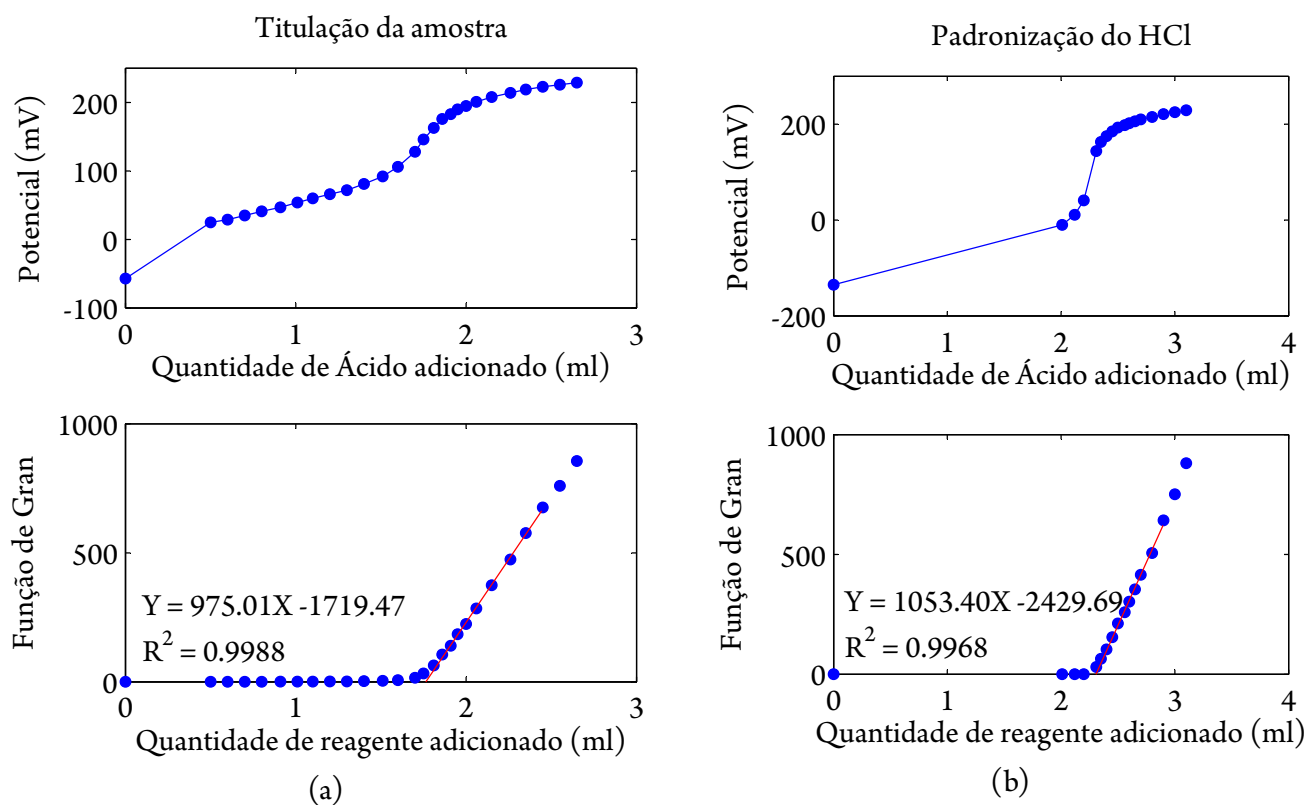


Figura 7: (a) amostra 396 e (b) padronização 1.

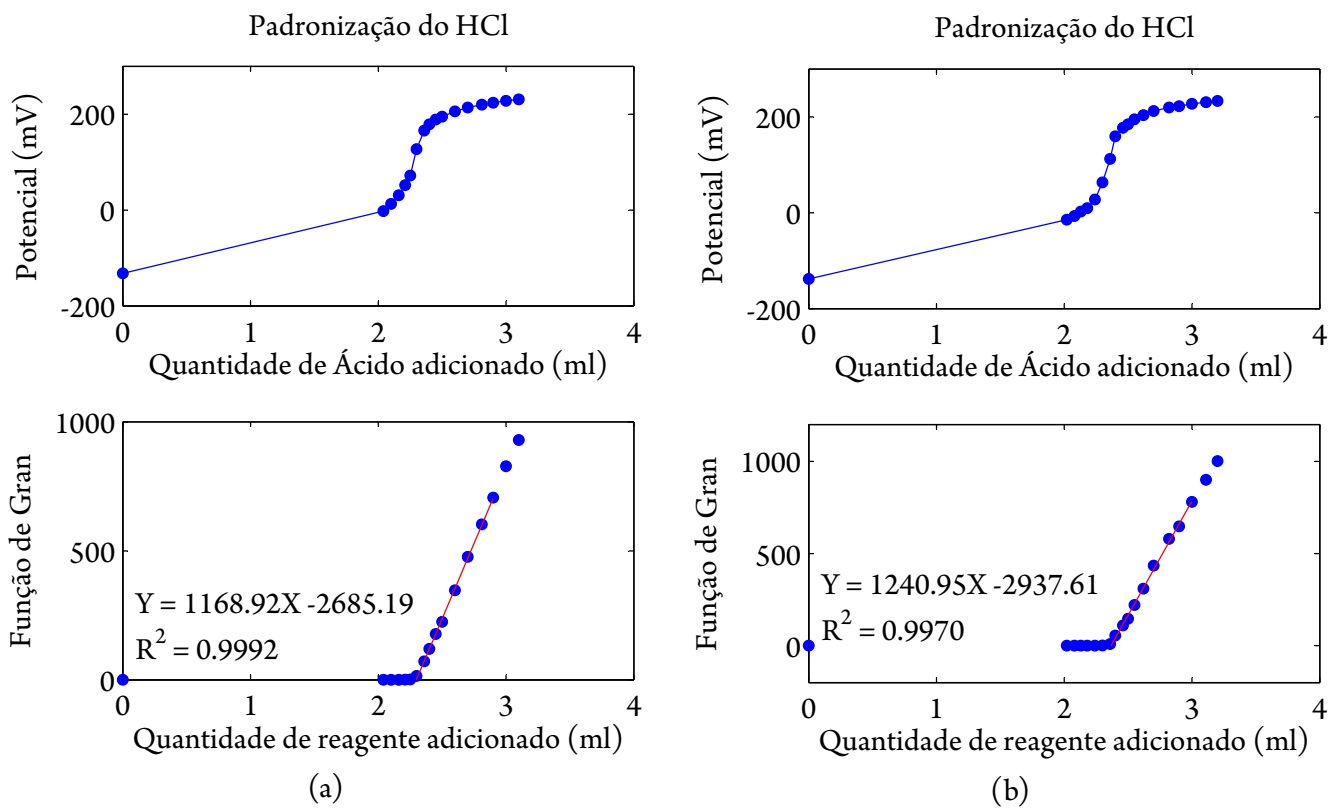


Figura 8: Padronizações: (a) 2 e (b) 3.

Referências Bibliográficas

- AMINOT; CHAUSSEPED, A. *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. Brest: CNEXO, 1983. 395 p.
- ANCONA, C. M. *Aspectos da variação espacial e temporal da biomassa e produção fitoplanctônica e parâmetros correlatos no estuário e baía de Santos*. São Paulo: [s.n.], 2007. 229 f.
- DICKSON, A. G.; MILLERO, F. J. A comparison of the equilibrium constants. *Deep-Sea Res.*, p. 1733–43, 1987.
- DICKSON, A. G.; GOYET, C. (Ed.). *Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water*. 2. ed. [S.l.], set. 1994. ORNL/CDIAC-74. Disponível em: <<http://cdiac.ornl.gov/publications.html>>. Acesso em: 27 out. 2008.
- DURIGON, P. E. *Distribuição e fluxos de CO₂ no sistema estuarino-lagunar de Cananéia*. 99 f. Tese (Doutorado) — Instituto Oceanográfico, São Paulo, 2005.
- EMERSON, S. R.; HEDGES, J. I. *Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 468 p. ISBN 0521833132.
- GIESKES, J. M. The alkalinity-total carbon dioxide system in seawater. In: GOLDBERG, E. D. (Ed.). *The sea*. New York: John Wiley & Sons, 1975. v. 5.
- HANSEN, H. P. Determination of oxygen. In: GRASSHOFF, K. et al. (Ed.). *Methods of Seawater Analysis*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. p. 600. ISBN 3-527-29589-5.
- HELSINKI COMMISSION. *Recommended equations for the calculation of solubility and saturation of dissolved oxygen in sea water*. Helsinki, 2008. Disponível em: <http://www.helcom.fi/groups/monas/CombineManual/AnnexesB/en_GB/annex9app3/>. Acesso em: 11 nov. 2008.
- LEONARDO, M. F. *Contribuição ao estudo do sistema carbonato em três estações fixas no sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape*. Tese (Doutorado) — Instituto Oceanográfico, São Paulo, 2001.
- LEWIS, E.; WALLACE, D. *CO2SYS.EXE: Program developed for CO₂ system calculations*. [S.l.]: Carbon Dioxide information Analysis Center, OAK Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Tennessee, 1998. 38 p.
- MILLERO, F. J. *Chemical Oceanography*. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- PIERROT, D. *CO2Sys MATLAB*. nov. 2007. Version 1.02. Disponível em: <http://www.carbon-synthesis.org/front_content.php?idcat=320>. Acesso em: 28 out. 2008.
- SKIRROW, G. The dissolved gases: carbon dioxide. In: RILEY, J. P.; SKIRROW, G. (Ed.). *Chemical Oceanography*. London: Academic Press, 1975. v. 2.
- TAKAHASHI, T.; OLAFSSON, J. G.; GODDARD, D. W. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Global Biogeochem. Cycles*, v. 7, p. 843–878, 1993.