



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA

LUCAS WANDERLEY GAUDIE-LEY

MODELOS EMPÍRICOS PARA CORREÇÃO DO pH À TEMPERATURA AMBIENTE NA BAÍA DE GUANABARA

Niterói, RJ 2023

LUCAS WANDERLEY GAUDIE-LEY

MODELOS EMPÍRICOS PARA CORREÇÃO DO pH À TEMPERATURA AMBIENTE NA BAÍA DE GUANABARA

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Dinâmica dos Oceanos e da Terra. Área de concentração: Biogeoquímica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Ramos e Silva Coorientadora: M.Sc Yaci Gallo Alvarez

> Niterói, RJ 2023

FICHA CATALOGRÁFICA

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

G267m Gaudie-ley, Lucas Wanderley Modelos Empiricos para correção do pH à temperatura ambiente na Baia de Guanabara. : Modelos Empiricos para correção do pH. / Lucas Wanderley Gaudie-ley. - 2023. 69 f.: il.
Orientador: Carlos Augusto Ramos E Silva. Coorientador: Yaci Gallo Alvarez. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências, Niterói, 2023.
1. Baía de Guanabara. 2. Modelos Empiricos. 3. PH. 4. Especiação sistema carbonato. 5. Produção intelectual. I. Ramos E Silva, Carlos Augusto, orientador. II. Alvarez, Yaci Gallo, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Geociências. IV. Título.

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

LUCAS WANDERLEY GAUDIE-LEY

MODELOS EMPÍRICOS PARA CORREÇÃO DO pH À TEMPERATURA AMBIENTE 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

Aprovado em 18 de maio de 2023.

BANCA EXAMINADORA

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

> Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto Dept^o de Geologia / DOT - UFF (Membro Titular)

Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca Dept[°] de Geologia e Geofísica / UFF (Membro Titular)

Prof. Dra. Luana Queiroz Pinho Dept° de Oceanografia Química / UERJ (Membro Titular)

Prof. Dr. Humberto Marotta Ribeiro Dept^o de Geografia / UFF (Membro Suplente)

NITERÓI

2023

DEDICATÓRIA

"Aos meus pais, Sergio da Silva Gaudie-Ley e Josicleia Wanderley Gaudie-Ley, por sempre acreditarem em mim e por terem abdicado de suas vidas em prol dos objetivos, realizações e da felicidade de seus filhos.

Ao meu irmão, Bruno Wanderley Gaudie-Ley, por acreditar e me ajudar ao longo dessa jornada.

Aos meus padrinhos Roberto Arruda Milagres e Kátia Morgado Milagres, por sempre me incentivarem e estarem comigo na minha caminhada, dando conselhos e conhecimento da vida.

À minha avó Ely Teresinha Coelho Wanderley, pelo carinho, orações e por nunca duvidar que tudo daria certo no final.

Aos meus avôs Eugênio Mattos Gaudie-Ley (in memorium) e Geovane Dantas Wanderley (in memorium) e a minha avó Neuza da Silva Gaudie-Ley (in memorium)".

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pela vida e por me dar forças e permitir realizar esse sonho que tanto almejei.

Ao Prof. Dr. Carlos Augusto Ramos e Silva, pela orientação, competência, profissionalismo e dedicação tão importante na pesquisa científica brasileira. Por nunca desistir de mim, pelo incentivo, trocas de informações, alguns "puxões de orelhas" e todos os conselhos adquiridos ao longo desses anos, por contribuir na minha formação profissional. Tenho certeza que todos seus ensinamentos foram de grande importância e que levarei para sempre na minha vida, agradeço por você fazer parte dessa minha caminhada e serei sempre grato por tudo.

Ao Prof. Dr. Estefan Monteiro, por confiar e acreditar no meu potencial, pelos valiosos ensinamentos que tivemos durante ao longo desse ano. Agradeço também pela as dicas e os ensinamentos adquiridos. Sou muito grato pela oportunidade de fazer parte da sua equipe e a inclusão ao meio acadêmico. Obrigado pelos incentivos e elogios que me fizeram emergir, ter forças e acreditar em mim e no meu trabalho.

A minha Coorientadora Yaci Gallo Alvarez, por aceitar este desafio e me coorientar durante essa jornada. Obrigado pela as dicas, conselhos e todos os ensinamentos que me passou durante esses dois anos.

Aos demais membros da banca examinadora, Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto, Prof. Dra. Luana Queiroz Pinho e Prof. Dr. Humberto Marotta Ribeiro, que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação.

Ao meu grande amigo Marco Antônio Siqueira, com certeza o senhor foi uma das pessoas mais importante durante esses últimos anos na minha vida. Tenho certeza, que se não fosse por você, eu não teria concluído essa dissertação do mestrado e não seria discente do Programa de Pós Graduação – Dinâmica dos Oceanos e da Terra/UFF. Você foi a pessoa que abriu as portas e me fez acreditar que sou um grande Biólogo e um menino sonhador com bastante vontade de vencer na vida. Muito obrigado meu grande amigo, eternamente grato.

A minha amiga Samira Cristina de Souza Pinto. Foi a pessoa que me acompanhou desde o começo durante essa trajetória da minha caminhada no mestrado. No início, foi uma colega de turma das disciplinas que fizemos juntos, depois fomos nos se conhecendo melhor e trocando conhecimentos. Passou a ser uma amiga, que começou a me ajudar e dar conselhos, dicas e algumas observações durante várias chamadas no *google meet* em diversas longas noites de sonos perdidas, no qual valeu a pena e tivemos grandes estudos e aprendizagens. Teve o papel de mãe também, por me dar alguns toques e ensinamentos da vida. Sou muito grato por conhecer e ter uma boa convivência durante esses anos, quero levar você para a minha vida pra sempre. Uma grande profissional, sempre está estudando, se empenhando e tentando aprender cada vez mais. Não tenho dúvidas, que vai ser uma grande pesquisadora e só tenho que agradecer mais uma vez por tudo que você fez por mim.

Ao meu pai Sergio da Silva Gaudie-Ley, por todo empenho, dedicação para que eu pudesse alcançar cada etapa da minha vida e todos os ensinamentos que pude escutar e aprender cada vez mais. A minha mãe Josicleia Wanderley Gaudie-Ley, pela paciência, força, carinho e amor que sempre me deu. Sou muito privilegiado por ter vocês como meus pais e ter me dado toda base de educação, amor ao próximo e tornar-se um homem cada vez mais maduro, forte, batalhador e sonhador na vida. Ao meu irmão Bruno Wanderley Gaudie-Ley, que apesar de todas as diferenças que possuímos, sempre me viu com uma pessoa capaz de ir muito além e conquistar os meus objetivos.

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. A CAPES por todo fomento que foi imprescindível nessa trajetória.

Ao AEQUOR, pela as pessoas que acreditaram e confiaram no meu potencial, dando força e conselhos produtivos. Em especial, ao Laboratório da Macrofauna Bentônica, onde os meninos sempre estiveram comigo, com todo incentivo e apoio possível. Obrigado Renan Martins Amorim, Mahathma Aguiar e Pedro da Silva Sant'Anna.

Aos colegas, amigos e familiares pelo incentivo e compreensão pela longa ausência durante o período de concepção, execução e elaboração dessa dissertação.

RESUMO

O estuário é um dos sistemas mais diversificados e complexos para ser estudado e analisado, devido a toda sua hidrodinâmica, processos físico-químicos e biológicos. A Baía de Guanabara é um ambiente estuarino tropical localizado no Rio de Janeiro, onde é considerado um dos estuários mais poluídos do Brasil. O aumento progressivo do CO₂ atmosférico favorece a reação da interface ar-água dos oceanos aumentando as concentrações de CO₂ e HCO₃⁻ e H⁺ dissolvidos nas águas estuarinas e atenuando as concentrações de OH⁻ e CO₃²⁻. O pH afeta a especiação do carbono inorgânico nos ambientes estuarinos. O objetivo deste trabalho é investigar o melhor modelo de correção do pH para medições a 15°C, 20°C, 22,5°C, 30°C, 35°C e 40°C obtidos a 25°C. Para essa finalidade foram confrontados o nosso modelo com diferentes modelos empíricos que corrigem o pH à temperatura do ambiente. O modelo proposto deste trabalho, obteve um erro padrão muito menor e mais preciso de ± 0,0131 unidades de pH em relação aos modelos confrontados na literatura, que apresentaram o erro padrão alto, afetando as correções para temperatura "in situ". Essa correção do pH 25°C para temperatura "in situ", pode influenciar significativamente nos resultados do sistema carbonato e nas pesquisas futuras, portanto, se faz necessário maiores estudos afins de obter um modelo matemático mais preciso.

Palavras-chave: Correção, especiação sistema carbonato, acidificação costeira, estuário.

ABSTRACT

The estuary is one of the most diverse and complex systems to be studied and analyzed, due to all its hydrodynamics, physical-chemical and biological processes. Guanabara Bay is a tropical estuarine environment located in Rio de Janeiro, where it is considered one of the most polluted estuaries in Brazil. The progressive increase in atmospheric CO₂ favors the reaction of the air-water interface in the oceans, increasing the concentrations of CO₂ and HCO₃⁻ and H⁺ dissolved in estuarine waters and attenuating the concentrations of OH⁻ and CO₃²⁻. pH affects inorganic carbon speciation in estuarine environments. The objective of this work is to investigate the best pH correction model for measurements at 15°C, 20°C, 22.5°C, 30°C, 35°C and 40°C obtained at 25°C. For this purpose, our model was confronted with different empirical models that correct the pH at room temperature. The standard model of this work obtained a much smaller and more accurate standard error of ± 0,0131 pH units compared to the models confronted in the literature, which presented a high standard error, affecting the corrections for "in situ" temperature. This pH 25°C correction for "in situ" temperature can significantly influence the results of the carbonate system and future research, therefore, further studies are needed in order to obtain a more accurate mathematical model.

Keywords: Correction, carbonate system speciation, coastal acidification, estuary.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concentração das diferentes espécies de carbono inorgânico em função do pH do meio: Dióxido de carbono dissolvido ($CO_{2(aq)}$), bicarbonato ($HCO_{3^{-}}$), íon carbonato ($CO_{3^{2^{-}}}$), íon Hidrogênio (H^{+}) e Hidroxila (OH^{-}) (ZEEBE; RIDGWELL, 2005).

Figura 2 - Baía de Guanabara/Rio de Janeiro (DA FONSECA; et al., 2021).

Figura 3 - Representação a localização dos pontos amostrais do experimento do pH na Baía de Guanabara. BV1 - Praia Boa Viagem 1, BV2 - Praia Boa Viagem 2, BV3 - Praia Boa Viagem 3, BV4 - Praia Boa Viagem 4, BV5 - Praia Boa Viagem 5, CN -Clube Naval, IF1 - Ilha do Fundão 1, IF2 – Ilha do Fundão 2. (Sampaio, 2018). Adaptador pelo o autor.

Figura 4: Quociente x Temperatura das amostras BV1, BV2, BV4 e IF1 nas temperaturas 15°C á 40°C.

Figura 5: Quociente x Temperatura das amostras BV1, BV2, BV4 e IF1 nas temperaturas 5°C á 40°C.

Figura 6 - Representação da linha de regressão (Temperatura x pH) das amostras BV1, BV2, BV4 e IF1.

Figura 7 - Representação da linha de regressão (Temperatura x pH) das amostras BV3, BV5, CN e IF2.

Figura 8 - Modelo de regressão (Temperatura x pH) solução Tampão TRIS apresentando o coeficiente de determinação.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das características dos pontos amostrais, sobre osexperimentos do pH na Baía de Guanabara (SAMPAIO, 2018).

Tabela 2 - Representação dos coeficientes angulares e lineares gerados.

Tabela 3 - Representação dos pontos de amostras em função da temperatura,gerando o quociente, desvio padrão e coeficiente de variação.

Tabela 4 - Valores de pH determinados a 25°C para a temperatura "in situ".

Tabela 5 - Comparação das correções dos valores de pH determinados a 25°C para temperatura "*in situ*" com outros modelos da literatura.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- AC Acidificação Costeira
- ACb Alcalinidade Carbonática
- AH Ácido Húmico
- AO Acidificação Oceânica
- AQM Programa Análise Química Marinha
- AT Alcalinidade Total
- BV Praia da Boa Viagem
- CaCO₃ Carbonato de cálcio
- CIT Carbono inorgânico total
- CID Carbono inorgânico dissolvido

CH₄ – Metano

- CN Clube Naval
- COD Carbono orgânico dissolvido
- CO₂ Dióxido de carbono
- CO2ant Dióxido de carbono antropogênico
- CO_3^{2-} Íon carbonato
- CV Coeficiente de variação
- E Potencial
- Ej Potencial de junção
- EAB Erro absoluto
- E_R Erro relativo
- Es Potencial do padrão
- Ex Potencial da amostra
- f-Fugacidade
- F Constante de Faraday
- F⁻ Íon Fluoreto
- fCO2 Fugacidade do CO2
- GEE Gases do efeito estufa
- H⁺ Íon Hidrogênio
- [H⁺]_F Concentração de hidrogênio livre
- H₂CO₃ Ácido Carbônico

H₂O – Água

- H_3O^+ Hidrônio
- HCO_{3}^{-} Íon bicarbonato
- HF Ácido Fluorídrico
- IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
- IF Ilha do Fundão
- K Constante de dissociação
- Kº Constante de equilíbrio termodinâmico
- K^{*} Constante de equilíbrio estequiométrica
- K_{ps} Produto de solubilidade
- MO Matéria orgânica
- Na₂O Óxido de Sódio
- NBS National Bureau of Standards
- NIST National Institute of Standards and Technology
- O₂ Oxigênio
- OD Oxigênio dissolvido
- OH+ Hidroxila
- pH Potencial de Hidrogênio
- pH_{calc} pH calculado
- $pH_{esp} pH$ esperado
- $pH_F Escala$ livre de pH
- pH⊤- Escala total de pH
- pH_{sws} Escala da água do mar de pH
- Ppm Parte por milhão
- RJ Rio de Janeiro
- T Temperatura em Kelvin
- TCO₂ Dióxido de carbono total
- TRIS tris-(2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol)
- SiO₂ Dióxido de Sílico
- SO₄²⁻ Íon sulfato
- a Coeficiente angular
- b-Coeficiente linear
- dpr Desvio padrão relativo

R² – Coeficiente de determinação ou coeficiente de correlação

x- Variável independente

 \overline{X} – Média dos valores

 μ – Valor esperado

pco2- Pressão parcial de CO2

 ΣCO_2 – Somatório das espécies de carbono inorgânico dissolvido (CO_2 + CO_3^{2-1}

+ HCO₃ ⁻)

 $\Omega_{\text{calc}}-Estado$ de saturação da calcita

 Ω_{arag} – Estado de saturação da aragonita

SUMÁRIO

1. Introdução	. 1
2. Objetivos	. 6
3. Referencial Teórico	. 7
3.1. Potencial Hidrogeniônico (pH)	. 7
3.2. Métodos para medições de pH	11
3.3. Constantes de equilíbrio termodinâmica1	12
3.4. Constantes de equilíbrio estequiométricas	12
3.5. Salinidade e Temperatura 1	14
3.6. Carbono inorgânico dissolvido (CID)	14
3.7. Caracterização do Problema	15
4. Materiais e Métodos	17
4.1. Área de estudo 1	17
4.2. Protocolo de coleta – Teste do pH	20
4.3. Análises de dados2	24
4.4 Modelos Matemáticos Empíricos	28
4.4.1 Modelo Matemático Empírico de Gieskes (1969)	28
4.4.2 Modelo Matemático Empírico de Perez e Fraga (1987)	29
4.4.3 Modelo Matemático Empírico de MILLERO (1995)	30
4.4.4 Modelo Matemático Empírico de Bellerby et al. (1995)	31
4.4.5 Modelo Matemático Empírico de Lui e Chen (2017)	32
5. Resultados	33
6. Discussão 3	39
7. Conclusão	44
8. Referências	45

1. INTRODUÇÃO

As fontes do dióxido de carbono (CO₂), e seus mecanismos de transporte e transformações, são relevantes para os temas de estudos no ambiente marinho, em relação aos métodos de medições científicas usados nos registros de CO₂ (RAMOS E SILVA, 2022a,b; RAMOS E SILVA et al., 2017a). O CO₂ pode apresentar a variabilidade espacial e temporal significativa dentro da mesma massa de água, nos oceanos, visto que a capacidade do oceano depende dos processos como a troca atmosférica na interface água/ar e a degradação da matéria orgânica (MO) (ambos derivados autóctones e alóctones); e nos estuários depende da hidrodinâmica, dos ciclos de maré e da cobertura da floresta de manguezal. "O aumento da proporção de CO₂ levará a redução do pH e no teor de carbonato (CO₃²⁻ + H₂O + CO₂ = 2HCO₃⁻), este processo é chamado de acidificação dos oceanos (AO)" (RAMOS E SILVA et al., 2022a; CAI et al., 2011).

A acidificação dos oceanos pode reduzir a taxa de calcificação de organismo calcificadores (por exemplo, corais, foraminíferos, cocolitoforídeos e peixes ósseos) por causa do aumento da concentração de íons H⁺ na água do mar (RAMOS E SILVA et al., 2022a; WALDBUSSER; HALES; HALEY, 2015). Dessa forma, há uma grande relevância de compreender este processo de acidificação, mostrando a importância para prever mudanças climáticas e respostas da biota marinha (RÉVEILLAC et al., 2015).

A acidificação costeira (AC), é o termo normalmente usado para descrever as mudanças na química do carbonato da água do mar, devido à acidificação aos processos que ocorre ao longo da costa, podendo ser definida como uma combinação de absorção de CO₂ atmosférico, outras adições e subtrações químicas costeiras que podem ser impulsionadas por processos naturais ou antropogênicos (FEELY et al., 2010).

As regiões costeiras formam mais de 7% da superfície dos oceanos e representam menos de 0,5% do volume dos oceanos, as águas costeiras ligam à terra, os oceanos, a atmosfera, a biota e os sedimentos. No entanto, têm um grande papel na produção primária, remineralização e sedimentação de matéria orgânica, visto que recebem grandes quantidades de nutrientes, no decorrer de descargas de águas subterrâneas e de escoação fluvial, e funcionam como reatores biogeoquímicos

capazes de mineralizar o material de origem terrestre e emitir CO₂ (RAMOS E SILVA et al., 2017b; CHEN et al., 2013; GATTUSO; FRANKIGNOULLE; WOLLAST, 1998).

Os estuários estão frequentemente associados a centros populacionais devido aos seus numerosos recursos biológicos, agrícolas e turísticos, as águas doces que drenam as bacias costeiras podem fornecer grandes quantidades de nutrientes inorgânicos e orgânicos às águas das marés (CAI et al., 2021). Consistem uma das regiões mais produtivas dos ecossistemas costeiros em ambientes tropicais, comparando com o oceano aberto. Os sistemas estuarinos costeiros são caracterizados por intensas dinâmicas químicas de carbonatos flutuantes, que diferenciam as condições da acidificação oceânica (BEDNARŠEK et al., 2022).

A Baía de Guanabara é um ecossistema tropical costeiro eutrofizado e que possui relativo potencial de pesquisa em relação a alterações no sistema carbonato (COTOVICZ et al., 2015). Identifica-se uma das áreas costeiras mais poluídas e eutróficas em todos os sistemas do mundo (COTOVICZ et al., 2016), tendo aproximadamente 7 milhões de habitantes descarregam 25 m³ s⁻¹ de efluentes domésticos não tratados diretamente na baía (KJERFVE, BJÖRN, 1997).

A eutrofização relaciona-se ao processo de enriquecimento de nutrientes e matéria orgânica em corpos d'água favorecendo a produção primária (NIXON, 1995). Estudos recentes relatam que a eutrofização costeira é um dos maiores colaboradores para o processo de AC, onde a entrada de nutrientes nas águas costeiras pode levar à produção excessiva de algas (CAI et al., 2011). Este aumento de carga de nutrientes nos estuários, causa o acúmulo de biomassa de algas e a degradação microbiana da matéria orgânica, diminuindo os níveis de oxigênio e contribuindo para a hipóxia, outra consequência da degradação microbiana da matéria orgânica é a produção de dióxido de carbono (CO₂) e a redução do pH da água do mar (WALLACE et al., 2014).

Os nutrientes, AT (alcalinidade total), pCO_2 (pressão parcial de CO₂), estado de saturação do carbonato (Ω), pH e oxigênio dissolvido (OD), são indicadores críticos da qualidade química da água que vão dos oceanos as lagoas. Parâmetros como AT, pCO_2 , Ω e pH estão diretamente ligados ao ciclo do carbono inorgânico e são parâmetros de medições da qualidade da água (RAMOS E SILVA et al., 2010a; RAMOS E SILVA et al., 2002).

Os gases atmosféricos tendem se manter em equilíbrio com as águas superficiais no planeta. Dessa forma existem fluxos na interface água-atmosfera. O

CO₂ atmosférico se dissolve e reage com a água, tornando-se parte do sistema carbonato aquático. As águas naturais como: estuários, lagos e oceanos, são tamponadas com respeito a AT devido às espécies de carbono inorgânico dissolvido na água. As reações biogeoquímicas como, por exemplo a fotossíntese e a respiração controlam o pH e o sistema carbonato (ZEEBE, 2011). As principais reações termodinâmicas do sistema carbonato na água, são representadas pelas (reações 1, 2 e 3):

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)}$$
 (1)

$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)}$$
(2)

$$HCO_{3}(aq) \leftrightarrow H^{+}(aq) + CO_{3}(aq)$$
(3)

Devido à dissociação do sistema carbonato, apenas o $CO_{2(aq)}$ está diretamente relacionado à troca ar-mar. As outras duas espécies, bicarbonato e carbonato (HCO₃ e CO^{2-3} , respectivamente) são receptores de prótons e formam o principal sistema ácido-base que controla o pH da água do mar (WOLF-GLADROW et al., 2007). Analiticamente, não é possível medir diretamente as concentrações individuais de dióxido de carbono $CO_{2(aq)}$ e ácido carbônico $H_2CO_{3(aq)}$ do sistema carbonato nas águas salinas (RAMOS E SILVA, 2011), no entanto, a obtenção da descrição completa do sistema carbonato na água do mar é possível através da medição de dois (2), dos quatros (4) parâmetros mensuráveis: pH, AT (alcalinidade total), CID (carbono inorgânico dissolvido) e pCO_2 (pressão parcial de CO₂), além dos parâmetros auxiliares, salinidade e temperatura (DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007; RAMOS E SILVA et al., 2017c).

MILLERO, (1986) desenvolveu medições para a força eletromotriz (F.E.M) para o tampão TRIS na água do mar, onde foram usadas para definir a soluções que podem ser usados para determinar o pH em uma escala de próton livre ou total em águas estuarinas. A medição da força eletromotriz de uma série de tampões teve a concentração de ($m_{TRIS} = 0,005$) com um eletrodo de vidro (Corning) e um eletrodo de referência (Orion –Sleeve type).

HUNTER, (1998) elaborou um modelo para corrigir o pH da amostra de água em temperatura *in situ* (equação 4), embasado na escala total de próton [H⁺]_T e nas constantes de equilíbrio (equação 5).

$$\Delta pH = pH_T - pH_{25} = [a_0 + a_1 (pH_{25} - 8) + a_2 (pH_{25} - 8)^2] (T - 25)$$
(4)
= $[b_0 + b_1 (pH_{25} - 8) + b_2 (pH_{25} - 8)^2] (T - 25)^2$

Onde pH₂₅ é o medido a 25°C e o a_i e b_i são termos da constantes dos coeficientes determinados.

$$[HCO_{3}^{-}] = \frac{K_{1}}{[H^{+}]} \frac{C_{T}}{1 + K_{1}/[H^{+}] + K_{1} K_{2}/[H^{+}]}$$

$$[CO_{3}^{2-}] = \frac{K_{1}K_{2}}{H^{+}} \frac{C_{T}}{1 + K_{1}/[H^{+}] + K_{1} k_{2}/[H^{+}]^{2}}$$
(5)

O K₁ e K₂ são a primeira e a segunda constante de dissociação de CO₂ na água do mar. Para as duas espécies de dióxido de carbono (bicarbonato e carbonato) (equação 5), essas expressões envolvem o dióxido de carbono dissolvido total (CT) (HUNTER, 1998).

O método é utilizado através do cálculo de equação da AT determinada por (DICKSON, 1981), exclusivamente usado para águas superficiais (equação 6).

$$A_{T} = [HCO_{3}] + 2[CO_{3}] + [B(OH)_{4}] + [OH] + [HPO_{4}] + 2[PO_{4}] + [SiO(OH)_{3}] + [HS] + 2[S] + [NH_{3}] - [H] - [HSO_{4}] - [HF] - [H_{3}PO_{4}] (6)$$

Combinando a alcalinidade total (AT) com as expressões de equilíbrio e a definição da escala total de prótons, torna-se em um sistema de equações não lineares [H⁺]_T, cujo sistema é calculado em dois momentos. O primeiro momento são os valores de pH a 25°C e (AT) os quais são usados para o cálculo do carbono inorgânico dissolvido (CID) (DICKSON, 1981).

Portanto, o tema se justifica, pelos estudos envolvendo a especiação do sistema carbonato, os quais necessitam de alta precisão nas medições de pH (0,01 unidades de pH). Como consequência dessa precisão exigida, é importante a escolha adequada da escala de pH a ser utilizada a partir da solução "TRIS" (RAMOS E SILVA et al., 2023, 2022a; 2017b,) bem como a equação de conversão do pH, obtido a 25°C, para temperatura ambiente. Nesse presente estudo serão testados Modelos Matemáticos Empíricos para a correção do pH à temperatura *in situ* na Baía de

4

Guanabara em relação aos valores de pH obtidos pela solução "Tris" em diferentes temperaturas.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é investigar o melhor modelo para correção dos valores de pH obtidos a 25°C.

2.2. Objetivos específicos

- **2.2.1** Confrontar os diferentes modelos matemáticos para a correção do pH à temperatura "*in situ*".
- **2.2.2** Definir um modelo matemático específico para correção dos valores de pH obtidos a 25°C, para as águas da Baía de Guanabara.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) é um parâmetro ambiental importante, que afeta muitos fatores ambientais, incluindo a qualidade da água (LU; GAO; CHEN, 2019), a saúde do ecossistema (CANCINO-MADARIAGA; HURTADO; RUBY, 2011) e os processos biogeoquímicos (ARDELAN; STEINNES, 2010), pois reflete no estado termodinâmico de todos os sistemas ácido/base presentes na água do mar, como o sistema do carbonato (JR et al., 2009; MILLERO et al., 2002; WOOSLEY, 2021). A medição do pH é considerado imprescindível nos estudos dos processos em soluções aquosas, uma vez que controla especiação e a solubilidade de vários elementos inorgânicos dissolvidos, incluindo os metais (C, P, Fe, AI, As, Cu, Cd, Si, V, Zn) (BAGSHAW et al., 2021; DONEY et al., 2009).

Quando o pH é medido com a devida exatidão, torna-se uma ferramenta que auxilia no entendimento dos processos químicos relacionados a especiação do sistema carbonato (RAMOS E SILVA, 2011; MILLERO et al., 1993).

A primeira medição do pH da água do mar pode ser rastreada no início do século 20. Em 1909, o bioquímico dinamarquês Sørensen Peter Lauritz, propôs o uso da escala logarítmica para expressar a ampla gama de concentrações de íons de hidrogênio naturais, em uma forma mais numérica e compacta (SÖRENSEN, 1909, 1912). Segundo a clássica proposta que foi definida pelo Sørensen, o "pH é o logaritmo decimal do inverso da concentração do íon hidrogênio".

$$pH = -log [H^+]$$
(7)

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

O pH é uma variável importante na caracterização do estado de equilíbrio ácido-base, na especiação de metais e nos processos biológicos e cinéticos (MILLERO, 1996). Para descrever o sistema carbonato, é necessário determinar o pH com alta precisão, com valores \pm 0,01 unidades de pH, enquanto para fins de qualidade da água, \pm 0,1 unidades de pH são suficientes (MILLERO, 1996).

Existem três escala definidas a partir da solução-tampão Tris-(hidroximetil) aminometano (TRIS), a qual possui força iônica semelhante à água do mar. As escalas de pH disponíveis para água do mar são três: a escala total (pH_T), a escala livre (pH_F) e a escala da água do mar (pH_{SWS}). Essas escalas são recomendadas por serem termodinamicamente melhores definidas, onde é possível definir com precisão a constante de equilíbrio do TRISH⁺ (TRISH⁺ \rightleftharpoons H⁺ + TRIS) (MILLERO, 1986). 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 (MILLERO, 1986; RAMOS E SILVA, 2011). Essas escalas (livre, total e de água do mar), são definidas como:

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

$$pH_{T} = -\log [H^{+}]_{T}$$
(8)

Onde: [H⁺]_T é dado por:

$$[H^+]_{T} = [H^+]_{F} + [HSO_4^-]$$
(9)

A escala de íons "livre" de hidrogênio (pH_F), considera apenas a concentração de hidrogênio livre ([H⁺]_F), ou seja, apenas os hidrogênio hidratado na forma de hidrônio (H₃O⁺), é definida como (DICKSON, 2011; DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007; RAMOS E SILVA, 2011):

$$[H^+]_{sws} = [H^+] + [HSO_4^-] + [HF^-]$$
(11)

Onde [HF⁻] é denominado a concentração do ácido fluorídrico. Ou seja, não apenas íons sulfato, mas também hidrogênio complexado com íons fluoreto

(F⁻). Os íons sulfato (SO₄²⁻) são encontrados em concentrações muito mais alta do que o fluoreto na água (DICKSON, 2011; MARTZ et al., 2015; RAMOS E SILVA, 2011).

A quarta escala, conhecida como NBS (*National Bureau of Standards*), é atualmente chamada de escala NIST (National Institute of Standards and Technology), considera o pH = -log a_{H+}, é definida apenas sob a convenção de diluição infinita (força iônica< 0,1) (WOOSLEY, 2021). Esta escala é utilizada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), apesar de ser usada, esta escala não é ideal para a medição do pH na água do mar. Os tampões aplicados e utilizados na escala NIST, possuem força iônica baixa, portanto não corresponde com a força iônica da água do mar, gerando erro na medida. Esta escala é muito usada em estudos e pesquisas oceanográficos, porém não recomendada para essa finalidade (DICKSON, 2011; RAMOS E SILVA, 2011a; RAMOS E SILVA et al., 2017b, 2017c, 2022).

Autores como Dickson et al., (2007), Riebesell et al., (2010), Ramos e Silva (2011,2022a), mencionam a utilização da escala de pH_T como a mais adequada. Segundo Ramos e Silva (2011) esta escala é determinada a partir de uma solução tampão (água do mar sintética), conhecida como TRIS, a qual utiliza em seus cálculos as constantes de dissociação para o TRISH⁺.

As diferenças nos potenciais referentes à junção líquida entre as amostras da água do mar e das soluções tampões conhecidos como *National Bureau of Standards* (NBS) são de vários milivolts. Não há dúvida que ao usar a escala de pH_T definida pelo tampão da água do mar "TRIS" [CH₂OH)₃ CNH₂ – Tris] tris – (hidroximetil) aminometano, é proficiente, uma vez que os cálculos do equilíbrio termodinâmico (TRISH⁺ \rightleftharpoons H⁺ + TRIS) são baseados na constante de equilíbrio dissociação (k^{*}) para o TRISH⁺ (MILLERO, 1987; RAMOS E SILVA, 2011).

$$\mathsf{TRISH}^+ \rightleftharpoons \mathsf{H}^+ + \mathsf{TRIS} \tag{12}$$

$$K^* = [TRIS] [H^*]/[TRISH^+]$$
(13)

Em uma dada salinidade, o pH (total) é uma função linear da concentração do tampão ($m_{TR/S}$) (RAMETTE; CULBERSON; BATES, 1977).

$$pH = pk^* + am_{TRIS}$$
(14)

9

Operacionalmente, o pH pode ser definido pela equação (IUPAC, 1979) (Internation Union of Pure and Applied Chemistry):

$$pH(x) = pH(s) + \frac{\frac{(Es - Ex)}{RTIn10}}{F}$$
(15)

Onde:

x = amostra, s= tampão; R = constante dos gases (8,3145 J mol⁻¹. K⁻¹), T
= temperatura em Kelvin, F= constante de Faraday (96,494 coulombs mol⁻¹). A
25°C a equação 16 pode ser escrita da seguinte forma:

$$pH(x) = pH(s) + \frac{(Es - Ex)}{0.05916}$$
 (16)

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

Devido às equações operacionais de pH definidas acima, as mudanças de temperatura durante as medições de pH devem ser evitadas para obter dados sobre a concentração de íons hidrogênio. A exatidão da medida é dependente da consistência de pK* = -logk* (0,003) para a solução-tampão usada para calibrar o eletrodo (RAMOS E SILVA, 2011, p. 81). Este pK é o inverso da constante de equilíbrio de dissociação, que por sua vez é igual ao pH quando as concentrações das espécies dissociadas são iguais (DOE, 1994).

Outro erro que pode ocorrer e é comum nas medições de pH é a diferença de potencial de junção (Ej), que resulta de diferenças de composição e força iônica entre a solução da amostra e a solução de preenchimento do eletrodo de referência externa. Esse tipo de erro afeta a precisão das medições de potenciométricas diretas e pode ser corrigido usando uma solução de força iônica semelhante à da amostra, como a solução tampão TRIS (2-hidroximetil-1,3-propanodiol), para minimizar a possível formação de erros do potencial junção líquida de eletrodos de vidro.

3.2 Métodos para medições de pH

Dickson (2010) e McLaughlin et al., (2015) recomendaram o uso da escala da concentração total de íon hidrogênio (pHT) para medições de pH na água do mar. Os métodos de medição de pH recomendado para água do mar são: o potenciométrico com solução tampão TRIS e o espectrofotométrico com o indicador roxo de m-cresol (DICKSON, 2011; DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007; RAMOS E SILVA, 2011). Este método potenciométrico, descrito abaixo, corresponde na medição da diferença do potencial gerado entre a amostra e o eletrodo combinado de vidro e a calibração do aparelho com a solução tampão TRIS ([CH₂OH)₃CNH₂-Tris-(hidroximetil) aminometano) (DICKSON, 1993; DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007).

A técnica potenciométrica usa, entre vários eletrodos, o eletrodo de vidro para determinar as concentrações dos íons de hidrogênio em soluções aquosas. O potencial do eletrodo de vidro altera em respostas às mudanças nas concentrações dos íons hidrogênio na solução. O eletrodo de vidro é formado por um vidro especial, constituído de óxido de sódio (Na₂O) e dióxido de silício (SiO₂) quimicamente ligados, que consegue criar uma camada hidratada na superfície do vidro quando entra em contato com as soluções aquosas. A operação do eletrodo é baseada no resultado de troca de íons entre a superfície do vidro e a camada hidratada. Quando a camada externa se torna hidratada, ocorre as trocas dos íons sódio com os prótons presentes da solução (RAMOS E SILVA, 2011).

Dados precisos de pH não são fáceis de serem obtidos, mesmo usando a solução Tris. Dessa forma, é importante que se faça as medições de pH *in situ* à 25°C, à mesma temperatura da calibração com a solução Tris. Caso não seja possível, recomenda-se envenenar as amostras e fazer as leituras no laboratório dentro do protocolo internacional (RAMOS E SILVA et al., 2022, 2017b, 2002; DOE, 1994).

3.3 Constantes de equilíbrio termodinâmica

As relações de equilíbrio entre as concentrações dos vários componentes do sistema carbonato pode ser escritas na forma de constantes de equilíbrio (equações (17) à (20)):

$$K_0 = \frac{[CO*_2]}{f(CO_2)}$$
(17)

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO*_2]}$$
(18)

$$K_2 = \frac{[H^+] [CO^2_3]}{[HCO_3]}$$
(19)

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$$
(20)

Diante dessas equações acima, a $f(CO_2)$ representa fugacidade do dióxido de carbono na fase gasosa. Os colchetes mostram as concentrações totais estequiométricas de uma espécie química particular. Estas constantes de equilíbrio estão em função da salinidade da água do mar, pressão e temperatura (RAMOS E SILVA, 2011). Há um acervo de equações a partir das quais é possível conseguir um valor das constantes em função da temperatura e da salinidade, considerando a pressão atmosférica de 1 atm (DICKSON, 2011).

3.4 Constantes de equilíbrio estequiométricas

As constantes estequiométricas são obtidas pelas determinações ambientais e estão relacionadas com as constantes termodinâmicas:

$$K_1^* = [H^+] [HCO_3]/[CO_2^*]$$
 (21)

$$K_2^* = [H^+] [CO_3^{2-}]/[HCO_3]$$
 (22)

$$K^*_{ps} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$
 (23)

As constantes $K_1^* e K_2^*$ (reações 21 e 22) são as constantes de dissociação do ácido carbônico (H₂CO₃) e bicarbonato (HCO₃-), utilizados nos estudos científicos e na pesquisa oceanográfica. E a constante K^*_{ps} (reação 23) são as concentrações de cálcio e carbonato na água do mar.

As proporções da especiação de todas as formas do carbono inorgânico dissolvido na água do mar sob condições normais são constituídas nas seguintes proporções. Somatório das formas de carbono inorgânico dissolvido ($\Sigma CO_2 = CO_2$, HCO_3^- e CO_3^{2-}) (Figura 1) (RAMOS E SILVA, 2011; RIDGWELL; ZEEBE, 2005):

$$CO_2$$
: HCO_3^- : $CO_3^{2-} = 0,5\%$: 86,5%: 13% (24)



Figura 1: Concentração das diferentes espécies de carbono inorgânico em função do pH do meio: Dióxido de carbono dissolvido ($CO_{2(aq)}$), bicarbonato (HCO_3^{-}), íon carbonato (CO_3^{2-}), íon Hidrogênio (H^+) e Hidroxila (OH⁻) **Fonte:** (ZEEBE; RIDGWELL, 2005).

As constantes de equilíbrio são funções da temperatura, pressão e da composição química da solução (como, por exemplo, água do mar)(DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007) e são importantes para a especiação do sistema carbonato. Existem duas constantes de equilíbrio, a constante de equilíbrio estequiométrica (K^{*}) e a constante de equilíbrio termodinâmica (K⁰) (DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007; RAMOS E SILVA, 2011), as quais são representadas abaixo, da seguinte maneira:

$$HA = H^* + A^-$$

 $K^* = [H^+][A^-]/[HA] [] = concentração$ (25)

 $K^{0} = (H^{+})(A^{-}) / (HA)$ () = atividade (26)

Considerando as seguintes reações:

$$AB = A + B \tag{27}$$

$$K^{0} = (A)(B)/(AB)$$
 (28)

$$K^* = [B][A]/[AB]$$
 (29)

 K^0 pode ser representado por = (A)(B)/(AB), e desta forma é possível descrever K^0 em função do K^* , ou seja:

$$\mathsf{K}^{0} = \mathsf{K}^{*} \, \gamma_{\mathsf{H}} + \gamma_{\mathsf{A}} / \gamma_{\mathsf{H}} \tag{30}$$

3.5 Salinidade e Temperatura

A necessidade de medir a salinidade e a temperatura das amostras em estudo, decorre do fato de que os valores das constantes de equilíbrio utilizadas no cálculo da especiação do sistema carbonato variam em função dessas variáveis e os outros parâmetros analíticos, como alcalinidade, pH e *p*CO₂ que dependem desses valores. Ajustando os valores de pK^{*} em uma determinada escala de pH em função da temperatura e da salinidade, pode-se definir o pH do tampão TRIS para águas estuarinas (MILLERO, 1986).

3.6 Carbono inorgânico dissolvido (CID)

O carbono inorgânico dissolvido está presente em 3 principais formas inorgânicas na água do mar; dióxido de carbono aquoso livre $(CO_{2(aq)})$, bicarbonato (HCO_3^{-}) e carbonato (CO_3^{2-}) .

A soma das espécies químicas de carbono inorgânico ($CO_{2 (aq)} + HCO_{3}^{-} + CO_{3}^{2-}$) é denominada de carbono inorgânico dissolvido (CID), TCO₂ (CO₂ total), CT (carbono total) ou ΣCO_2 , e estão representadas na Figura 1 (GATTUSO; HANSSON, 2011; ZEEBE; RIDGWELL, 2005).

3.7 Caracterização do Problema

O aumento progressivo do CO₂ atmosférico e a eutrofização antropogênica, pelo aporte de efluentes domésticos não tratados, aumentam concentração de CO₂ nas águas costeiras tropicais (MAROTTA et al., 2010a) e a Baía de Guanabara não foge desse padrão. A descarga de águas residuárias pode amplificar a produção de carbono orgânico através da estimulação de atividades autotróficas em regiões produtivas de estuários com captação de CO₂ (RAMOS E SILVA et al. 2017, COTOVICZ et al., 2015; GYPENS; BORGES; LANCELOT, 2009).

A eutrofização, intensifica a produção de CO₂ nas águas costeiras. Isso ocorre, devido ao aporte de nutrientes antropogênico que favorece a autotrofia e o aumento da biomassa algal (MAROTTA, 2006; SUNDA; CAI, 2012). O oxigênio (O₂) é consumido pelos processos metabólicos de respiração liberando CO₂ no ambiente (MAROTTA, 2006; SUNDA; CAI, 2012), posteriormente, reage com o sistema carbonato da água do mar, causando acidificação e a redução do pH (reação 31). (RAMOS E SILVA, 2011; WALLACE et al., 2014).

$$CH_2O + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3 + H^+ \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$
(31)

A "acidificação" dos oceanos não deve ser atribuída apenas as causas antrópicas, mas a qualquer mudança na química da água, associada ao aumento das concentrações de CO₂, nas águas marinhas, tanto por fontes de natureza humanas ou proveniente de processos biológicos como, por exemplo a atividade respiratória e a eutrofização (RAMOS E SILVA et al., 2023, 2022).

O impacto da acidificação no ecossistema marinho costeiro não é bem conhecido. Uma grande variedade de espécies marinhas são consideradas vulneráveis às mudanças de pH (BLACKFORD; GILBERT, 2007). Um exemplo dessa questão sobre espécies vulneráveis são os corais, onde a queda do pH causa à redução dos estados de saturação da calcita e aragonita causados pela acidificação (RAMOS E SILVA et al., 2022).

A diminuição do pH e a temperatura elevada impactam também diretamente no estágio embrionário de espécie de crustáceo em ambiente estuarino, pois esses parâmetros físico-químicos influenciam na fase de desenvolvimento onde esses embriões se desenvolvem mais rápidos e a sobrevivência é menor sob a temperatura eminente. Os embriões perante o pH reduzido mostraram estágios embrionários avançados em seu desenvolvimento tardio, indicando que o amadurecimento do embrião é sinergicamente afetado pelo aquecimento e a acidificação (PARDO; COSTA, 2021).

A biota marinha tem grande importância no ciclo do carbono inorgânico marinho. A produção do fitoplâncton na superfície do oceano transforma CO_2 em matéria orgânica e partículas carbonáticas. Com a morte do fitoplâncton, ocorre o aumento da MO e as partículas carbonáticas podem ser transportadas e se agruparem ao sedimento do fundo (RAMOS E SILVA, 2011). Portanto, esse processo diminui a participação do CO_2 no ciclo global, uma vez que a lenta circulação nas profundezas dos oceanos retarda (podendo estender por milhares de anos) a volta do carbono e dos nutrientes para as camadas superficiais. O processo é caracterizado por ser chamado de bomba biológica e gera um cenário no sistema oceânico em que a superfície fica empobrecida de carbono, nutrientes e o fundo fica enriquecido desses componentes. O fornecimento de diferentes ingredientes químicos depende do balanço entre a bomba biológica, e a bomba física representada pela circulação oceânica. As duas bombas geram consequências para o CO_2 exposto na atmosfera (RAMOS E SILVA, 2011).

Ambientes costeiros recebem grandes aportes de matéria orgânica e nutrientes devido ao crescimento populacional desordenado ao entorno dessa região e a falta de tratamento dos efluentes (MAROTTA et al., 2012). Os estuários são reatores biogeoquímicos, pois apresentam grande atividade metabólica, tanto da degradação da M.O, quanto de fotossíntese. Nesse ambiente, a decomposição da matéria orgânica através do processo metabólico de respiração afeta as medições de pH e o estado da saturação do carbonato (MILLERO, 2006). A decomposição da matéria orgânica libera no meio o CO₂, afetando o estado de saturação do carbonato (aragonita e calcita), pois o aumento das concentrações de H⁺ reduz a disponibilidade do carbonato (CO₃²⁻) (RAMOS E SILVA et al., 2017a, 2017b).

4. MATERIAIS E 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, tendo uma linha de costa com 131 km de extensão e um volume médio de água de 1,87x10⁹ m³ (DA SILVA AMADOR, 2012,1980 apud) . Mede 28 km de largura (leste – oeste), e 30 km de comprimento (norte – sul) e 1,6 km na entrada da baía (DA SILVA AMADOR, 1980 apud). Possui uma bacia de drenagem de cerca de 4,080 km² drenada por 56 rios e canais (KJERFVE et al., 1997) (Figura 2) (DA FONSECA et al., 2021; KJERFVE et al., 1997).



Figura 2: Baía de Guanabara/Rio de Janeiro (RJ). Fonte: (DA FONSECA et al., 2021).

A Baía de Guanabara apresenta um padrão de circulação hidrodinâmico caracterizado pela influência de águas continentais (deságue de rios) na sua porção norte, e águas provindas do Oceano Atlântico próximas à entrada do canal central (KJERFVE et al., 1997). Os setores norte e noroeste da baía são os mais impactados pela poluição e apresentam salinidade mais baixa e menores concentrações de OD (FRIES et al., 2019; KJERFVE, BJÖRN, 1997); apresentando ainda uma baixa e lenta renovação das águas, a qual é acentuada pelo carreamento de nutrientes e material particulado de rios retilinizados (ELMO DA SILVA AMADOR, 1992). No entanto, próximo à boca do estuário ocorre maior

renovação das águas em função da influência das variações das micromarés, proporcionando maiores salinidades e [OD] (KJERFVE et al., 1997).

A Baía de Guanabara é dominada por um regime de micromarés, sendo o vento um importante fator na circulação de correntes, principalmente no interior da baía, que apresenta a menor profundidade e um maior tempo de residência. (KJERFVE et al., 1997). Em termos de marés, a baía está sujeita a um regime de maré parcial com variação média de 0,7 m (KJERFVE et al., 1997). A salinidade na baía está entre 20-34 (RIBEIRO; KJERFVE, 2002), e as águas de fundo são muito mais salinas e frias que as superficiais devido à fragilidade das camadas horizontal e vertical. No interior, apresenta uma maior estratificação próximas às áreas de descarte fluvial onde apresenta baixa profundidade.

Aproximadamente 84% das águas da baía têm profundidade inferiores a 10 m, sendo que de acordo com a profundidade, o canal pode ser dividido em duas porções: uma desde a entrada da baía até a Ponte Rio-Niterói, e a outra da ponte para a Ilha do Governador e Paquetá (FIGUEIREDO et al., 2014; KJERFVE et al., 1997). A bacia, como um todo, apresenta características topográficas contrastantes, incluindo zonas montanhosas, áreas planas de baixadas e restinga, praias e mangues, com a presença de um clima chuvoso tipicamente tropical, responsável pelo desenvolvimento do ecossistema de mata atlântica observado na região (ELMO DA SILVA AMADOR, 1997). Uma das características mais marcantes da Baía de Guanabara, são as granulometrias de fundo, variando de areias médias/finas a sedimentos lamacentos (QUARESMA; DIAS; BAPTISTA NETO, 2001). Outras peculiaridades dessa baía, são as presenças de diversas ilhas, as quais suportam manguezais remanescentes e a presença da pesca artesanal (FRIES et al., 2019).

A região é reconhecida por um clima predominantemente quente e úmido, com a estação chuvosa durante o período de dezembro a abril, e a estação seca caracterizada no período de junho a agosto (LOPES et al., 2022).

19

4.2 Protocolo de coleta – Teste do pH

As amostras de água para medições de temperatura e de pH foram coletadas, entre 27/11/2017 e 23/03/2018, com garrafas oceanográficas do tipo Van Dorn e transferidas imediatamente para frascos de vidro de borossilicato, com tampas (previamente limpas), específicas para minimizar as trocas gasosas com a atmosfera. As amostras foram transferidas da garrafa para os frascos com tubo de plásticos flexível, previamente submerso por 24 horas em amostras de água do mar. E posteriormente, as amostras foram envenenadas com cloreto de mercúrio, para prevenir a atividade biológicas (RAMOS E SILVA et al., 2023).

Durante as campanhas oceanográficas, foram coletadas amostras em três estações: Boa Viagem (BV1, BV2, BV3, BV4 e BV5), Ilha do Fundão (IF1 e IF2) e próxima ao Clube Naval de Charitas (CN), totalizando oito amostras (Figura 3 e Tabela 1).



Figura 3: Mapa da localização dos pontos amostrais do experimento do pH na Baía de Guanabara. BV1 - Praia Boa Viagem 1, BV2 - Praia Boa Viagem 2, BV3 - Praia Boa Viagem 3, BV4 - Praia Boa Viagem 4, BV5 - Praia Boa Viagem 5, CN -Clube Naval, IF1 - Ilha do Fundão 1, IF2 – Ilha do Fundão 2. **Fonte:** Elaborado pelo (SAMPAIO, 2018). **Adaptado** pelo autor. A Tabela 1 compila as informações básicas das coletas das amostras, tais como: latitude e longitude, presença e ausência de chuva, salinidade e algumas observações adicionais.

Tabela 1: Resumo das características dos pontos amostrais, sobre os experimentos do pH na Baía de Guanabara. BV1 - Praia Boa Viagem 1, BV2 - Praia Boa Viagem 2, BV3 - Praia Boa Viagem 3, BV4 - Praia Boa Viagem 4, BV5 - Praia Boa Viagem 5, CN - Clube Naval, IF1 – Ilha do Fundão 1, IF2 – Ilha do Fundão 2 **Fonte:** (SAMPAIO, 2018). (Latitude e Longitude em coordenadas geográficas).

Data	Amostra	Latitude	Longitude	Chuva	Salinidade (psu)	Observações
27/11/2017	BV1	22°54′31.29′′	43°7′50.52′′	N	32,22	
29/11/2017	BV2	22°54′31.29′′	43°7´50.52´´	N	32,95	
05/12/2017	IF1	22°50′40.29′′	43°13′52.74′′	Ν	31,02	Coleta atrás do prédio da Faculdade de Ed. Física. Existência de lixo na margem.
11/01/2018	IF2	22°51′38.77′′	43°14′9. 84′′	Ν	4,15	Coleta no canal da Baía entre o Instituto CCMN/UFRJ e a comunidade V. Pinheiro.
15/01/2018	BV3	22°54′31.29′′	43°7′50.52′′	N	24,57	
21/03/2018	BV4	22°54′31.29′′	43°7′50.52′′	N	31,07	
22/03/2018	BV5	22°54′31.29′′	43°7′50.52′′	S	8,44	Coleta sob chuva, com forte correnteza de lixiviado para dentro da baía.
23/03/2018	CN	22°56′5.70′′	43°6′22.28′′	N	30,43	

Em cada estação de coleta foram realizadas medições de pH e temperatura *in situ*. O pH foi medido com o auxílio do potenciômetro Orion Star acoplado ao eletrodo Orion 1, modelo 8102BNUWP, com desempenho previamente determinado em laboratório com o conjunto Titulador automático Titrando – Metrohm, software – Tiamo 2,0 (Foto 1). O equipamento foi calibrado com a solução padrão TRIS de pH 8,05 "assinada" através do espectrofotômetro UV-1700 pelo método do m-cresol (CLAYTON; BYRNE, 1993) (Foto 2 e 3). As leituras do pH foram realizadas a 25°C em banho ultratermostático microprocessado (Foto 4) e um béquer termostático (Foto 5). Os dados de pH foram obtidos com auxílio do programa AQM.



Foto 1: Conjunto Titulador automático Titrando - Metrohm, software - Tiamo 2,0, condutivímetro 856 e banho termoestatizado microprocessado. **Fonte:** (SAMPAIO, 2018).



Foto 2: Assinatura da solução Tris. Transferência da solução acondicionada a 25°C para a cubeta. **Fonte:** (SAMPAIO, 2018).



Foto 3: Assinatura da solução Tris. Leitura no espectrofotômetro. Fonte: (SAMPAIO, 2018).



Foto 4: Banho ultratermostático microprocessado. Fonte: (SAMPAIO, 2018).



Foto 5: Béquer termostático, eletrodo de pH e termômetro. Acoplados ao banho termostático e ao Titrando. Fonte: (SAMPAIO, 2018).

4.3 Análises de dados

As medições de pH realizadas no laboratório por Sampaio (2018), foram elaboradas em gráficos de função linear, no qual são representados por uma função polinomial de 1° grau, definida pela lei de formação. Os coeficientes *a* e *b* são números reais, onde *a* é diferente de zero, chamado de coeficiente angular ou taxa de variação e está ligado à inclinação da reta em relação ao eixo x. O *b* é o coeficiente linear, ou o ponto de intersecção com o eixo y. E *x* é a variável independente (equação 34).

$$f(x) = a.x + b \tag{34}$$

O modelo de regressão linear simples, é apropriado para ajustar os dados pelos eixos e ajudam a reduzir os desvios (LUI; CHEN, 2017). A calibração de múltiplos pontos com a regressão linear simples, realizado com auxílio do programa Microsoft Excel, é proposto por um procedimento de padronização para medição de valores de pH com alta precisão, como um tratamento numérico de dados, para padronizar as medidas de pH em relação à temperatura (BAUCKE; NAUMANN; ALEXANDER-WEBER, 1993).

Essa abordagem convencional aplicada à modelagem de dados porcentuais, é usada para regressão linear com termos polinomiais, pois esse método resulta em qualidade de ajuste (ZHAO; CHEN; SCHAFFNER, 2001). O R² nos gráficos, conhecido como coeficiente de determinação (QUININO; REIS; BESSEGATO, 1991), apresenta uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada. Portando, o R² obtém uma alternativa para testar a significância de um modelo de regressão linear múltipla, podendo assim definir que é a porcentagem da variação da variável resposta que é explicada por um modelo linear. Quanto mais alto o valor de R², melhor será o modelo ajustados.

À vista disso, podemos observar que as amostras BV1 – BV2 – BV4 e IF1, apresentaram valores significativos, diferente das amostras BV3 – BV5 –CN e IF2, retirando as temperaturas 5°C, 7,5°C e 10°C. Sendo assim, capaz de definir as estações válidas para o modelo matemático (BV1 – BV2 – BV4 e IF1) e a

24

faixa de temperatura de 15°C a 40°C, obtendo dados mais precisos e com maior exatidão (Figura 4 e 5).

Para obter um modelo matemático específico para correção dos valores de pH obtidos, foram necessários gerar primeiramente o quociente (CAMPOS; MAGINA; NUNES, 2006) entre a solução TRIS e as amostras eleitas. Foram selecionados o pH destas amostras, nas diferentes temperaturas já mencionadas, e o pH da solução tampão TRIS à 25°.

A precisão, é um dos parâmetros mais usado e em algumas relações podem ser considerado até o único, para quantificar a qualidade na química analítica (RAMOS E SILVA, 2004). Nesta etapa, o cálculo da média (\bar{X}) (equação 35), com o número de amostras e o desvio padrão (dpr) (equação 36), pode ser definido como uma série de resultados obtidos de uma mesma amostra. O coeficiente de variação (CV), mostra a variação dos dados obtidos em relação à média (equação 37).

$$\bar{X} = \frac{X1 + X2 + X3 + \dots Xn}{n} \tag{35}$$

$$dpr = \frac{dp}{\bar{X}} \tag{36}$$

$$CV\frac{dp}{\bar{X}} \times 100 \tag{37}$$

Ao definir as propriedades diante das soluções amostradas, precisa corrigir o desvio em relação à solução TRIS. Portanto, é necessário calcular e avaliar o quociente, fator individual (pH_{calc}), o fator médio (pH_{esp}), desvio padrão e o erro relativo (E_R) das amostras selecionadas diante das estações válidas (BV1 - BV2 - BV4 e IF1) de cada temperatura.

Os fatores de correção obtidos por cálculos matemáticos, são uma combinação linear das variáveis no sentido de uma regressão, para corrigir os valores do pH em cada temperatura, foram selecionados o pH_{calc} e pH_{esp}. O pH_{calc}, para qualquer temperatura, é gerado através do valor do pH₂₅ da amostra *vs* o resultado do quociente entre os pH eleitos referente a cada temperatura selecionada (equação 38). O pH_{esp}, para qualquer temperatura, é o próprio valor

medido ao longo do experimento no laboratório. O desvio "d" é o valor gerado do pH_{calc} dividido pelo pH_{esp} .

$$pH_{cal} = pH_{25} x$$
quociente (38)

Para mantermos os dados fidedignos, com exatidão, foram utilizados o Erro Relativo (E_R) (é o valor absoluto expresso em percentagem em função do valor do esperado) (equação 39). O Erro Absoluto (E_{AB}) (é a diferença absoluta entre o valor encontrado (ou medido) e o valor tabelado (esperado)), \bar{X} é a média dos valores medidos e o μ é o valor esperado (equação 40) (RAMOS E SILVA, 2004).

$$Er = \frac{E_{AB}}{\mu} \times 100 \tag{39}$$

$$\mathsf{E}_{\mathsf{A}\mathsf{B}} = |\bar{X} - \mu| \tag{40}$$

A eficiência do fator (quociente), foi confrontada com as diferenças dos valores do R^2 com os modelos das temperaturas de 15°C à 40°C (Figura 4) e das temperaturas 5°C à 40°C (Figura 5).



Figura 4: Quociente x Temperatura das amostras BV1, BV2, BV4 e IF1 nas temperaturas 15°C à 40°C.



Figura 5: Quociente x Temperatura das amostras BV1, BV2, BV4 e IF1 nas temperaturas 5°C à 40°C.

4.4 MODELOS MATEMÁTICOS EMPÍRICOS

Considerando-se diversos trabalhos de: GIESKES, 1969; PEREZ; FRAGA, 1987; BELLERBY et al., 1995; MILLERO, 1995; LUI; CHEN, 2017. desenvolveram modelos matemáticos empíricos específicos para as correções dos valores do pH em função da temperatura *in situ*, onde cada trabalho propõe equação termodinâmica a seguir, pois permite um entendimento dos processos físico-químicos, em equilíbrio químico, que ocorrem nos sistemas marinhos.

4.4.1 Modelo Matemático Empírico de Gieskes (1969)

O estudo de Gieskes (1969), manteve a medição do pH da água do mar, obtido a uma temperatura constante a bordo do navio. A mudança no pH será principalmente devida a uma mudança no equilíbrio dos carbonatos (BUCH, 1951). Foram feitas uma série de medições do pH em relação a temperatura da água do mar para testar o valor do pH calculado.

Com o resultado da pesquisa, o pH na temperatura *in situ* foi calculado a partir da (equação 41):

O pH_{t1} se refere ao pH com a temperatura inicial de 10°C e o t2 se refere a temperatura final (*in situ*), tendo a faixa de temperatura do experimento entre 10° C e 25°C.

A partir dos dados existentes sobre as concentrações de carbonato e bicarbonato na água do mar, o coeficiente de temperatura do pH foi confirmado experimentalmente como +0.0114 unidades por graus Celsius a uma pressão de 1 atm (GIESKES, 1969). O pH obtido a 25°C, é corrigido para o valor *in situ*, utilizando a equação acima (equação 41).

4.4.2 Modelo Matemático Empírico de Perez e Fraga (1987)

Para comparar as diferentes séries de constantes de ácidos usados atualmente, Perez e Fraga (1987) realizaram experimentos e observaram a influência da temperatura na variação do pH. Sendo assim, foi determinando um polinômio que pode simplificar os cálculos com um auxílio de uma calculadora.

O polinômio é descrito através das (equações 42) abaixo:

$$pH_f = pH_i + (t_f - t_i) \,\delta \, pH \,x \, 10^{-3} \tag{42}$$

onde:

$$δ$$
 pH = 118,71- 0,1865 t_f - 0,1545 t_1 - 29,13 pH_i
+ 3,74 x 10⁻³ (t_1^2 + $t_1 t_f$ + t_f^2) - 1,63 pH_i²

Na equação, o t_i e *t*_i estão relacionados a temperatura inicial de 10°C e final de 30°C respectivamente, a salinidade de 0 a 35 e o δ se refere ao símbolo do Delta, que está escrito em letra menor e indica uma variação. O pH_i se refere ao pH inicial.

O trabalho propôs uma modificação do procedimento de padronização das medidas de pH na água do mar, que consistem em calibrar o eletrodo combinado com a solução tampão NBS de pH 7,413, que também foi utilizada para determinar as constantes de equilíbrio na mesma escala.

As medidas do pH (NBS) foram realizadas juntas com as medições baseadas na escala da água do mar. A equação proposta para a variação de pH com a temperatura para o uso das medições *in situ*, reduz todas as equações do sistema carbônico-bórico (HCO₃⁻) + 2 (CO₃²⁻) + (B(OH)₄⁻) (CULBERSON; PYTKOWICZ, 1968) a uma única equação polinomial (equações 42) acima. Esta equação polinomial, apresentou apenas variação acima da temperatura de 15°C, produzindo um erro de ± 0,001 (1/1000) de unidade de pH e salinidade = 35 %.

4.4.3 Modelo Matemático Empírico de Millero (1995)

O trabalho de Millero (1995) sobre as pesquisas do sistema carbonato, apresentou estudos e medições de pelo menos dois dos parâmetros de controle como: pH, alcalinidade total (AT), carbono inorgânico total (CIT) e a fugacidade de CO_2 (fCO_2). Os outros parâmetros podem ser calculados usando as relações termodinâmicas. A pesquisa apresentou as equações termodinâmicas necessárias para caracterizar o sistema carbonato nos oceanos em função da temperatura de 0°C a 45°C e salinidade 0 a 45.

O pH da água do mar é frequentemente medido a um valor fixo de temperatura (25°C) e geralmente é desejável calcular o pH na temperatura ambiente. Um cálculo mais confiável de se obter sobre o efeito da temperatura no pH, é estabelecer e usar o valor a uma temperatura fixa com outro parâmetro de carbonato, como AT e o CID. Este parâmetro pode ser usado para determinar o pH em outras temperaturas usando relações termodinâmicas, onde foram ajustados diante das (equações 43):

$$pH_{t} = pH_{25} + A + Bt + Ct^{2}$$
(43)

onde:

A= -2,6492-0,0011019S + 4,9319 x
$$10^{-6}S^2$$
 + 5,1872X - 2,1586X²
B= 0,10265 - 0,20322X + 0,084431X² + 3,1618 x $10^{-5}S$
C= -4,4528 x 10^{-5}

O X representa a função de (= AT/TCO₂) determinados a partir das constantes de ácido carbônico (ROY et al., 1993) e S representa a salinidade. Foram feitas comparações dos valores calculados e medidos de pH da água do mar, temperatura 0°C à 45°C e a salinidade de 0 a 45.

4.4.4 Modelo Matemático Empírico de Bellerby et al. (1995)

Bellerby et al., (1995), utilizou uma metodologia chamada espectrofotometria. A realização da técnica espectofométrica é rápida, barata e contínua para a determinação a bordo do pH na água do mar. Este método utiliza o indicador de sulfoneftaleína (fenol vermelho) que é injetado em um fluxo de água do mar.

A técnica foi apresentada, demonstrando ser um método muito eficaz para a determinação do pH na água do mar. Para o cálculo do pH em condições ambiente, foi realizado com a temperatura à 25°C, que pode ser corrigida para o pH *in situ* das águas superficiais, ou seja, sem efeitos de pressão, utilizando as relações da (equação 44).

$$pH_{t} = pH_{25} + A (t-25) + B (t-25)^{2}$$
(44)

$$A = (-9.296 - 32.505 (pH_{25} - 8) + 63.806 (pH_{25} - 8)^{2}) / 1000$$

$$B = (3.916 - 23.000(pH_{25} - 8) + 41.637 (pH_{25} - 8)^{2}) / 10000$$

Na equação acima, o t está relacionado à temperatura. A e B são constantes dependentes do valor do pH medido à 25°C. Esta equação é utilizada para corrigir os valores de pH *in situ* com o desempenho do método espectrofotométrico, tendo a faixa de temperatura nesse estudo de 18°C à 27°C e a salinidade de 0 a 35.

4.4.5 Modelo Matemático Empírico de Lui & Chen (2017)

O trabalho recente de Lui e Chen (2017), deduziu 816 conjuntos de dados da superfície dos oceanos em ampla faixas de temperaturas (1° - 31°C) a partir de seis séries temporais para revelar que a diferença entre o pH *in situ* (calculado) e o pH obtido à 25°C (pH₂₅) e a_1 (T – 25°C), onde a_1 é uma constante de -0,0151 unidades de pH, apresentando uma média de ± 0,00036 (ou justamente ± 0,0001 unidades de pH).

O pH_{in situ} e o pH₂₅ entre as séries temporais estudadas podem ser escritos como a equação 45 abaixo:

$$pH_{in \, situ} = pH_{25} + a_1 (T - 25^{\circ}C)$$
 (45)

Onde a_1 é a inclinação $\Delta pH_{in \ situ \ 25}$ vs T, se referindo à quantidade de mudanças de pH_{in \ situ} à medida que a temperatura (T) aumenta (LUI; CHEN, 2017).

Os estudos de Lui & Chen (2017), demonstraram que a conversão do pH₂₅ para o pH_{*in situ*}, tradicionalmente, requer um parâmetro adicional, como a alcalinidade total, o CID e a pressão parcial de CO₂ (pCO₂), além de revelar que o coeficiente *a*₁, gera cerca de -0,0151 unidades de pH.

5. RESULTADOS

O experimento consistiu na medição do pH, em laboratório, da solução tampão TRIS e das amostras coletadas durante os pontos determinados na Baía de Guanabara, para correção do pH obtido à 25°C. Modelos matemáticos empíricos para correção do pH foram desenvolvidos com base em medições em laboratório utilizando solução tampão TRIS como âncora (referência) para as amostras de água da Baía de Guanabara (Tabela 1).

Foram usadas as seguintes temperaturas: 15°C; 20°C; 22,5°C; 25°C; 30°C; 35°C e 40°C, com auxílio de um banho ultratermostático microprocessado e um béquer termostático. As temperaturas à 5°C, 7,5°C e 10°C foram eliminadas após apresentarem um valor de R² abaixo de 0,9 e determinando o modelo matemático mais adequado. Os valores de pH obtidos para cada temperatura, na solução tampão TRIS e nas amostras, foram plotados em gráficos no Programa Excel. Os modelos de regressão (Temperatura x pH) das amostras BV1, BV2, BV4 e IF1 apresentaram coeficiente de determinação acima de (R²>0,9), ver (Figura 6).



Figura 6: Representação da linha de regressão (Temperatura x pH) das amostras BV1, BV2, BV4 e IF1.

No caso das amostras BV3, BV5, CN e IF2 os R² variaram de 0,0295 a 0,8565 (Figura 7). Na solução tampão TRIS o modelo de regressão

(Temperatura x pH) gerou um coeficiente de determinação de 0,9995 (Figura 8), considerado bastante significativo (p<0,05). A Tabela 2 mostram os coeficientes lineares e angulares gerados nas soluções de estudo.



Figura 7: Modelo de linha de regressão (Temperatura x pH) das amostras BV3, BV5, CN e IF2.



Figura 8: Modelo da linha de regressão (Temperatura x pH) solução Tampão TRIS apresentando o coeficiente de determinação (R2).

Coeficiente An	gular: BV1-BV2-BV4-IF1	Coeficiente Linear: BV1-BV2-BV4-IF1					
	а		Ь				
BV1	-0,0113	BV1	8,1625				
BV2	-0,0126	BV2	8,1071				
BV4	-0,0162	BV4	8,2789				
IF1	-0,0122	IF1	8,1989				
X	-0,0131	X	8,1869				
D.P.	0,0022	D.P	0,0720449				

Tabela 2: Representação dos coeficientes angulares e lineares gerados.

Com base na média e no desvio padrão do coeficiente angular obtidos -0,0131 e 0,0022 e o coeficiente linear 8,1869 e 0,0720449 respectivamente (ver Tabela 2), foi obtido a equação geral (Temperatura x pH) das amostras da Baía de Guanabara: y= -0,0131x+8,1869.

Com a finalidade de entender os desvios dos valores do pH das amostras da Baía de Guanabara, em função da temperatura, foi obtido o quociente do pH (Q=pHt/pH25), para cada ponto de amostragem nas diferentes temperaturas de trabalho, veja Tabela 3.

0	quociente, des	vio padrão e c	oeficiente de va	ariação.			
	Temp 15°C	Temp 20°C	Temp 22,5°C	Temp 25°C	Temp 30°C	Temp 35°C	Temp 40°C
BV1 - pH	7,98	7,95	7,93	7,85	7,82	7,78	7,70
Quociente	1,0165605	1,0127389	1,0101911	1,0000000	0,9961783	0,9910828	0,9808917
DP	0,00402	0,00492	0,00492	0,00000	0,00967	0,00833	0,00722
C.V	0,0376	0,0126	0,0378	0,0000	0,0128	0,0257	0,0390
BV2 - pH	7,90	7,86	7,84	7,83	7,69	7,65	7,62
Quociente	1,0089400	1,0038314	1,0012771	1,0000000	0,9821201	0,9770115	0,9731801
DP	0,00402	0,00492	0,00492	0,0000	0,00967	0,00833	0,00722
C.V	0,0506	0,0127	0,0128	0,0128	0,1170	0,0523	0,0525
BV4 - pH	8,01	7,96	7,94	7,91	7,76	7,70	7,64
Quociente	1,0126422	1,0063211	1,0037927	1,0000000	0,9810367	0,9734513	0,9658660
DP	0,00402	0,00492	0,00492	0,00000	0,00967	0,00833	0,00722
C.V	0,0125	0,0126	0,0126	0,0126	0,0000	0,0130	0,0131
IF1 - pH	8,00	7,97	7,95	7,86	7,86	7,76	7,71
Quociente	1,0178117	1,0139949	1,0114504	1,0000000	1,0000000	0,9872774	0,9809160
DP	0,00402	0,00492	0,00492	0,0000	0,00967	0,00833	0,00722
C.V	0,0500	0,0376	0,0126	0,0127	0,0254	0,0515	0,0519

1,000000

0,989834

0,982206

1,013989

1,009222

1,006678

х

 Tabela 3: Representação dos pontos de amostras em função da temperatura, gerando o quociente, desvio padrão e coeficiente de variação.

0,975213

A partir do quociente médio, para cada estação da Baía de Guanabara obtido na Tabela 3, foram ajustados os valores de pH determinados a 25°C para a temperatura "*in situ*", veja Tabela 4. As menores variações dos valores de pH, foram encontradas nas estações BV1 e BV2 onde os valores variaram -0,05 e 0,04 unidades de pH. Por outro lado, as estações BV4 e IF1 apresentaram as maiores variações de 0,06 e 0,11 unidades de pH.

BV1 7,85 7,98 7,96 0,02 9 BV2 7,83 7,90 7,94 -0,04 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 <th1< th=""> 1 <th1< th=""> 1 1 1</th1<></th1<>	0,3 0,5 0,1 0,4 Er
BV2 7,83 7,90 7,94 -0,04 BV4 7,91 8,01 8,02 -0,01 IF1 7,86 8,00 7,97 0,03 - Amostras pH25 20°C calc 20°C esp Variação BV1 7,85 7,95 7,92 0,03 - BV2 7.83 7.86 7.90 -0.04	D,5 D,1 <u>0,4</u> Er
BV4 7,91 8,01 8,02 -0,01 IF1 7,86 8,00 7,97 0,03 - Amostras pH25 20°C calc 20°C esp Variação BV1 7,85 7,95 7,92 0,03 - BV2 7.83 7.86 7.90 -0.04	D,1 0,4 Er
IF1 7,86 8,00 7,97 0,03 Amostras pH25 20°C calc 20°C esp Variação BV1 7,85 7,95 7,92 0,03 - BV2 7,83 7,86 7,90 -0.04	0,4 Er
Amostras pH25 20°C calc 20°C esp Variação BV1 7,85 7,95 7,92 0,03 - BV2 7,83 7,86 7,90 -0.04	Er
Amostras pH25 20°C calc 20°C esp Variação BV1 7,85 7,95 7,92 0,03 - BV2 7,83 7,86 7,90 -0.04	Er
BV1 7,85 7,95 7,92 0,03 - BV2 7,83 7,86 7,90 -0.04	
BV2 7.83 7.86 7.90 -0.04	0,4
	0,5
BV4 7,91 7,96 7,98 -0,02	0,3
IF1 7,86 7,97 7,93 0,04	0,5
Amostras pH25 22,5°C calc 22,5°C esp Variação	Er
BV1 7,85 7,93 7,90 0,03	0,4
BV2 7,83 7,84 7,88 -0,04	0,5
BV4 7,91 7,94 7,96 -0,02	0,3
IF1 7,86 7,95 7,91 0,04	0,5
Amostras pH25 30°C calc 30°C esp Variação	Er
BV1 7,85 7,82 7,77 0,05	0,6
BV2 7,83 7,69 7,75 -0,06	0,8
BV4 7,91 7,76 7,83 -0,07	0,9
IF1 7,86 7,86 7,78 0,08	1,0
Amostras pH25 35°C calc 35°C esp Variação	Er
BV1 7,85 7,78 7,71 0,07	0,9
BV2 7,83 7,65 7,69 -0,04	0,5
BV4 7,91 7,70 7,77 -0,07	0,9
IF1 7,86 7,76 7,79 -0,03	0,4
Amostras pH25 40°C calc 40°C esp Variação	Er
BV1 7,85 7,70 7,66 0,04	0,5
BV2 7,83 7,62 7,64 -0,02	0,3
BV4 7,91 7,64 7,71 -0,07	0,9
	0.5

Tabela 4: Valores de pH determinados a 25°C para a temperatura "in situ".

Tabela 5: Comparação das correções dos valores de pH determinados a 25°C para temperatura "*in situ*" com outros modelos da literatura.

0,03

-0,04

35

40

76

7,71

7,79

7,67

0,39

-0,58

7,65

7,54

-1,88

-1,74

-0,14

-0,13

7,61

7,48

-0,18

-0,19

-2,38

-2,49

7,76

7,71

-0,03

0,04

7,98

7,94

-0,41

0,48

0,19

0,27

BV1 - pH	°c	pH corrigido	Variação	Er (%)	Jories M. Gieskes (1969)	Variação	Er (%)	Hon-Kit Lui (2017)	Variação	Er (%)	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987)	Variação	Er (%)	Frank J. Millero (1995)	Variação	Er (%)	Richard G.J. Bellerby (1995)	Variação	Er (%)
7,98	15	7,96	-0,02	-0,25	8,09	0,11	1,66	8,13	0,17	2,10	7,98	0,02	0,28	8,18	0,22	2,70	8,11	0,15	1,85
7,95	20	7,92	-0,03	-0,35	8,01	0,06	1,09	8,10	0,18	2,23	7,95	0,03	0,39	8,16	0,24	2,90	8,00	0,08	1,01
7,93	22,5	7,90	-0,03	-0,35	7,96	0,03	0,74	8,08	0,18	2,24	7,93	0,03	0,39	8,14	0,24	2,94	7,95	0,05	0,63
7,85	25	7,85	0,00	0,00	7,85	0,00	0,00	8,00	0,15	1,89	7,85	0,00	0,03	8,06	0,21	2,63	7,85	0,00	0,00
7,82	30	7,77	-0,05	-0,64	7,76	-0,06	-0,09	7,97	0,20	2,52	7,82	0,05	0,63	8,04	0,27	3,33	7,84	0,07	0,85
7,78	35	7,71	-0,07	-0,90	7,67	-0,11	-0,57	7,93	0,22	2,79	7,78	0,07	0,87	8,00	0,29	3,65	7,90	0,19	2,40
7,70	40	7,66	-0,04	-0,58	7,53	-0,17	-1,74	7,85	0,19	2,43	7,70	0,04	0,48	7,93	0,27	3,39	8,12	0,46	5,67
														.					
BV2 - pH	°c	pH corrigido	Variação	Er (%)	Jories M. Gieskes (1969)	Variação	Er (%)	Hon-Kit Lui (2017)	Variação	Er (%)	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987)	Variação	Er (%)	Frank J. Millero (1995)	Variação	Er (%)	G.J. Bellerby (1995)	Variação	Er (%)
7,90	15	7,94	0,04	0,50	8,01	0,07	0,92	8,05	0,11	1,38	7,90	-0,04	-0,48	8,10	0,16	1,99	8,02	0,08	1,00
7,86	20	7,90	0,04	0,54	7,92	0,02	0,21	8,01	0,11	1,39	7,86	-0,04	-0,50	8,07	0,17	2,06	7,90	0,00	-0,03
7,84	22,5	7,88	0,04	0,54	7,87	-0,01	-0,15	7,99	0,11	1,39	7,84	-0,04	-0,50	8,05	0,17	2,10	7,85	-0,03	-0,36
7,83	25	7,83	0,00	0,00	7,83	0,00	0,00	7,98	0,15	1,89	7,83	0,00	0,00	8,04	0,21	2,64	7,83	0,00	0,00
7,69	30	7,75	0,06	0,79	7,80	0,05	0,69	7,84	0,09	1,16	7,69	-0,06	-0,75	7,91	0,16	1,99	7,76	0,01	0,16
7,65	35	7,69	0,04	0,53	7,54	-0,15	-2,04	7,80	0,11	1,42	7,65	-0,04	-0,55	7,87	0,18	2,32	7,92	0,23	2,90
7,62	40	7,64	0,02	0,21	7,45	-0,19	-2,56	7,77	0,13	1,69	7,62	-0,02	-0,30	7,85	0,21	2,66	8,22	0,58	7,10
	1	1													1				
		рН			Jories M. Gieskes			Hon-Kit Lui			Fiz F. Perez e F. Fraga			Frank J. Millero			Richard G.J. Bellerby		
BV4 - pH	°C	pH corrigido	Variação	Er (%)	Jories M. Gieskes (1969)	Variação	Er (%)	Hon-Kit Lui (2017)	Variação	Er (%)	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987)	Variação	Er (%)	Frank J. Millero (1995)	Variação	Er (%)	Richard G.J. Bellerby (1995)	Variação	Er (%)
BV4 - pH 8,01	°C 15	pH corrigido 8,02	Variação 0,01	Er (%)	Jories M. Gieskes (1969) 8,12	Variação 0,10	Er (%)	Hon-Kit Lui (2017) 8,16	Variação 0,14	Er (%)	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01	Variação -0,01	Er (%)	Frank J. Millero (1995) 8,21	Variação 0,19	Er (%)	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14	Variação 0,12	Er (%)
BV4 - pH 8,01 7,96	°C 15 20	pH corrigido 8,02 7,98	Variação 0,01 0,02	Er (%) 0,13 0,29	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02	Variação 0,10 0,04	Er (%) 1,28 0,46	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04	Variação 0,14 0,06	Er (%) 1,73 0,69	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96	Variação -0,01 -0,02	Er (%) -0,10 -0,24	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17	Variação 0,19 0,19	Er (%) 2,32 2,28	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01	Variação 0,12 0,03	Er (%) 1,51 0,40
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94	°C 15 20 22,5	pH corrigido 8,02 7,98 7,96	Variação 0,01 0,02 0,02	Er (%) 0,13 0,29 0,29	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97	Variação 0,10 0,04 0,01	Er (%) 1,28 0,46 0,11	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98	Variação 0,14 0,06 0,02	Er (%) 1,73 0,69 0,22	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94	Variação -0,01 -0,02 -0,02	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15	Variação 0,19 0,19 0,19	Er (%) 2,32 2,28 2,32	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96	Variação 0,12 0,03 0,00	Er (%) 1,51 0,40 0,01
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91	°C 15 20 22,5 25	pH corrigido 8,02 7,98 7,96 7,91	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97 7,91	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91	Variação -0,01 -0,02 -0,02 0,00	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,12	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91	Variação 0,12 0,03 0,00 0,00	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00
BV4 - рн 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76	°C 15 20 22,5 25 30	рн corrigido 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00 0,00	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,29 0,00	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97 7,91 7,70	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76	Variação -0,01 -0,02 -0,02 0,00 -0,07	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,12 7,98	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,80	Variação 0,12 0,03 0,00 0,00 -0,03	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70	°C 15 20 22,5 25 30 35	pH corrigido 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00 0,07 0,07	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97 7,97 7,91 7,70 7,81	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70	Variação -0,01 -0,02 -0,02 0,00 -0,07 -0,07	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,12 7,98 7,92	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,80 7,91	Variação 0,12 0,03 0,00 0,00 -0,03 0,14	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64	°C 15 20 22,5 25 30 35 40	pH corrigido 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77 7,71	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00 0,07 0,07	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90 0,90	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97 7,91 7,91 7,70 7,81 7,47	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04 -0,24	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56 -3,23	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55 7,41	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22 -0,30	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93 -4,00	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64	Variação -0,01 -0,02 -0,02 0,00 -0,07 -0,07	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94 -0,96	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,15 8,12 7,98 7,92 7,87	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15 0,15	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93 2,02	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,80 7,91 8,20	Variação 0,12 0,03 0,00 0,00 -0,03 0,14 0,49	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74 5,93
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64	°C 15 20 22,5 25 30 35 40	pH corrigido 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77 7,71	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00 0,07 0,07 0,07	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90 0,90 0,97	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 7,97 7,91 7,91 7,70 7,81 7,47	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04 -0,24	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56 -3,23	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55 7,41	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22 -0,30	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93 -4,00	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64	Variação -0,01 -0,02 -0,02 0,00 -0,07 -0,07 -0,07	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94 -0,96	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,15 8,15 8,12 7,98 7,92 7,87	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15 0,16	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93 2,02	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,80 7,91 8,20	Variação 0,12 0,03 0,00 -0,03 0,14 0,49	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74 5,93
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64	°C 15 20 22,5 25 30 35 40	pH corrigido 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77 7,71	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00 0,07 0,07	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90 0,90	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97 7,91 7,91 7,70 7,81 7,47	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04 -0,24	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56 -3,23	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55 7,41	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22 -0,30	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93 -4,00	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64	Variação -0,01 -0,02 -0,02 0,00 -0,07 -0,07	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94 -0,96	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,12 7,98 7,92 7,87 Frank J.	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15 0,16	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93 2,02	Richard G.J. 8ellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,80 7,91 8,20 Richard G.J.	Variação 0,12 0,03 0,00 0,00 -0,03 0,14 0,49	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74 5,93
ВV4 - рН 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64	°C 15 20 22,5 25 30 35 40	рН соrrigido 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77 7,71 7,71	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00 0,07 0,07 0,07 0,07	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90 0,90 0,97 Er (%)	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 7,97 7,91 7,91 7,70 7,81 7,47 Jories M. Gieskes (1969)	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04 -0,24 Variação	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56 -3,23 Er (%)	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55 7,41 Hon-Kit Lui (2017)	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22 -0,30 Variação	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93 -4,00 Er (%)	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,76 7,70 7,64 Fiz F. Perez e F. Fraga (1987)	Variação -0,01 -0,02 -0,02 0,00 -0,07 -0,07 -0,07 Variação	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94 -0,96 Er (%)	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,15 8,12 7,98 7,92 7,87 Frank J. Millero (1995)	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15 0,16 Variação	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93 2,02 Er (%)	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,80 7,91 8,20 Richard G.J. Bellerby (1995)	Variação 0,12 0,03 0,00 -0,03 0,14 0,49 Variação	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74 5,93 Er (%)
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64 IF1 - pH	°C 15 20 22,5 25 30 35 40	рН соггідіdo 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77 7,71 7,71	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00 0,07 0,07 0,07 Variação	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90 0,90 0,90 0,97	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97 7,91 7,91 7,70 7,81 7,47 Jories M. Gieskes (1969)	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04 -0,24 Variação	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56 -3,23 Er (%)	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55 7,41 Hon-Kit Lui (2017)	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22 -0,30 Variação	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93 -4,00 Er (%)	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,76 7,70 7,64 Fiz F. Perez e F. Fraga (1987)	Variação -0,01 -0,02 -0,02 0,00 -0,07 -0,07 -0,07 Variação	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94 -0,96 Er (%)	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,12 7,98 7,92 7,87 Frank J. Millero (1995)	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15 0,15 0,16	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93 2,02 Er (%)	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,90 7,91 8,20 Richard G.J. Bellerby (1995)	Variação 0,12 0,03 0,00 -0,03 0,14 0,49 Variação	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74 5,93 Er (%)
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64 IF1 - pH 8,00	°C 15 20 22,5 30 35 40 ℃ 15	pH corrigido 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77 7,71 7,71 pH corrigido	Variação 0,01 0,02 0,00 0,07 0,07 0,07 Variação -0,03	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90 0,90 0,97 Er (%)	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97 7,91 7,91 7,70 7,81 7,47 Jories M. Gieskes (1969) 8,11	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04 -0,24 Variação 0,14	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56 -3,23 Er (%) 1,77	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55 7,41 Hon-Kit Lui (2017) 8,15	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22 -0,30 Variação 0,18	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93 -4,00 Er (%) 2,22	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,76 7,76 7,76 7,64 Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,00	Variação -0,01 -0,02 -0,02 0,00 -0,07 -0,07 Variação 0,03	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94 -0,96 Er (%) 0,40	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,12 7,98 7,92 7,87 Frank J. Millero (1995) 8,20	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15 0,15 0,16 Variação 0,23	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93 2,02 Er (%) 2,82	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,80 7,91 8,20 Richard G.J. Bellerby (1995) 8,13	Variação 0,12 0,03 0,00 0,00 -0,03 0,14 0,49 Variação 0,16	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74 5,93 Er (%) 1,99
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64 IF1 - pH 8,00 7,97	°C 15 20 22,5 25 30 35 40 °C 15 20	рН соггідіdo 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77 7,71 7,71 7,71 р Н соггідіdo 7,97	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00 0,07 0,07 0,07 0,07 Variação -0,03 -0,04	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90 0,90 0,90 0,90 0,97 Er (%) -0,38	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97 7,91 7,91 7,70 7,81 7,47 Jories M. Gieskes (1969) 8,11 8,03	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04 -0,24 Variação 0,14 0,10	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56 -3,23 Er (%) 1,77 1,21	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55 7,41 Hon-Kit Lui (2017) 8,15 8,01	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22 -0,30 Variação 0,18 0,08	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93 -4,00 Er (%) 2,22 0,97	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64 Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,00 7,97	Variação -0,01 -0,02 0,00 -0,07 -0,07 -0,07 Variação 0,03 0,04	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94 -0,96 Er (%) 0,40 0,52	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,12 7,98 7,92 7,87 7,87 7,87 Frank J. Millero (1995) 8,20 8,18	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15 0,15 0,16 Variação 0,23 0,25	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93 2,02 Er (%) 2,82 3,01	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,80 7,91 8,20 Richard G.J. Bellerby (1995) 8,13 8,02	Variação 0,12 0,03 0,00 0,00 -0,03 0,14 0,49 Variação 0,16 0,09	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74 5,93 Er (%) 1,99 1,16
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64 IF1 - pH 8,00 7,97 7,95	°C 15 20 22,5 30 35 40 ℃ 15 20 22,5	рН соггідіdo 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77 7,71 7,71 рн соггідіdo 7,97 7,93 7,91	Variação 0,01 0,02 0,02 0,00 0,07 0,07 0,07 0,07 Variação -0,03 -0,04	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90 0,90 0,90 0,97 Er (%) -0,38 -0,47	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 8,02 7,97 7,91 7,91 7,70 7,81 7,47 Jories M. Gieskes (1969) 8,11 8,03 7,98	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04 -0,24 Variação 0,14 0,10 0,07	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56 -3,23 Er (%) 1,77 1,21 0,86	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55 7,41 Hon-Kit Lui (2017) 8,15 8,01 7,99	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22 -0,30 Variação 0,18 0,08	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93 -4,00 Er (%) 2,22 0,97 0,97	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,76 7,70 7,64 Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,00 7,97 7,95	Variação -0,01 -0,02 0,00 -0,07 -0,07 -0,07 Variação 0,03 0,04 0,04	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94 -0,96 Er (%) 0,40 0,52 0,51	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,12 7,98 7,92 7,87 7,87 Frank J. Millero (1995) 8,20 8,18 8,16	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15 0,15 0,16 Variação 0,23 0,25 0,25	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93 2,02 Er (%) 2,82 3,01 3,05	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,90 7,91 8,20 Richard G.J. Bellerby (1995) 8,13 8,02 7,97	Variação 0,12 0,03 0,00 0,00 -0,03 0,14 0,49 Variação 0,16 0,09 0,06	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74 5,93 Er (%) 1,99 1,16 0,78
BV4 - pH 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,70 7,64 IF1 - pH 8,00 7,97 7,95 7,86	°C 15 20 22,5 30 35 40 °C 15 20 22,5 25 25	рн соггідіdo 8,02 7,98 7,96 7,91 7,83 7,77 7,71 7,71 рн соггідіdo 7,97 7,93 7,91	Variação 0,01 0,02 0,00 0,07 0,07 0,07 0,07 Variação -0,03 -0,04 0,00	Er (%) 0,13 0,29 0,29 0,00 0,90 0,90 0,90 0,97 Er (%) -0,38 -0,47 -0,47	Jories M. Gieskes (1969) 8,12 7,97 7,91 7,91 7,70 7,81 7,47 Jories M. Gieskes (1969) 8,11 8,03 7,98 7,86	Variação 0,10 0,04 0,01 0,00 -0,13 0,04 -0,24 Variação 0,14 0,10 0,07 0,00	Er (%) 1,28 0,46 0,11 0,00 -1,65 0,56 -3,23 Er (%) 1,77 1,21 0,86 0,00	Hon-Kit Lui (2017) 8,16 8,04 7,98 7,91 7,68 7,55 7,41 Hon-Kit Lui (2017) 8,15 8,01 7,99 7,86	Variação 0,14 0,06 0,02 0,00 -0,15 -0,22 -0,30 Variação 0,18 0,08 0,08	Er (%) 1,73 0,69 0,22 0,00 -1,89 -2,93 -4,00 Er (%) 2,22 0,97 0,97 0,00	Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,01 7,96 7,94 7,91 7,76 7,76 7,70 7,64 Fiz F. Perez e F. Fraga (1987) 8,00 7,97 7,95 7,86	Variação -0,01 -0,02 0,00 -0,07 -0,07 -0,07 Variação 0,03 0,04 0,04 0,00	Er (%) -0,10 -0,24 -0,25 0,00 -0,88 -0,94 -0,96 Er (%) 0,40 0,52 0,51 0,00	Frank J. Millero (1995) 8,21 8,17 8,15 8,12 7,98 7,92 7,87 7,87 Frank J. Millero (1995) 8,20 8,18 8,16 8,07	Variação 0,19 0,19 0,19 0,21 0,15 0,15 0,15 0,16 Variação 0,23 0,25 0,25 0,21	Er (%) 2,32 2,28 2,32 2,61 1,85 1,93 2,02 Er (%) 2,82 3,01 3,05 2,63	Richard G.J. Bellerby (1995) 8,14 8,01 7,96 7,91 7,80 7,91 8,20 Richard G.J. Bellerby (1995) 8,13 8,02 7,97 7,86	Variação 0,12 0,03 0,00 0,00 -0,03 0,14 0,49 Variação 0,16 0,09 0,06 0,00	Er (%) 1,51 0,40 0,01 0,00 -0,38 1,74 5,93 Er (%) 1,99 1,16 0,78 0,00

7,90

8,11

0,11

0,44

1.39

2,42

3,38

Na tabela 5, obteve uma comparação aos valores de correções do pH determinados a 25°C para temperatura "*in situ*" em relação as temperaturas selecionadas, confrontando os modelos da literatura. Estes modelos matemáticos que nortearam este estudo em relação ao modelo proposto, obteve o erro relativo e a variação no qual podemos observar, um aumento nos valores em todos os modelos confrontados diante dos pontos BV1, BV2, BV4 e IF1 que foram escolhidos, por apresentarem um melhor coeficiente determinação.

O modelo de Richard G. J. Bellerby (1995,) apresentou o maior Er (erro relativo) de 7,10% e o modelo de Perez e Fraga (1987), apresentou um modelo mais próximo do modelo proposto, comparando ao erro relativo e a variação. O modelo proposto desse estudo, apresentou valores de erro relativo e variações inferiores aos modelos confrontados da literatura, quando são corrigidos estes valores do pH a 25°C para temperatura ambiente.

Os resultados foram confrontados e apresentaram um erro padrão acima, e o modelo proposto obteve um erro padrão de \pm 0,0131 unidades do pH, sendo assim, observamos uma maior precisão durante a correção do pH em temperatura ambiente.

6. DISCUSSÃO

Vários processos biogeoquímicos e físicos, associados (respiração, fotossíntese, precipitação do carbonato e bomba biológica) estão envolvidos nesse desvio do padrão esperado entre a temperatura e os valores de pH (JOHNSON et al., 2013; MILLERO et al., 2007). No caso da estação BV5 parece que o escoamento superficial provocado pela grande taxa pluviométrica afetou a relação entre a temperatura e o pH. Essa precipitação da chuva no local, é um importante condutor de metabolismo aquático heterotrófico (RANTAKARI; KORTELAINEN, 2005) podendo levar o aumento de CO₂ com a entrada de matéria orgânica (MO) a qual é degradada mediante a atividade respiratória das bactérias (MAROTTA et al., 2010b). A matéria orgânica particulada e dissolvida também podem afetar o equilíbrio químico entre o eletrodo de vidro e a solução. A reação a seguir ilustra o efeito da MO nas medições do pH: $(2CH_2O + SO_4^{2^2} = H_2S + 2HCO_3^{-})$.

Para um sistema em que as alterações da concentração do CID são devidas apenas para remoção ou adição de CO₂, ocorrendo assim o acréscimo ou decréscimo do pH. No estudo de Bisogni et al., (1991), foi mostrado que o desequilíbrio do CO₂ afeta as leituras de medições de pH *in situ*, em cerca de \pm 0,2 unidades de pH e mostrou que os ácidos húmicos podem interferir nas medições de pH.

Herczeg & Hesslein (1984), realizaram experimentos no laboratório onde demonstraram que as altas concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) na água, podem gerar na resposta do eletrodo um erro sistemático nas medições de pH \pm 0,02 unidades. O mesmo estudo constatou que, o COD pode afetar também o equilíbrio do dióxido de carbono (2CH₂O + SO₄²⁻ +2H⁺ = H₂S + 2CO₂ + 2H₂O). Isso ocorre devido a interferência da resposta do eletrodo de vidro ou eletrodo de referência durante a medição de pH, provocada pela matéria orgânica, o qual resulta em valores de pH mais baixos do que os valores "verdadeiros". As mudanças na *p*CO₂, por absorção da alcalinidade total [HCO₃⁻] + 2[CO₃²⁻] + [B(OH)₄⁻] + [OH⁻] + [H₃SiO₄⁻] + [HPO₄²⁻] + 2 [PO₄³⁻] – [H⁺] ou composição orgânica (MO + HNO₃ + NH₄⁺), e mudanças na concentração do COD, levará mudanças no pH.

As entradas de ácidos húmicos causam alterações nas concentrações de CO_2 dentro do sistema e consequentemente nos valores de pCO_2 (CaCO₃ + CO₂ + H₂O \rightarrow Ca²⁺ + 2HCO₃⁻), podendo acarretar o declínio do pH (KRATZ et al., 1987). Estes resultados indicaram reduções sazonais de pH, que são causadas em grande parte por aumento da pCO_2 , podemos observar nas equações (46 a 48) abaixo:

$$pH = -Log \frac{K_1 [H_2 CO_3^-]}{([DIC] - [H_2 CO_3^-]}$$
(46)

$$K_{1} = \frac{([DIC] - [H_{2}CO_{3}^{-}])[H^{+}]}{[H_{2}CO_{3}^{-}]}$$
(47)

 $E [H_2 CO_3^-]$

$$pCO_2 \cdot \frac{[H_2CO_3^-]}{pCO_2} = [H_2CO_3^-] = \frac{[H^+][DIC]}{(K_1 + [H^+])}$$
(48)

Os lagos rasos com sedimentos ricos em matéria orgânica, são mais sujeitos a experimentar aumentos próximos na superfície da *p*CO₂. Portanto, exibem maior declínio de pH, do que os lagos mais profundos com menos sedimentos orgânicos (KRATZ et al., 1987). Esses mesmos processos podem ocorrer na área costeira marinha.

Conforme relatado por Lyu et al., (2019), a área costeira do mar, possui uma grande quantidade de matéria orgânica dissolvida, como os compostos de ácidos orgânico (baixo peso molecular) e de ácido húmico (AH), que podem liberar prótons e, assim, influenciar o sistema ácido/base da água do mar, declinando o valor de pH. A pesquisa mostrou a concentração de AH estimada a partir das concentrações do COD abaixo na equação 49.

$$[AH] = [AH]_T K_{AH} / (K_{AH} + [H^+]_{SWS}) \approx [COD]/8,33$$
(49)

O K_{AH} é a constante de dissociação do AH. [AH]_T é a concentração total de AH. Os componentes do AH são complexos e pouco se sabe sobre suas constantes de dissociação.

O ácido húmico, apresenta um modelo de sítio discreto de ligação de íons por sustâncias húmicas (SH), incorporando uma descrição de efeitos eletrostáticos, no qual foram avaliados com dados analíticos para águas marinhas superficiais de pH. A otimização realizada nesse estudo de Lyu et al., (2019), indica que o COD das águas naturais é cerca de 50% ativo (no sentido de ligação de íons) como SH isolada. Este modelo contabiliza a contribuição de SH para o balanço iônico com as concentrações de carbono orgânico, pois a carga líquida nas moléculas húmicas, atribuídas por próton e ligação de metal, é de maior importância porque tem uma grande influência na solubilidade e na reação do eletrodo de vidro. Portanto, nas águas naturais, existem as dificuldades que são agravadas pela variabilidade nas propriedades húmicas e a variabilidade temporal nos locais, que pela falta de um método direto para relacionar a concentração prontamente medida de COD na água, em relação a ligação de íons aos grupos de SH. O modelo do estudo de Tipping et al., (1991) apresentou concentrações de carbono orgânico e usando o pH medido como entrada para os cálculos com um desvio padrão de 0,11 (TIPPING et al., 1991).

Além disso, Metcalf et al., (1989) realizaram estudos examinando minuciosamente a preocupação da relação do COD interferindo nas medições do eletrodo de pH nas águas. Esses autores tiveram pouca ou nenhuma evidência de interferência do carbono orgânico dissolvido na medição do pH, sendo assim houve uma preocupação por parte dos pesquisadores, ao defender usar um valor de pH calculado com base em medições de CID, pCO_2 , e os equilíbrios do carbonato apropriados, uma vez que são afetados pela diminuição dos valores de pH.

Outro estudo recente, Curra-Sánchez et al., (2022), mostraram a influência antropogênica das altas concentrações de matéria orgânica dissolvida e os compostos semelhantes a ácido húmicos influenciando o pH, pois essa relação afeta diretamente a química do sistema carbonato da água do mar, afetando AT, CID e a $\Omega_{Aragonita}$. A entrada de material alóctone não apenas aumenta as concentrações do carbono orgânico dissolvido e particulado, mas também pode afetar a solubilidade de outros parâmetros químicos como CID, pH e *p*CO₂. A variação do sistema carbonato ocorre quando um aumento da concentração da matéria orgânica desempenha um papel importante na química do carbonato do ambiente marinho, tornando-se o metabolismo impulsionado pela produção primária autóctone e a respiração ($2CH_2O + O_2 + CaCO_3 = CO_2 + H_2O + Ca^{2+} + HCO_3^{-}$).

Diferentes modelos matemáticos para a correção do pH à temperatura "*in situ*", foram confrontados com o modelo dessa dissertação. O modelo matemático polinomial do Gieskes (1969) (equação 41), apresentou uma precisão de \pm 0,02 unidades de pH. Dentro dessa faixa de erro do estudo de Gieskes (1969), os cálculos dos componentes do sistema carbonato foram incertos em 1% em bicarbonato e 5% em carbonato. Essas incertezas geradas no estudo de Gieskes, podem ser calculados por outros pares do sistema carbonato, como alcalinidade e o *p*CO₂.

No modelo matemático de Perez & Fraga (1987) foi obtido uma expressão para calcular e avaliar o coeficiente de atividade dos íons de hidrogênio em função da salinidade e da temperatura. Essa expressão utilizada, estimou os erros sistemáticos produzidos por variações do potencial de junção líquida, estimando o coeficiente de atividade do íon hidrogênio. Os valores do pH obtidos neste estudo oceanográfico de Perez & Fraga (1987), podem ser padronizados para determinar e comparar diferentes parâmetros do sistema carbonato. As equações matemáticas polinomiais simples obtidas, determinou a variação do pH com a temperatura (equação 42). Essas equações polinomiais foram expressas para corrigir a diferença entre o pH obtido a 25°C e o pH avaliado para temperatura ambiente, apresentando um erro de 0,02% = 0,99991 para os 480 pontos do estudo.

A pesquisa realizada por Millero (1995), gerou um modelo matemático em função da salinidade e da temperatura para caracterizar o sistema carbonato nos oceanos. A equação (43) deste trabalho, mostraram que o desempenho do modelo matemático em função da temperatura *in situ*, exibiu um erro padrão de $\pm 0,003$ em unidades de pH, numa faixa de temperatura 0°C a 45°C e a salinidade de 0 a 45.

As análises realizadas por Bellerby et al., (1995) e seus colaboradores, geraram um modelo matemático através do desempenho da técnica de detecção espectrofotométrica em ambiente de bordo do pH da água do mar, que pode ser corrigido para o pH in situ das águas superficiais (equação 44), exibindo um erro padrão de \pm 0,005 unidades de pH, ou seja, um valor alto para correção do pH avaliado para temperatura ambiente.

Os pesquisadores Lui e Chen., (2017), realizaram uma medição de pH a 25°C, que pode ser convertido o pH em temperatura ambiente, esclarecendo uma diferença significativa entre o pH_{in situ} e pH₂₅. A equação (45), apresentou um modelo matemático com um coeficiente (*a*1) de cerca de -0,0151 unidade pH, necessário para converter o pH a 25°C (pH₂₅) para temperatura ambiente (pH_{in situ}), apresentando um erro padrão de \pm 0,0002 unidades de pH entre a diferença desses valores.

7. CONCLUSÃO

Em virtude do trabalho realizado, foram apresentados uma avaliação em relação aos diferentes modelos matemáticos descritos na literatura, que foram confrontados e debatidos para correção do pH à temperatura "*in situ*". Sendo assim, gerando um novo modelo matemático específico para correção dos valores de pH com a maior acurácia, obtido a 25°C para a Baía de Guanabara/RJ. Essa correção do pH em temperatura ambiente, pode influenciar significativamente nos resultados do sistema carbonato e nas pesquisas futuras, portanto, se faz necessário maiores estudos afins de obter um modelo matemático mais preciso.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARDELAN, M. V.; STEINNES, E. Changes in mobility and solubility of the redox sensitive metals Fe, Mn and Co at the seawater-sediment interface following CO2 seepage. **Biogeosciences**, v. 7, n. 2, p. 569–583, 2010.

BAGSHAW, E. A. et al. Measuring pH in low ionic strength glacial meltwaters using ion selective field effect transistor (ISFET) technology. Limnology and Oceanography: Methods, v. 19, n. 3, p. 222–233, 2021.

BAUCKE, F. G. K.; NAUMANN, R.; ALEXANDER-WEBER, C. Multiple-Point Calibration with Linear Regression as a Proposed Standardization Procedure for High-Precision pH Measurements. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 22, p. 3244–3251, 1993.

BEDNARŠEK, N. et al. Natural Analogues in pH Variability and Predictability across the Coastal Pacific Estuaries: Extrapolation of the Increased Oyster Dissolution under Increased pH Amplitude and Low Predictability Related to Ocean Acidification. **Environmental Science and Technology**, v. 56, n. 12, p. 9015–9028, 2022.

BELLERBY, R. G. J. et al. Shipboard flow injection determination of sea water pH with spectrophotometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 309, n. 1–3, p. 259–270, 1995.

BISOGNI, J. J.; ARROYO, S. L. The effect of carbon dioxide equilibrium on pH in dilute lakes. **Water Research**, v. 25, n. 2, p. 185–190, 1991.

BLACKFORD, J. C.; GILBERT, F. J. pH variability and CO2 induced acidification in the North Sea. **Journal of Marine Systems**, v. 64, n. 1–4, p. 229–241, 2007.

BUCH, K. Das kohlensäure gleichgewichtssystem im meerwassep. 1951.

CAI, W. J. et al. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. **Nature Geoscience**, v. 4, n. 11, p. 766–770, 2011.

CAI, W. J. et al. Natural and Anthropogenic Drivers of Acidification in Large Estuaries. **Annual Review of Marine Science**, v. 13, p. 23–55, 2021.

CAMPOS, T. M. M.; MAGINA, S. M. P.; NUNES, T. O professor polivalente e a fração: conceitos e estratégias de ensino. Educação Matemática e Pesquisa, v. 8, n. 1, p. 125–136, 2006.

CANCINO-MADARIAGA, B.; HURTADO, C. F.; RUBY, R. Effect of pressure and pH in ammonium retention for nanofiltration and reverse osmosis membranes to be used in recirculation aquaculture systems (RAS). Aquacultural Engineering, v. 45, n. 3, p. 103–108, 2011.

CHEN, C. T. A. et al. Air-sea exchanges of coin the world's coastal seas. **Biogeosciences**, v. 10, n. 10, p. 6509–6544, 2013.

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

COTOVICZ, 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.

COTOVICZ, L. C. et al. Spatio-temporal variability of methane (CH4) concentrations and diffusive fluxes from a tropical coastal embayment surrounded by a large urban area (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Limnology and Oceanography**, v. 61, p. S238–S252, 2016.

CULBERSON, C.; PYTKOWICZ, R. M. Effect of pressure on carbonic acid, boric acid and the pH in seawater. v. 1286, n. July, 1968.

CURRA-SÁNCHEZ, E. D. et al. Contrasting land-uses in two small river basins impact the colored dissolved organic matter concentration and carbonate system along a river-coastal ocean continuum. **Science of the Total Environment**, v. 806, 2022.

DA FONSECA, ESTEFAN MONTEIRO; NETO, JOSÉ ANTÔNIO BAPTISTA; POMPERMAYER, F. C. L. Baía de Guanabara: Um Ambiente em Transformação. In: **Baía de Guanabara: Um Ambiente em transformação**. 1° ed. Rio de Janeiro: Ape`Ku, 2021. p. 175–202.

47

DA SILVA AMADOR, E. ASSOREAMENTO DA BAIA DE GUANABARA: TAXAS DE SEDIMENTACAO. **AN. ACAD. BRASI. CIENC.**, v. 52, p. 723–742, 1980.

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

DICKSON, A. G. The carbon dioxide sustem in seawater: equilibrium chemistry and measurement. In: Guide to best practices for ocean acidification. **Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting**, v. 1, p. 17–40, 2011.

DICKSON, A.; SABINE, C.; CHRISTIAN, J. Guide to Best Practices for Ocean C02. In: **North Pacific Marine Science Organization**. Sidney: North Pacific Marine Science Organization, 2007. v. 3p. 191.

DOE. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. **DOE Handbook**, v. 1994, n. September, p. 22, 1994.

DONEY, S. C. et al. Ocean acidification: The other CO2 problem. Annual Review of Marine Science, v. 1, p. 169–192, 2009.

ELMO DA SILVA AMADOR. Sedimento de fundo da Baía de Guanabara - uma síntese. Anais do III Congresso de Associação Brasileira de Estudo Quarternário - ABEQUA, p. 129–224, 1992.

ELMO DA SILVA AMADOR. **Baía De Guanabara E Ecossistemas Periféricos: Homem E Natureza**. Rio de Janeiro: Reproarte Gráfica e Editora Ltda., 1997.

ELMO DA SILVA AMADOR. Bacia da Baía. Característica geoambientais, formação e ecossistemas. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2012.

48

FEELY, R. A. et al. NOAA Ocean Acidification Steering Committee (2010): NOAA Ocean and Great Lakes, Acification Research Plan. [s.l: s.n.].

FIGUEIREDO, A. G. et al. Linked variations in sediment accumulation rates and sea-level in Guanabara Bay, Brazil, over the last 6000 years. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, p. 83–90, 2014.

FRIES, A. S. et al. Guanabara Bay ecosystem health report card: Science, management, and governance implications. **Regional Studies in Marine Science**, v. 25, p. 100474, 2019.

GATTUSO, J. P.; FRANKIGNOULLE, M.; WOLLAST, R. Carbon and Carbonate Metabolism in Coastal Aquatic Ecosystems Author (s): J. -P. Gattuso, M. Frankignoulle and R. Wollast Source: Annual Review of Ecology and Systematics, Vol. 29 (1998), pp. 405-434 Published by: Annual Reviews Stable URL: **Annual Reviews in Ecology and Systematics**, v. 29, n. 1998, p. 405–434, 1998.

GATTUSO, J. P.; HANSSON, L. Ocean Acidification. New York: [s.n.].

GIESKES, J. M. Effect of temperature on seawater pH. Limnology & Oceanography, v. 14, n. 5, p. 679–685, 1969.

GYPENS, N.; BORGES, A. V.; LANCELOT, C. Effect of eutrophication on air-sea CO2 fluxes in the coastal Southern North Sea: A model study of the past 50 years. **Global Change Biology**, v. 15, n. 4, p. 1040–1056, 2009.

HERCZEG, A. L.; HESSLEIN, R. H. Determination of hydrogen ion concentration in softwater lakes using carbon dioxide equilibria. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, n. 4, p. 837–845, 1984.

HUNTER, K. 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.

IUPAC. IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, 1979. Disponivel em: http://www.iupac.org/home/about.html.

JOHNSON, Z. I. et al. Dramatic variability of the carbonate system at a

temperate coastal ocean site (Beaufort, North Carolina, USA) is regulated by physical and biogeochemical processes on multiple timescales. **PLoS ONE**, v. 8, n. 12, p. 1–8, 2013.

JR, L. C. C. et al. Dinâmica Do Sistema Carbonato Na Região Da Ressurgência De Cabo Frio (Rj) E Na Baía De Guanabara (Rj). p. 2009–2011, 2009.

KJERFVE, BJÖRN, CESAR A. R. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. **Continetal Shelf Research**, v. 17, n. 13, p. 1609–1643, 1997.

KJERFVE, B. et al. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baia de Guanahara, Rio de Janeiro, Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 17, n. 13, p. 1609–1643, 1997.

KRATZ, T. K. et al. Winter and spring pH depressions in northern Wisconsin lakes caused by increases in pCO2. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 44, n. 5, p. 1082–1088, 1987.

LOPES, M. S. et al. Middle Holocene marine and land-tetrapod biodiversity recovered from Galeão shell mound, Guanabara Bay, Brazil. **Quaternary International**, v. 610, p. 80–96, 2022.

LU, Y.; GAO, X.; CHEN, C. T. A. Separation and determination of colloidal trace metals in seawater by cross-flow ultrafiltration, liquid-liquid extraction and ICP-MS. **Marine Chemistry**, v. 215, n. July, 2019.

LUI, H. K.; CHEN, C. T. A. Reconciliation of pH25 and pHinsitu acidification rates of the surface oceans: A simple conversion using only in situ temperature. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 15, n. 3, p. 328–335, 2017.

LYU, L. N. et al. A new software of calculating the pH values of coastal seawater: Considering the effects of low molecular weight organic acids. **Marine Chemistry**, v. 211, n. December 2018, p. 108–116, 2019.

MAROTTA, H. Os Fatores Reguladores Do Metabolismo Aquático E Sua Influência Sobre O Fluxo De Dióxido De Carbono Entre Os Lagos E a Atmosfera. **Oecologia Brasiliensis**, v. 10, n. 02, p. 177–185, 2006. MAROTTA, H. et al. Long-term CO2 variability in two shallow tropical lakes experiencing episodic eutrophication and acidification events. **Ecosystems**, v. 13, n. 3, p. 382–392, 2010a.

MAROTTA, H. et al. Rainfall leads to increased pCO2 in Brazilian coastal lakes. **Biogeosciences**, v. 7, n. 5, p. 1607–1614, 2010b.

MAROTTA, H. et al. Variações de curto prazo do metabolismo e da pCO2 na lagoa rodrigo de freitas: Elevado dinamismo em um ecossistema tropical urbano. **Oecologia Australis**, v. 16, n. 3, p. 391–407, 2012.

MARTZ, T. R. et al. Technology for ocean acidification research: Needs and availability. **Oceanography**, v. 28, n. 2, p. 40–47, 2015.

MCLAUGHLIN, K. et al. Core principles of the california current acidification network: Linking chemistry, physics, and ecological effects. **Oceanography**, v. 28, n. 2, p. 109–117, 2015.

METCALF, R. C.; PECK, D. V.; LORI, A. J. The influence of dissolved organic carbon on pH measurements of low solute content waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 773–784, 1989.

MILLERO, F. et al. The dissociation of carbonic acid in NaCl solutions as a function of concentration and temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 1, p. 46–55, 2007.

MILLERO, F. J. The pH of estuarine waters. Limnology and Oceanography, v. 31, n. 4, p. 839–847, 1986.

MILLERO, F. J. The pK of TRISH + in Na-K-Mg-Ca- CI-SO4 brines — pH scales Related papers. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 707–711, 1987.

MILLERO, F. 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, F. J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. **Science**, v. 59, n. 4, p. 661–677, 1995.

MILLERO, F. J. Chemical Oceanography. 2nd ed ed. Boca Raton, FL:

[s.n.].

MILLERO, F. J. et al. Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 49, n. 10, p. 1705–1723, 2002.

MILLERO, F. J. Chemical oceanography. Miami: [s.n.]. v. 4

NIXON, S. W. Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns. **Ophelia**, v. 41, n. 1, p. 199–219, 1995.

PARDO, J. C. F.; COSTA, T. M. Multiple-stressor effects of warming and acidification on the embryonic development of an estuarine fiddler crab. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 254, n. October 2019, 2021.

PEREZ, F. I. Z. F.; FRAGA, F. THE pH M E A S U R E M E N T S IN S E A W A T E R ON THE NBS SCALE. **Science**, v. 21, p. 315–327, 1987.

QUARESMA, V. S.; DIAS, G. T. M.; BAPTISTA NETO, J. A. Caracterização da ocorrência de padrões de sonar de varredura lateral e sísmica de alta freqüência (3,5 e 7,0 kHz) na porção sul da Baía de Guanabara - RJ. **Revista Brasileira de Geofisica**, v. 18, n. 2, p. 201–213, 2001.

QUININO, R. C.; REIS, E. A.; BESSEGATO, L. F. O Coeficiente de Determinação R² como Instrumento Didático para Avaliar a Utilidade de um Modelo de Regressão Linear Múltipla. n. 1991, p. 1–14, 1991.

RAMETTE, R. W.; CULBERSON, C. H.; BATES, R. G. (Tris) Buffers in Seawater from 5 to 40 " C. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 6, p. 867–670, 1977.

RAMOS E SILVA, C. et al. Carbonate system in the Cabo Frio upwelling. p. 1–16, 2023.

RAMOS E SILVA, C. A. et al. The influence of shrimp farms organic waste management on chemical water quality. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 90, n. 1, p. 55–60, 2010.

RAMOS E SILVA, C. A. **Oceanografia Química**. 1° ed. Rio de Janeiro: Editora 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**, v. 05, n. 01, p. 1–11, 2017a.

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

RAMOS E SILVA, C. A. et al. Acidificação dos oceanos em um sopro: Prática educacional para construção de conhecimento das mudanças globais. **Revista Experiências em Ensino de Ciências (EENCI)**, v. 12, n. 7, p. 1–25, 2017c.

RAMOS E SILVA, C. A. et al. Inventory of water masses and carbonate system from Brazilian's northeast coast: Monitoring ocean acidification. **PLoS ONE**, v. 17, n. 7 July, 2022.

RAMOS E SILVA, C. A. Who is Responsible for Climate: Change Celestial Phenomena or Human Activity?, 2022.

RAMOS E SILVA, C. A.; LIU, X.; MILLERO, F. J. Solubility of siderite (FeCO3) in NaCl solutions. **Journal of Solution Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 97–108, 2002.

RANTAKARI, M.; KORTELAINEN, P. Interannual variation and climatic regulation of the CO2 emission from large boreal lakes. **Global Change Biology**, v. 11, n. 8, p. 1368–1380, 2005.

RÉVEILLAC, E. et al. Ocean acidification reshapes the otolith-body allometry of growth in juvenile sea bream. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, v. 463, p. 87–94, 2015.

RIDGWELL, A.; ZEEBE, R. 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. Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting. **European commission**, p. 181–200, 2010.

ROY, R. N. et al. The dissociation constants of carbonic acid in seawater

at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45 ° C. v. 44, p. 249–267, 1993.

SAMPAIO, M. S. INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS NA ESPECIAÇÃO DO SISTEMA CARBONATO NA BAÍA DE GUANABARA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS NA ESPECIAÇÃO. Tese (Mestrado em Geociências). [s.l.] Universidade Federal Fluminense, 2018.

SILVA, C. A. R. Análises físico-químicas de sistemas marginais marinhos. 1° ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

SÖRENSEN, S. P. L. Ergänzung zu der Abhandlung: Enzymstudien II: Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoff-ionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen. Von. **Biochemische Zeitschrift**, v. 22, p. 352, 1909.

SÖRENSEN, S. P. L. Über die Messung und Bedeutung der Wasserstoffionen-konzentration bei biologischen Prozessen. Ergebnisse der Physiologie, v. 12, n. 1, p. 393–532, 1912.

SUNDA, W. G.; CAI, W. J. Eutrophication induced CO2-acidification of subsurface coastal waters: Interactive effects of temperature, salinity, and atmospheric P CO2. Environmental Science and Technology, v. 46, n. 19, p. 10651–10659, 2012.

TIPPING, E.; WOOF, C.; HURLEY, M. A. Humic substances in acid surface waters; modelling aluminium binding, contribution to ionic chargebalance, and control of pH. **Water Research**, v. 25, n. 4, p. 425–435, 1991.

WALDBUSSER, G. G.; HALES, B.; HALEY, B. A. Calcium carbonate saturation state on myths and this or that stories. v. 73, n. 3, p. 563–568, 2015.

WALLACE, R. B. et al. Coastal ocean acidification: The other eutrophication problem. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 148, n. June, p. 1–13, 2014.

WOLF-GLADROW, D. A. et al. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 287–300, 2007.

WOOSLEY, R. J. Evaluation of the temperature dependence of dissociation constants for the marine carbon system using pH and certified

54

reference materials. Marine Chemistry, v. 229, p. 103914, 2021.

ZEEBE, R. E. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO2, HCO3-, and CO32- and their dependence on isotopic mass. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n. 9, p. 2483–2498, 2011.

ZEEBE, R. E.; RIDGWELL, A. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. **Earth and Planetary Science** Letters, p. 1–44, 2005.

ZHAO, L.; CHEN, Y.; SCHAFFNER, D. W. Comparison of Logistic Regression and Linear Regression in Modeling Percentage Data. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 5, p. 2129–2135, 2001.