

ESTIMATIVA DO FLUXO DE AMÔNIA NA INTERFACE AR-MAR NA BAÍA DE GUANABARA – ESTUDO PRELIMINAR

Giselle Parno Guimarães e William Zamboni de Mello*

Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-007 Niterói - RJ

Recebido em 24/11/04; aceito em 20/4/05; publicado na web em 24/8/05

ESTIMATE OF AMMONIA FLUXES AT THE AIR-SEA INTERFACE IN THE GUANABARA BAY – A PRELIMINARY STUDY. In the beginning of April 2004, concentrations of NH_x ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) were measured in surface waters of the Guanabara Bay. Concentrations varied from 2 to 143 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Ammonia exchange at the air-sea interface was quantified using a numerical model. No measurement of NH_3 concentration in air (c_{air}) was performed. Thus, calculations of NH_3 flux were based on the assumptions of $c_{\text{air}} = 1$ and 5 $\mu\text{g m}^{-3}$. Fluxes were predominantly from the water to the atmosphere and varied from -20 to almost 3500 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Keywords: ammonia; air-sea exchange; Guanabara Bay.

INTRODUÇÃO

Na atmosfera, a amônia (NH_3) é a mais importante substância gasosa com propriedade alcalina. Neste compartimento, a NH_3 reage preferencialmente com os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (HNO_3), dando origem a partículas finas de sais de amônio [NH_4HSO_4 , (NH_4) $_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3]. Uma pequena parcela do NH_3 (~1%) reage com o radical livre hidroxila (OH), formando NH_2 e H_2O ¹. Atualmente, somente cerca de 20% das emissões globais de NH_3 provém de fontes naturais (e.g., solos e oceanos), o restante (~80%) tem como origem as atividades agrícolas e pecuárias, a queima de biomassa, a queima de combustíveis fósseis, a excreta humana e os catalisadores de veículos¹⁻⁵.

Vários estudos realizados em grandes centros urbanos e industriais no Brasil mostram que, em unidade molar, o aporte atmosférico (via deposição úmida) de NH_4^+ é tão alto quanto ou, na maioria das vezes, superior ao de nitrato (NO_3^-)⁶⁻¹¹. A elevada deposição atmosférica de NH_4^+ pode contribuir para acidificação de ambientes terrestres e aquáticos (a nitrificação resulta na formação de dois hidrogênios ácidos: $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$), eutrofização de ecossistemas aquáticos e aumento da produção e emissão de óxido nítrico (N_2O)^{2, 12, 13}.

Nos ambientes aquáticos naturais, o nitrogênio (N) amoniacal (representado por NH_3) compreende as formas do íon amônio [NH_4^+] e amônia [NH_3] dissolvidos, e a proporção entre elas depende de temperatura, salinidade e, principalmente, pH^{14, 15}. Nos oceanos, o NH_x origina-se da decomposição (aeróbica e anaeróbica) de substâncias orgânicas e excreção de metazoários. Na água do mar, os principais processos consumidores do NH_x são a oxidação microbológica (via bactérias nitrificadoras), a assimilação pelo fitoplâncton e bactérias, e a transferência para a atmosfera como NH_3 ¹⁶. Entretanto, a direção do fluxo do gás na interface ar-mar (i.e., da atmosfera para o mar ou do mar para a atmosfera) depende das concentrações nos dois compartimentos (atmosfera e mar)¹⁷⁻¹⁹. Diferentes regiões marinhas podem exercer o papel de fonte ou sorvedouro de NH_3 ². O conhecimento das fontes, naturais ou antrópicas, bem como de suas grandezas, é necessário para um melhor entendimento do ciclo do N e avaliação dos impactos causados pelas atividades humanas aos ambientes naturais.

Na água do mar, as concentrações de NH_x encontram-se na faixa de nanomolar (1 $\text{nmol L}^{-1} = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$), normalmente menores que 100 nmol L^{-1} ¹⁶. As concentrações mais elevadas ocorrem após as florações de fitoplâncton e nas regiões costeiras, onde as concentrações encontram-se normalmente na faixa de 100 a 1000 nmol L^{-1} , mas podendo atingir até 5000 nmol L^{-1} (5 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Nas águas da Baía de Guanabara, alguns estudos mostram concentrações de NH_x que atingem níveis bastante superiores àqueles verificados nas regiões oceânicas. A Baía de Guanabara é caracterizada como um sistema costeiro poluído e eutrófico, onde as principais fontes de poluição são os esgotos domésticos²⁰. Vários trabalhos foram realizados em suas águas, com acompanhamento de vários parâmetros físico-químicos, inclusive NH_x ²¹⁻²⁹. A maior parte destes estudos utilizou dados de monitoramento da Fundação Estadual de Meio Ambiente do estado do Rio de Janeiro (FEEMA). Os trabalhos de Lavrado *et al.*²² e Paranhos e Mayr²³ compilaram dados do período 1980-1990, e Kjerfve *et al.*²⁶ de 1980 a 1993. Todos estes estudos mostram grande variação espacial nas concentrações de NH_x , sendo o setor noroeste da baía aquele cujas concentrações são mais altas, em virtude da elevada descarga de esgotos domésticos e da pouca renovação das águas, devido à pequena profundidade.

Na atmosfera oceânica, de acordo com os dados compilados por Duce *et al.*¹⁸, as concentrações de NH_3 encontram-se em torno 0,05 $\mu\text{g m}^{-3}$ (1,0 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3} = 1,44 \text{ ppb}$, para $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1,0 \text{ atm}$), com variações de 0,01 a 0,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. No Brasil, a literatura mostra que, de modo geral, as concentrações de NH_3 na atmosfera apresentam valores médios inferiores a 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ em áreas não poluídas, de 1 a 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ em áreas urbanas e de pastagens, e superiores a 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ em áreas influenciadas pelas atividades industriais. Por ex., no Recôncavo Baiano, Campos³⁰ encontrou concentrações médias de NH_3 no ar que variaram de <0,1 a 1,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ nas áreas distantes de fontes de poluição e de 4,2 a 6,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ em áreas influenciadas por emissões industriais. Na Amazônia, em áreas dominadas por pastagens, as concentrações médias de NH_3 foram de 0,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ no período chuvoso e 4,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ no período seco, enquanto que na floresta (período seco) a média foi de 2,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ ³¹. Em São Paulo, Fornaro *et al.*³² mediram concentrações de NH_3 durante o inverno, obtendo média de 1,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ na Cidade Univer-

*e-mail: zamboni@geoq.uff.br

sitária e $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ na Água Funda; a concentração máxima verificada foi de aproximadamente $4,2 \mu\text{g m}^{-3}$. Na cidade de Araraquara (SP), concentrações de NH_3 no ar variaram de 0,3 a $4,2 \mu\text{g m}^{-3}$. Em estudo realizado em nove municípios da Baixada Fluminense (a maioria no setor norte da região metropolitana do Rio de Janeiro), Maia³³ verificou, em setembro de 2000, concentrações de NH_3 de 2,2 a $91,4 \mu\text{g m}^{-3}$, com média aritmética e mediana de 12,9 e $7,2 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.

O presente trabalho tem como objetivo estimar o fluxo de NH_3 na interface ar-mar na Baía de Guanabara. Para isso, utilizou-se o modelo descrito por Asman *et al.*¹⁹ e Quinn *et al.*¹⁶, ao qual foram aplicados valores de NH_x , pH, salinidade e temperatura da água de medidas realizadas no período de 5 a 7/4/2004. Não foram realizadas medidas de NH_3 na atmosfera; sendo assim, adotaram-se as concentrações de 1,0 e $5,0 \mu\text{g m}^{-3}$ para as condições de ventos de origem marinha e continental, respectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudo

Dos 850 km de extensão litorânea do estado do Rio de Janeiro, 131 km correspondem ao perímetro da Baía de Guanabara, que possui 384 km² de área superficial total, 328 km² de espelho d'água, $1,9 \times 10^9 \text{ m}^3$ de volume d'água médio, 4.080 km² de bacia de drenagem e $100 \pm 60 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de vazão hídrica, que é principalmente atribuída (ca. 75%) aos 35 rios que drenam em direção à baía e o restante (ca. 25%) à transposição de águas do rio Paraíba do Sul^{21,26,34}. A profundidade da baía não é uniforme. Ao longo do canal principal, que segue o eixo principal da baía, a profundidade média é de 20 m, enquanto que no extremo noroeste da baía a profundidade é em torno de 1 m durante a baixa-mar²¹.

Dos 11 milhões de habitantes residentes na região metropolitana do Rio de Janeiro, cerca de 7,8 milhões geram esgotos domésticos que são lançados diretamente na baía²⁵.

A bacia da Baía de Guanabara possui o segundo maior parque industrial do país, com cerca de 6000 indústrias, das quais cerca de 1% é responsável por 80% da poluição industrial lançada às águas da baía²⁰. A baía possui 16 terminais marítimos de petróleo, 2 portos comerciais, 2 refinarias de petróleo, 13 estaleiros e recebe $18,7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de esgotos domésticos³⁴.

Coleta de amostras

Para este estudo, foram coletadas amostras de água em 37 estações de coleta, previamente definidas com base numa malha que contemplava um total de 44 estações equidistantes (2 km) entre si. Entretanto, a logística impediu o acesso às estações situadas em alguns locais mais rasos da baía, principalmente os situados na área de Proteção Ambiental de Guapimirim, no segmento nordeste da baía. A campanha de coleta foi realizada nos dias 5, 6 e 7/4/2004, utilizando-se a embarcação "Mar de Thetys" da Pró-Reitoria de Extensão da UFF. A seqüência de coleta nas 37 estações e os dias em que foram realizadas encontram-se indicados na Figura 1.

As amostras foram coletadas, sempre que possível no período de maré enchente, com garrafa de van Dorn com volume de 5 L, a uma profundidade entre 0,5 e 1,0 m. A tábua de maré prevista foi obtida junto à Marinha do Brasil, na página da Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN)³⁵. Nas estações de coleta foram medidos diretamente na água os parâmetros salinidade, pH e temperatura com equipamentos Handylab LF1/LF 613T e WTW

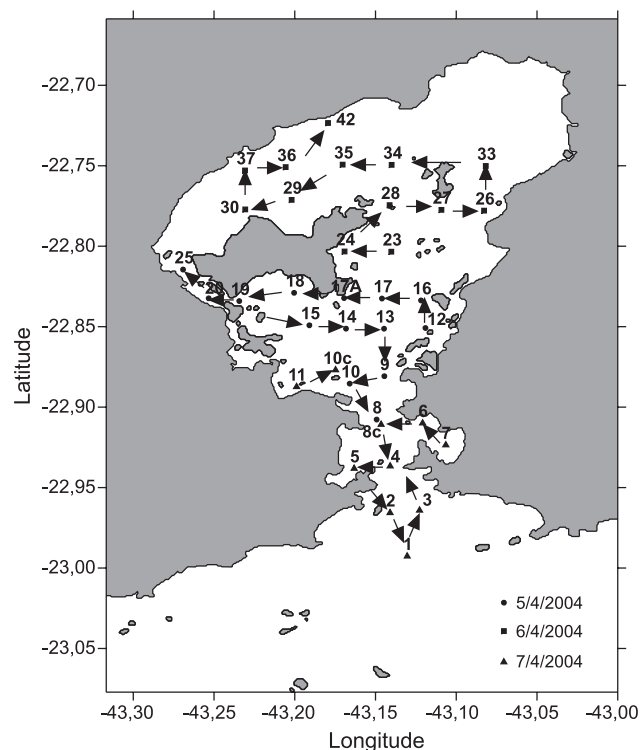


Figura 1. Distribuição das estações de amostragem na Baía de Guanabara, com representação das trajetórias por data de amostragem, período de 5-7 de abril de 2004. A campanha de amostragem teve início na estação de número 7 e fim na estação de número 3

pH330/SET-1. As amostras foram acondicionadas em dois frascos de polipropileno de 250 e 500 mL, mantidos na ausência de luz e sob refrigeração (em gelo) até a chegada ao laboratório. Também a bordo, 3 alíquotas de 5 mL de amostra de água foram transferidas para frascos de vidro âmbar de 60 mL (com tampa rosqueada), para quantificação do nitrogênio amoniacal (NH_x).

Os valores de velocidade do vento, correspondentes ao momento de cada coleta de amostra, foram obtidos dos arquivos de dados das estações meteorológicas do campus do Gragoatá ($22^\circ 53' 49'' \text{ S}$, $43^\circ 07' 51'' \text{ W}$; Universidade Federal Fluminense) e da Ilha do Fundão (Universidade Federal do Rio de Janeiro). Para os dias 5 e 6/4/2004 foram utilizadas as velocidades médias horárias dos ventos da estação da Ilha do Fundão-UFRJ, enquanto que para o dia 7/4/2004 foram utilizadas as velocidades médias horárias dos ventos da estação do campus Gragoatá-UFF.

Determinação de nitrogênio amoniacal na água do mar

O método aplicado para determinação do NH_x foi o do azul de indofenol³⁶. O método consiste na reação do NH_x ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) com cloro para formação da monocloramina, que reage com o fenol, formando um complexo de coloração azul¹⁵. Para isso foram adicionados 0,2 mL de solução de fenol, 0,2 mL de ácido dicloroisocianúrico (Trione) e 0,2 mL de citrato de sódio a 5 mL de amostra em frascos de vidro âmbar de 60 mL. A adição dos reagentes às amostras foi efetuada a bordo, imediatamente após a coleta, para evitar contaminação das amostras. No mesmo dia da coleta, em laboratório, foram realizadas as medidas de absorbância de padrões e amostras em comprimento de onda de 630 nm em um espectrofotômetro Hitachi modelo U-1100. O limite de detecção das análises de NH_x foi de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a reprodutibilidade dos resultados para análises realizadas em triplicata encontrava-se entre $\pm 10\%$.

Cálculo do fluxo de NH₃ na interface ar-mar

O fluxo (F) de um gás na interface ar-mar pode ser calculado a partir de um modelo baseado na diferença entre as concentrações do gás na fase líquida e na fase gasosa (ΔC - termo que define a direção do fluxo) e um parâmetro cinético (k - termo que define a intensidade do fluxo)¹⁷

$$F = k\Delta C \quad (1)$$

A variável k representa a velocidade de transferência ("transfer velocity") ou velocidade de troca ("exchange velocity"). O termo ΔC é obtido a partir de medidas diretas do gás na superfície do mar e na atmosfera adjacente.

No caso da amônia (NH₃), da mesma forma que o dióxido de enxofre (SO₂) e o vapor d'água, a velocidade de transferência do gás na interface ar-mar é controlada predominantemente pela resistência ao transporte em fase gasosa (r_a). Neste caso, a velocidade de transferência em fase gasosa (k_a), expressa em m s⁻¹, é a recíproca da resistência e pode ser calculada a partir da Equação abaixo, adotada para gases solúveis em água¹⁸

$$k_a = 1/r_a = u/[770+45(M)^{1/3}] \quad (2)$$

onde u representa a velocidade do vento (m s⁻¹) e M é a massa molecular do gás.

O fluxo de NH₃ (μg m⁻² s⁻¹) na interface ar-mar é calculado a partir da seguinte Equação

$$F = k_a(c_{eq} - c_{ar}) \quad (3)$$

na qual c_{eq} é a concentração teórica de NH₃ no ar (μg NH₃ m⁻³) em equilíbrio com a concentração medida de NH_x (NH₄⁺ + NH₃) na superfície do mar e c_{ar} é a concentração medida de NH₃ no ar (μg NH₃ m⁻³). O valor de F possui sinal positivo sempre que a transferência se der do mar para a atmosfera (i.e., o mar atua como uma fonte de NH₃ para a atmosfera) e negativo sempre que a transferência se der da atmosfera para o mar (i.e., a atmosfera atua como uma fonte de NH₃ para o mar).

Para se calcular c_{eq} utiliza-se a seguinte expressão^{16,19}

$$c_{eq} = M[NH_{x,mar}/RTH_{NH_3}\{[1/\gamma_{NH_3}]+[10^{-pH}/(\gamma_{NH_4}K_{NH_4})]\}] \quad (4)$$

onde M é a massa molecular da amônia (17,03 g mol⁻¹), $[NH_{x,mar}]$ é a concentração de NH_x na água do mar (μmol L⁻¹), R é a constante dos gases perfeitos (8,2075 × 10⁻⁵ atm m³ mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura (K), H_{NH_3} é a constante da Lei de Henry (mol L⁻¹ atm⁻¹), pH representa o pH medido da água do mar, γ_{NH_3} é o coeficiente de atividade da NH₃ na água do mar, γ_{NH_4} é o coeficiente de atividade do íon amônio (NH₄⁺) na água do mar e K_{NH_4} é a constante de dissociação do NH₄⁺ (μmol L⁻¹).

A constante da Lei de Henry para NH₃ é calculada em função da temperatura (T) a partir da Equação^{16,19,37}

$$H = 56\exp[4092(1/T - 1/298,15)] \quad (5)$$

O coeficiente de atividade da NH₃ (γ_{NH_3}) em função da força iônica (I) foi calculado por Randall e Failey³⁸ em solução de NaCl a 25 °C e pode ser obtido a partir da seguinte Equação^{16,19,39}

$$\gamma_{NH_3} = 1 + 0,085 I \quad (6)$$

onde I corresponde à força iônica da água do mar calculada a partir

da salinidade (S), através da Equação^{16,19,40}

$$I = 0,00147 + 0,01988 S + 2,08357 \times 10^{-5} S^2 \quad (7)$$

O coeficiente de atividade de um íon i pode ser calculado a partir da Equação de Davies^{14,16}

$$\log \gamma_i = -Az_i^2\{[I^{1/2}/(1 + I^{1/2})] - 0,2I\} \quad (8)$$

onde A é calculado a partir da equação polinomial $A = 2,719 \times 10^{-6} T^2 - 7,378 \times 10^{-4} T + 0,4883$ ^{39,41} e z_i corresponde à carga do íon i . Neste caso, i representa o íon NH₄⁺ e, sendo assim, $\gamma_i = \gamma_{NH_4}$.

A constante de dissociação do NH₄⁺ (K_{NH_4}) varia com a temperatura e é calculada a partir da Equação^{16,19,42}

$$K_{NH_4} = 5,67 \times 10^{-10} \exp[-6286(1/T - 1/298,15)] \quad (9)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nitrogênio amoniacal e demais parâmetros físico-químicos nas águas da Baía de Guanabara

A estatística descritiva das concentrações de nitrogênio amoniacal (NH_x), temperatura, salinidade e pH, medidos entre os dias 5 e 7/4/2004 em amostras de águas superficiais da Baía de Guanabara, encontra-se compilada na Tabela 1. Do total de amostras ($n = 37$), 23 foram coletadas durante a maré enchente, 3 na vazante, 6 na preamar e 5 na baixa-mar. As concentrações de NH_x variaram de 2,3 a 143 μmol L⁻¹. A média aritmética (26,2 μmol L⁻¹) é cerca de 3 vezes superior à mediana (8,7 μmol L⁻¹), evidenciando a forte influência de um pequeno número de amostras cujas concentrações foram bem maiores em relação às demais. Vale salientar que estas medidas de tendência central não devem representar os níveis de NH_x nas águas superficiais da baía ao longo do ano. Em estudo realizado na década de 80, Mayr *et al.*²¹ mostraram que a média de concentração de NH_x no período de verão foi menor que a de inverno. Essa variação anual pode ser explicada em função da maior diluição causada pelas chuvas e maior assimilação de nutrientes pela produtividade primária durante o verão.

Tabela 1. Estatística descritiva das concentrações de nitrogênio amoniacal (NH_x), temperatura (T), salinidade (S) e pH nas águas superficiais de 37 estações de amostragem na Baía de Guanabara, no período de 5 a 7 de abril de 2004

	NH _x (μmol L ⁻¹)	T (°C)	S	pH*
Média aritmética	26,2	27,6	30,8	8,52
Desvio padrão	38,7	1,1	2,9	0,18
Mediana	8,7	27,8	30,0	8,50
Mínimo	2,3	25,0	25,8	8,02
Máximo	143,2	29,6	35,2	8,85

*Média aritmética calculada a partir das concentrações de H⁺ (pH = -log[H⁺]).

Concentrações de NH_x superiores a 80 μmol L⁻¹ foram encontradas nas estações 10, 18, 20, 25 e 30 (Figura 2). As estações 20 (101 μmol L⁻¹) e 25 (143 μmol L⁻¹) estão localizadas entre a costa oeste da Ilha do Governador e o continente. Os níveis elevados de NH_x nestas estações, principalmente na 25, podem ser atribuídos à carga de esgotos domésticos associada aos cursos d'água que deságuam neste trecho da baía, tais como os rios São João de Meriti e Irajá e canal da Penha, face à proximidade de suas desembocadu-

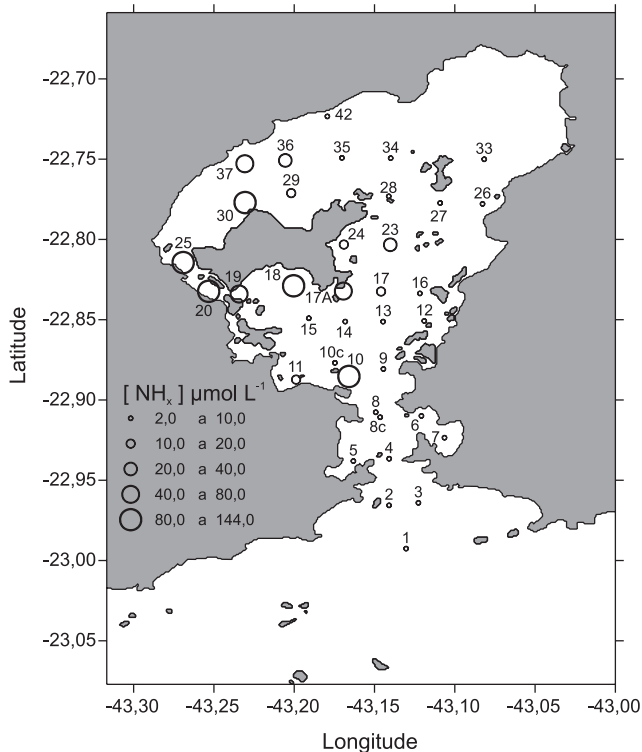


Figura 2. Faixas de concentração de nitrogênio amoniacal (em $\mu\text{mol L}^{-1}$) em águas superficiais da Baía de Guanabara, obtidas com base em resultados de 37 medições realizadas no período de 5-7 de abril de 2004. Os números na figura representam as estações de amostragem

ras. A descarga de poluição dos rios juntamente com a profundidade baixa e pouca circulação de água neste trecho da baía de Guanabara são os fatores controladores dos elevados níveis de NH_x verificados, já relatados em outros estudos^{22,43}. A estação 30 ($88 \mu\text{mol L}^{-1}$) localiza-se a cerca de 1 km a noroeste da Ponta de Tubiacanga, na costa norte da Ilha do Governador, e a estação 18 ($85 \mu\text{mol L}^{-1}$), a aproximadamente 1,5 km ao sul da Ponta de Santa Cruz, na costa sul da Ilha do Governador. A estação 10 ($142 \mu\text{mol L}^{-1}$), localizada a cerca de 1 km a sudeste da Ilha das Enxadas, foi a única estação nas proximidades do canal central da baía que apresentou concentração de NH_x tão elevada. Considerando que a coleta neste ponto ocorreu durante a maré vazante, este fato pode estar associado à descarga do canal do Mangue e/ou a uma contribuição oriunda dos setores oeste e sul da Ilha do Governador. Concentrações entre 40 e $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ foram verificadas nas estações 17A, 19 e 37. As estações 17A ($68 \mu\text{mol L}^{-1}$) e 19 ($65 \mu\text{mol L}^{-1}$) estão localizadas ao sul da Ilha do Governador, enquanto a estação 37 ($43 \mu\text{mol L}^{-1}$) se localiza ao norte da Ilha, nas proximidades da foz do rio Iguaçu.

Em abril de 2004, as estações que apresentaram as concentrações mais altas foram aquelas situadas a sudoeste, oeste e noroeste da Ilha do Governador. Lavrado *et al.*²² mostraram, para 6 estações de amostragem monitoradas no período de 1980 a 1990, concentrações médias de NH_x entre 4,1 a $199 \mu\text{mol L}^{-1}$ e estimaram que o crescimento das concentrações de NH_x na década de 80 variou de 9 a $28 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ano}^{-1}$. Medidas de NH_x realizadas em águas superficiais da Baía de Guanabara em agosto de 1990 mostram concentrações de até $650 \mu\text{mol L}^{-1}$ no trecho entre a Ilha do Governador e a Ilha do Fundão²⁸.

Com base em resultados de três campanhas realizadas na Baía de Guanabara, em maio, junho e outubro de 1992, Valentin *et al.*²⁹ encontram uma concentração média de NH_x para as águas superfi-

ciais de $16,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e verificaram, comparando resultados das mesmas estações de amostragem, concentrações de NH_x mais altas durante a maré enchente que na vazante. Em abril de 2004, verificaram-se concentrações mais baixas durante a maré enchente ($29,2 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 23$) que na vazante ($52,9 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 3$). Por outro lado, verificou-se que a concentração média das amostras coletadas durante a preamar ($16,6 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 6$), momento em que a maré atinge seu nível máximo, foi superior à concentração média das amostras coletadas durante a baixa-mar ($8,3 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 5$), momento em que a maré atinge seu nível mínimo. Entretanto, no caso da campanha de abril de 2004, as variações verificadas podem estar relacionadas à localização das estações, por isso as comparações entre conjuntos de estações distintas limitam-se a interpretações relativas entre condições de maré e concentrações de NH_x .

As médias aritméticas e desvios padrões da temperatura e salinidade para o período 5-7/4/2004 foram respectivamente $27,6 \pm 1,1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $30,8 \pm 2,9$. Paranhos e Mayr²³ compilaram as médias mensais de temperatura e salinidade, em águas superficiais da Baía de Guanabara, correspondentes ao período 1980-90, mostrando que as médias de temperatura variaram de aproximadamente $22 \text{ }^\circ\text{C}$ (em julho) a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ (em janeiro e fevereiro) e as médias de salinidade, de aproximadamente 21 (em fevereiro) a 29 (em outubro). A média de temperatura verificada no início de abril de 2004 é compatível com as médias apresentadas por outros estudos para este período do ano, i.e., que são de aproximadamente $27 \text{ }^\circ\text{C}$ em março e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em abril, enquanto as médias de salinidade apresentadas para os meses de março e abril são em torno de $27^{21,23}$, inferior à que se verificou em início de abril de 2004 ($30,8$). A maior salinidade média verificada em abril de 2004 em relação àquelas relatadas por outros autores para o mesmo período do ano pode ser explicada pelo fato de que 62% das amostras foram coletadas durante a maré enchente, além de que houve um maior número de amostras coletadas ao longo do canal central em relação a outros estudos, trecho onde se verifica grande influência das águas oceânicas. Verificou-se uma forte correlação negativa entre salinidade e temperatura ($r = -0,76$; $p < 0,05$) (Figura 3), tal como verificado por Mayr *et al.*²¹ e Paranhos e Mayr²³, indicando a influência das águas de origem continental na temperatura das águas superficiais da Baía de Guanabara.

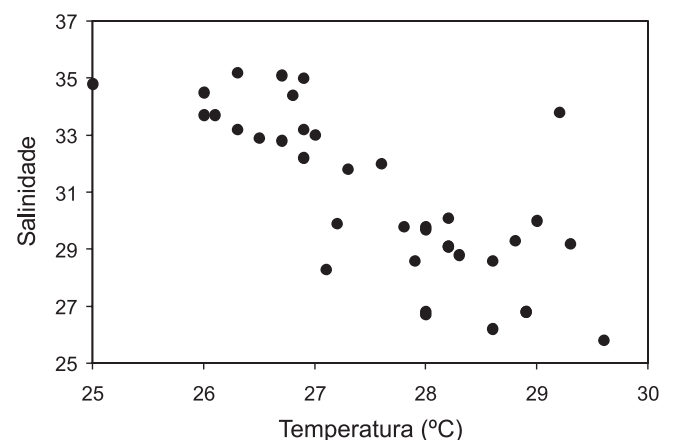


Figura 3. Relação salinidade vs. temperatura nas estações de amostragem no período 5-7 de abril de 2004

O valor médio de pH em abril de 2004 foi de $8,52 \pm 0,18$. Quiroga⁴⁴, que realizou coletas trimestrais durante o período chuvoso e seco em 5 pontos da baía, e Contador⁴⁵, que realizou coletas quinzenais na entrada e na altura da ponte Rio-Niterói, encontraram pH médios de $8,45 \pm 0,28$ e $8,13 \pm 0,24$, respectivamente. Durante as campanhas realizadas pelo “Japan International

Cooperation Agency⁷²⁵, para o Programa de Despoluição da Baía de Guanabara, foi verificado pH médio de $8,47 \pm 0,75$. Portanto, o valor de pH médio obtido em abril de 2004 é bastante compatível com aqueles apresentados em outros estudos. Os fluxos de NH_3 na interface ar-mar são bastante sensíveis tanto às concentrações de NH_x quanto ao pH da água do mar^{16,19,46}.

Com base em 42 amostras de água superficial coletadas, em um único dia de agosto de 2000, nas enseadas de Icaraí e Jurujuba, Santos⁴⁷ encontrou concentrações de NH_x entre 0,5 e $17,4 \mu\text{mol L}^{-1}$, com média aritmética e desvio padrão de $5,5 \pm 4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores médios de temperatura, salinidade e pH (\pm desvio padrão) apresentados por Santos⁴⁷ foram $21,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$), $33,8$ ($\pm 1,4$) e $8,6$ ($\pm 0,1$). Nossos resultados, verificados em abril de 2004, para as estações 6 e 7, i.e., Icaraí e Jurujuba, foram NH_x ($2,7$ e $4,3 \mu\text{mol L}^{-1}$), temperatura ($26,3$ e $26,9 \text{ }^\circ\text{C}$), salinidade ($35,2$ e $35,0$) e pH ($8,08$ e $8,02$). Embora os resultados de NH_x e demais parâmetros obtidos em abril de 2004 possam não ser representativos das enseadas citadas, as diferenças encontradas entre nossos resultados e os valores médios de Santos⁴⁷ devem, pelo menos em parte, estar associadas à sazonalidade.

Fluxos de amônia na interface ar-mar

Os resultados dos cálculos dos fluxos (F) de NH_3 na interface ar-mar para a Baía de Guanabara são apresentados na Tabela 2. Os valores calculados das concentrações de NH_3 no ar em equilíbrio (c_{eq}) com as concentrações medidas de NH_x nas águas da baía mostram variações superiores a 2 ordens de grandeza, i.e., variaram de $1,8$ a $290 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$. A média aritmética e a mediana dos valores calculados de c_{eq} foram respectivamente, $48,5$ e $14,3 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$. Apesar de não terem sido feitas medidas de concentrações de NH_3 no ar durante o período de estudo, os resultados mostram que 73% dos 37 valores de c_{eq} calculados foram pelo menos 10 vezes maiores que o menor valor atribuído à concentração de NH_3 no ar (c_{ar}) (i.e., $1,0 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$), adotado para simulação dos fluxos de NH_3 na interface ar-mar. Dos 37 valores de c_{eq} calculados, 24% foram pelo menos 10 vezes maiores que o maior valor atribuído à c_{ar} (i.e., $5,0 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$), adotado para simulação dos fluxos de NH_3 . Isto sugere que, no caso da Baía de Guanabara, a concentração de NH_x na água exerce maior controle no fluxo de NH_3 na interface ar-mar que a concentração de NH_3 no ar.

Os fluxos de NH_3 calculados para a Baía de Guanabara variaram de 5 a $3486 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, atribuindo-se $c_{\text{ar}} = 1 \mu\text{g m}^{-3}$, e de -20 a $3419 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, atribuindo-se $c_{\text{ar}} = 5 \mu\text{g m}^{-3}$. O sinal negativo do fluxo denota transferência de NH_3 da atmosfera para o mar. As médias aritméticas dos fluxos calculados nas simulações foram, respectivamente, 482 e $447 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Os fluxos foram calculados com base na média horária da velocidade do vento (u) correspondente ao momento da coleta das amostras. Portanto, vale salientar que os valores calculados dos fluxos de NH_3 de cada estação individualmente não são representativos das 24 h do dia em virtude das condicionantes meteorológicas, em especial a velocidade do vento. A direção do vento pode ter relação com a concentração de NH_3 no ar, pois se espera que massas de ar de origem marinha possuam concentrações de NH_3 inferiores às de origem continental. Durante as noites de inverno, a ocorrência de inversão térmica deve provocar aumento das concentrações de NH_3 no ar.

Os fluxos de NH_3 nas águas da Baía de Guanabara são muitas vezes superiores aos verificados em regiões oceânicas. Utilizando os modelos globais Moguntia/HAMOC3, Quinn *et al.*¹⁶ estimaram fluxos médios anuais de NH_3 no Oceano Atlântico entre 0 e $1,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ (0 e $2,4 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) para a faixa de latitude 20 - 60°N , e entre $-1,5$ e $0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ ($-2,4$ e $0 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) para a

faixa de latitude 5 - 20°N . Durante ocorrências de florações fitoplanctônicas, Quinn *et al.*¹⁶ calcularam fluxos de NH_3 até $12 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, contudo, as concentrações de NH_x na água do mar não atingiram valores superiores a $4 \mu\text{mol L}^{-1}$, valor 35 vezes inferior à concentração máxima de NH_x encontrada na Baía de Guanabara. No Mar do Norte, Asman *et al.*¹⁹ calcularam fluxos de NH_3 que variaram de -44 e $25 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, onde as concentrações elevadas de NH_3 no ar (de até $1,2 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$) em relação à concentração no ar em equilíbrio com a água do mar provocou um predomínio de transferência de NH_3 da atmosfera para o mar, ou seja, um fluxo de NH_3 de $-3,8 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. No Mar do Norte, as concentrações de NH_3 no ar são geralmente elevadas devido à influência de massas de ar de origem continental e, por isso, os fluxos de NH_3 se dão da atmosfera para o mar¹⁹.

A Figura 4 mostra a sensibilidade teórica dos fluxos de NH_3 à concentração de NH_x na água do mar e à velocidade do vento. A curva do fluxo (F) em função da concentração de NH_x foi calculada tendo-se fixado os valores de T ($28,0 \text{ }^\circ\text{C}$), S ($30,0$), pH ($8,50$), c_{ar} ($5,0 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$) e u ($2,5 \text{ m s}^{-1}$), com a concentração de NH_x variando de 0 a $160 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para as condições estabelecidas, obteve-se $F = 19,1[\text{NH}_x]_{\text{mar}} - 50,8$. Neste caso, aplicando-se a média aritmética calculada de NH_x nas águas superficiais da baía (Tabela 1), obtém-se um fluxo de NH_3 de $450 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($370 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Da mesma forma, a curva de F em função da velocidade do vento (u) foi calculada para os mesmos valores de T , S , pH e c_{ar} , fixando-se

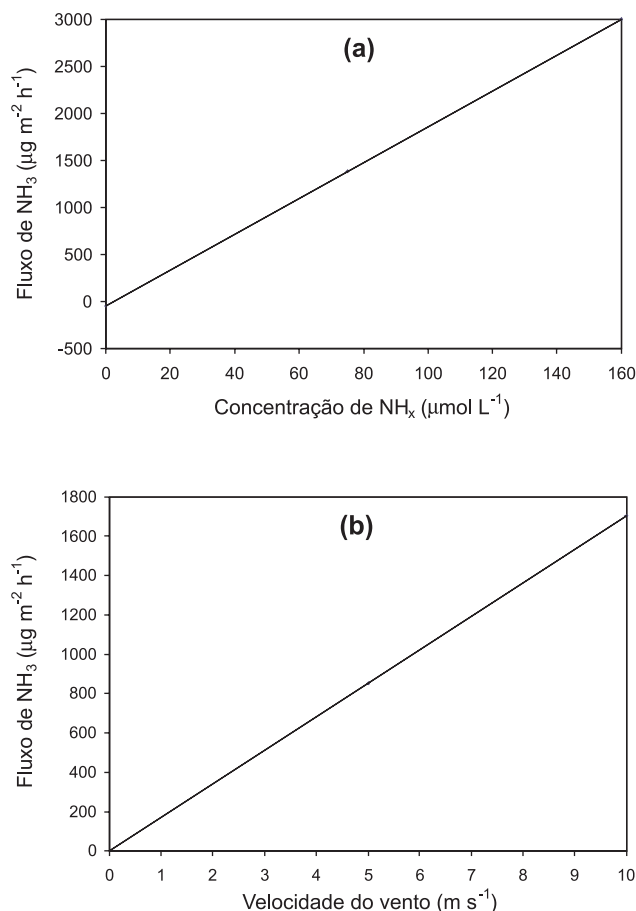


Figura 4. Sensibilidade do fluxo de NH_3 na interface ar-mar em relação à concentração de nitrogênio amoniacal (NH_x) na água do mar (a) e à velocidade do vento (b). Para a curva do fluxo de NH_3 em função da concentração de NH_x : $T = 28,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $S = 30,0$; $\text{pH} = 8,50$; $c_{\text{ar}} = 5,0 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ e $u = 2,5 \text{ m s}^{-1}$. Para a curva do fluxo de NH_3 em função da velocidade do vento: $T = 28,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $S = 30,0$; $\text{pH} = 8,50$; $c_{\text{ar}} = 5,0 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ e $[\text{NH}_x] = 25 \mu\text{mol L}^{-1}$

Tabela 2. Fluxos (F) de NH_3 na interface ar-mar nas 37 estações de amostragem na Baía de Guanabara no período de 5 a 7 de abril de 2004

Data	Estação	Direção do vento	c_{eq} $\mu\text{g m}^{-3}$	u m s^{-1}	k_a m s^{-1}	F^* ($c_{\text{ar}} = 1\mu\text{g m}^{-3}$) $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$	F^{**} ($c_{\text{ar}} = 5\mu\text{g m}^{-3}$) $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$
07/04/04	1	W	7,4	1,9	0,16	41	15
07/04/04	2	W	11,8	1,9	0,16	68	43
07/04/04	3	W	9,0	2,5	0,22	67	34
07/04/04	4	NW	3,1	1,8	0,16	12	-12
07/04/04	5	NW	9,0	1,8	0,16	48	24
07/04/04	6	NW	1,8	1,9	0,16	5	-20
07/04/04	7	NW	2,6	2,1	0,18	11	-17
05/04/04	8	SE	9,3	2,1	0,18	58	30
07/04/04	8c	NW	9,7	1,8	0,16	52	28
05/04/04	9	SE	10,1	2,1	0,18	65	36
05/04/04	10	SE	290,2	2,1	0,18	2049	2021
07/04/04	10c	SW	7,8	3,0	0,26	68	28
07/04/04	11	SW	39,4	2,5	0,22	321	288
05/04/04	12	E	15,8	1,5	0,13	75	55
05/04/04	13	SE	12,0	1,9	0,17	71	45
05/04/04	14	SE	8,9	1,9	0,17	51	25
05/04/04	15	SE	15,2	1,9	0,17	92	66
05/04/04	16	E	15,7	1,5	0,13	75	54
05/04/04	17	SE	25,5	2,7	0,23	221	185
05/04/04	17A	SE	128,6	2,7	0,23	1152	1116
05/04/04	18	SE	147,7	2,7	0,23	1324	1288
05/04/04	19	E	166,5	2,1	0,18	1134	1107
05/04/04	20	E	132,1	2,1	0,18	899	871
06/04/04	23	E	34,4	1,3	0,11	141	124
06/04/04	24	NE	34,3	1,9	0,16	209	184
05/04/04	25	SE	210,4	5,0	0,43	3486	3419
06/04/04	26	SE	13,6	3,2	0,28	134	91
06/04/04	27	SE	11,7	3,2	0,28	114	71
06/04/04	28	NE	13,4	1,9	0,16	78	53
06/04/04	29	N	44,9	5,0	0,43	731	665
06/04/04	30	SE	162,1	4,4	0,38	2370	2311
06/04/04	33	SE	11,4	3,2	0,28	110	68
06/04/04	34	SE	12,3	4,2	0,36	157	102
06/04/04	35	SE	16,7	4,2	0,36	219	163
06/04/04	36	SE	48,3	4,4	0,38	702	644
06/04/04	37	SE	85,3	4,4	0,38	1239	1180
06/04/04	42	SE	14,3	4,4	0,38	196	137
Média aritmética			48,5	2,7	0,2	482	447
DP			68,8	1,1	0,1	773	766
Mediana			14,3	2,1	0,2	114	71
Mínimo			1,8	1,3	0,1	5	-20
Máximo			290,2	5,0	0,4	3486	3419

c_{eq} = concentrações teóricas de NH_3 no ar na condição de equilíbrio com as concentrações medidas de NH_x nas águas superficiais; u = velocidade do vento; k_a velocidade de transferência; F^* e F^{**} = fluxos calculados adotando-se concentrações atmosféricas de NH_3 de 1 e 5 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.

também $[\text{NH}_x]$ (25 $\mu\text{mol L}^{-1}$), com u variando de 0 a 10 m s^{-1} . Para as condições estabelecidas, obteve-se $F = 170,4u$. Neste caso, considerando-se que as velocidades médias dos ventos nas proximidades da entrada da Baía de Guanabara durante o período de verão e outono podem variar de 2,8 a 4,7 m s^{-1} ⁴⁸, calcula-se, para este período do ano, valores de fluxo de NH_3 entre 477 e 801 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (393 e 660 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Como foi demonstrado, o fluxo de NH_3 cresce linearmente em função das duas variáveis, NH_x e u , e, teoricamente, o fluxo de NH_3 é mais sensível às variações da velocidade do vento (Figura 4).

Para uma avaliação mais precisa dos fluxos de NH_3 nas águas da Baía de Guanabara e extrapolação desses valores para estimativa da taxa de emissão na escala de tempo anual faz-se necessário medi-

das, em escala temporal, das concentrações de NH_x nas águas superficiais da baía; medidas, em escala temporal, das concentrações de NH_3 na atmosfera superficial e a relação de seus valores com as direções dos ventos predominantes e, desenvolvimento de uma técnica capaz de medir diretamente o fluxo de NH_3 na interface ar-mar de forma a fornecer o valor do fluxo, especialmente nas áreas mais poluídas, na condição de $u = 0$, ou seja, calmaria absoluta.

Tentativa preliminar de balanço parcial de nitrogênio

Considerando-se os valores médios do fluxo de NH_3 na interface ar-mar na Baía de Guanabara de 450 e 480 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ e a área de espelho d'água da baía de 328 km^2 , estima-se uma taxa de emissão

de 3,5 a 3,8 t N dia⁻¹, o que representa de 2,5 a 2,9% da descarga de N total lançada na Baía de Guanabara através dos rios que, de acordo com as estimativas da JICA²⁵, é da ordem de 130-140 t N dia⁻¹.

Uma taxa de emissão de NH₃ da ordem de 3,5 t N dia⁻¹ é 5 vezes maior que a taxa de deposição atmosférica de N inorgânico (NH₄⁺ + NO₃⁻) transferido, através da chuva (deposição úmida), da atmosfera diretamente para as águas da Baía de Guanabara. A taxa de deposição úmida de N inorgânico é em torno de 0,7 t N dia⁻¹ - valor calculado com base na área de espelho d'água da baía (328 km²) e um fluxo atmosférico, via deposição úmida somente, de 7,3 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ (~70% NH₄⁺ e ~30% NO₃⁻)⁴⁹.

No caso de uma tentativa de obtenção da taxa anual de emissão de NH₃ da baía de Guanabara com base nos resultados obtidos neste trabalho, deve-se considerar que durante o período de inverno as concentrações de NH_x nas águas superficiais da baía podem ser mais altas que as verificadas neste trabalho no início do mês de abril, condição que teoricamente implica em um aumento dos fluxos de NH₃, conforme simulação demonstrada pela Figura 4a.

CONCLUSÕES

As concentrações de N amoniacal (NH₃) nas águas superficiais da Baía de Guanabara apresentam uma grande variação espacial, com os maiores valores verificados nos arredores da Ilha do Governador, especialmente no trecho entre a Ilha do Governador e o continente. Os fluxos de NH₃ na interface ar-mar mostraram ter como principais fatores de controle, no caso da Baía de Guanabara, a concentração de NH_x nas águas superficiais, que variou de 2 a quase 150 µmol L⁻¹, e a velocidade do vento. Com simulações efetuadas para concentrações atmosféricas (não medidas) de NH₃ de 1 e 5 µg m⁻³, os fluxos médios calculados variaram de 450 a 480 µg N m² h⁻¹, correspondendo a uma taxa de emissão de aproximadamente 3,5 a 3,8 t N dia⁻¹, valor superior ao que as águas da Baía de Guanabara recebem, em média, de N inorgânico (NH₄⁺ e NO₃⁻) diretamente através das chuvas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. E. D. Barbière, do Departamento de Geoquímica da UFF, e às Profas. C. M. Paiva e A. M. P. de Ávila, do Departamento de Meteorologia da UFRJ, pela concessão dos dados meteorológicos, e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido através dos Projetos 474113/2003-5 e 521907/96-9.

REFERÊNCIAS

1. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr., J. N.; *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press: San Diego, 2000.
2. Lee, D. S.; Halliwell, C.; Garland, J. A.; Dollard, G. J.; Kingdon, R. D.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 431.
3. Oliver, J. G. J.; Bouwman, A. F.; van der Hoek, K. W.; Berdowski, J. J. M.; *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 135.
4. Krupa, S. V.; *Environ. Pollut.* **2003**, *124*, 179.
5. Felix, E. P.; Cardoso, A. A.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 123.
6. Figuerêdo, D. V.; *Ambio* **1999**, *28*, 514.
7. de Mello, W. Z.; *Environ. Pollut.* **2001**, *114*, 235.
8. Lara, L. B. L. S.; Artaxo, P.; Martinelli, L. A.; Victoria, R. L.; Camargo, P. B.; Krusche, A.; Ayers, G. P.; Ferraz, E. S. B.; Ballester, M. V.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4937.
9. Fornaro, A.; Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 117.
10. Rocha, F. R.; Fracassi da Silva, J. A.; Lago, C. L.; Fornaro, A.; Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 105.
11. Migliavacca, D.; Teixeira, E. C.; Pires, M.; Fachel, J.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 1641.
12. Schuurkes, J. A. A. R.; Mosello, R.; *Schweiz. Z. Hydrol.* **1988**, *50*, 71.

13. Matson, P. A.; McDowell, W. H.; Townsend, A. R.; Vitousek, P. M.; *Biogeochemistry* **1999**, *46*, 67.
14. Stumm, W.; Morgan, J. J.; *Aquatic Chemistry – An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley & Sons: New York, 1981.
15. Baumgarten, M. D. G. Z.; Rocha, J. M. D. B.; Niencheski, L. F. H.; *Manual de Análises em Oceanografia Química*, Ed. FURG: Rio Grande, 1996.
16. Quinn, P. K.; Barret, K. J.; Dentener, F. J.; Lipschultz, F.; Six, K. D.; *Biogeochemistry* **1996**, *35*, 275.
17. Liss, P. S.; Slater, P. G.; *Nature* **1974**, *247*, 181.
18. Duce, R. A.; Liss, P. S.; Merrill, J. T.; Atlas, E. L.; Buat-Menard, P.; Hicks, B. B.; Miller, J. M.; Prospero, J. M.; Arimoto, R.; Church, T. M.; Ellis, W.; Galloway, J. N.; Hansen, L.; Jickells, T. D.; Knap, A. H.; Reinhardt, K. H.; Schneider, B.; Soudine, A.; Tokos, J. J.; Tsunogai, S.; Wollast, R.; Zhou, M.; *Global Biogeochem. Cycles* **1991**, *5*, 193.
19. Asman, W. A. H.; Harrison, R. M.; Ottley, C. J.; *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 3647.
20. FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente; *Projeto de Recuperação Gradual do Ecossistema da Baía de Guanabara – Indicadores Ambientais de Degradação de Obras e Projetos de Recuperação*, Rio de Janeiro, 1990.
21. Mayr, L. M.; Tenenbaum, R. D.; Villac, M. C.; Paranhos, R.; Nogueira, C. R.; Bonecker, S. L. C.; Bonecker, A.C.T. Em *Coastlines of Brazil*; Neves, C.; Magoon, O. T., eds.; American Society of Civil Engineers: New York, 1989.
22. Lavrado, H. P.; Mayr, L. M.; Carvalho, V.; Paranhos, R.; *Proceedings of the Seventh Symposium on Coastal and Ocean Management*, Long Beach, California, 1991.
23. Paranhos, R.; Mayr, L. M.; *Fresenius Environ. Bull.* **1993**, *2*, 647.
24. Paranhos, R.; Mayr, L. M.; Lavrado, H. P.; Castilho, P. C.; *Arq. Biol. Tecnol.* **1993**, *36*, 685.
25. JICA - Japan International Cooperation Agency; *The Study on Recuperation of the Guanabara Bay Ecosystem*, Kokusai Kogyo, 1994.
26. Kjerfve, B.; Ribeiro, C. H. A.; Dias, G. T. M.; Filipino, A. M.; Quaresma, V. S.; *Cont. Shelf Res.* **1997**, *17*, 1609.
27. FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente; *Qualidade das Águas da Baía de Guanabara*, Rio de Janeiro, 2000.
28. Paranhos, R.; Pereira, A. P.; Mayr, L. M.; *Environ. Monit. Assess.* **1998**, *50*, 131.
29. Valentin, J.; Tenenbaum, D.; Bonecker, A.; Bonecker, S.; Nogueira, C.; Paranhos, R.; Villac, M. -C.; *J. Rech. Océanographique* **1999**, *24*, 33.
30. Campos, V. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 1995.
31. Costa, A. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2002.
32. Fornaro, A.; Souza, S. R.; Vasconcellos, P. C.; Bruni, H. S.; Montero, L.; Carvalho, L. R. F.; Gutz, I. G. R.; Andrade, M. F.; Gonçalves, F. L. T.; *Resumos da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2000.
33. Maia, L. F. P. G.; comunicação pessoal.
34. CIDS - Centro Internacional de Desenvolvimento Sustentável; *Baía de Guanabara – Dossiê Sócio-Ambiental*, Rio de Janeiro, 2000.
35. <http://www.dhn.mar.mil.br/chm/tabuas/>, acessada em Abril 2004.
36. FAO - Food and Agriculture Organization; *FAO Fish. Tech. Pap.* **1975**, *137*, 238.
37. Dasgupta, P. K.; Dong, S.; *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 565.
38. Randal, M.; Failey, C. F.; *Chem. Rev.* **1927**, *4*, 271.
39. Garrels, R. M.; Christ, C. L.; *Solutions, Minerals, and Equilibria*, Freeman, Cooper & Company: San Francisco, 1965.
40. Lyman, J.; Fleming, R. H.; *J. Marine Res.* **1940**, *3*, 134.
41. Manov, G. G.; Bates, R. G.; Hamer, W. J.; Acree, S. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1765.
42. Bates, R. G.; Pinching, G. D.; *Am. Chem. J.* **1950**, *72*, 1393.
43. Mayr, L. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
44. Quiroga, A. I. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Santa Úrsula, Brasil, 1999.
45. Contador, L. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Santa Úrsula, Brasil, 2000.
46. Sorensen, L. L.; Hertel, O.; Skjoth, C. A.; Lund, M.; Pedersen, B.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 167.
47. Santos, E. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2001.
48. Barbière, E. B.; Kronemberger, D. M. P.; *Cad. Geoc.* **1994**, *12*, 57.
49. de Mello, W. Z.; *Resumos do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Belém, Brasil, 2003.