

FLUXOS DE ÓXIDO NITROSO NA INTERFACE AR-MAR NA BAÍA DE GUANABARA

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, Brasil

Recebido em 23/5/07; aceito em 11/4/08; publicado na web em 24/9/08

NITROUS OXIDE FLUXES AT THE AIR-SEA INTERFACE IN GUANABARA BAY. In Surface water concentrations of N_2O were measured at 37 stations in Guanabara Bay and fluxes estimated across the air-sea interface. Concentrations averaged 8.2 ± 2.2 nmol L^{-1} and 90% of the stations showed supersaturation averaging 33%. N_2O fluxes were estimated using a two-film model which is given by the product of the concentration difference across the film and the gas transfer coefficient (k_w). Two parametrizations of k_w were used which provided average fluxes of 0.3 and 3.0 $\mu g N m^{-2} h^{-1}$. Flux measurements using floating chambers (not reported here) seem to agree with the upper limit of these estimates.

Keywords: nitrous oxide; air-sea exchange; Guanabara Bay.

INTRODUÇÃO

O óxido nitroso (N_2O) é o segundo composto de nitrogênio (N) mais abundante na atmosfera terrestre e origina-se de fontes naturais e antrópicas. O N_2O exerce importante papel no controle do ozônio (O_3) estratosférico bem como na temperatura da superfície do planeta. Por ser a principal fonte estratosférica de óxido nítrico [$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO$], o N_2O contribui de forma indireta para o consumo do O_3 estratosférico [$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$], que protege a superfície do planeta de uma maior incidência de radiação ultravioleta. Na troposfera, o N_2O absorve a radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra e é responsável por 5-6% do efeito estufa.¹

Por ser um gás pouco reativo na troposfera, o N_2O possui um tempo de vida de aproximadamente 125 anos, que é o quociente da razão entre sua massa total na atmosfera [~ 1500 Tg N (1 Tg = 1 teragrama = 10^{12} g)] e sua taxa de consumo global na atmosfera (~ 12 Tg N ano⁻¹).² De meados do século XVIII até 2003, a concentração (fração molar) de N_2O na atmosfera superficial cresceu 17%, isto é, de 270 a 317 ppb^{2,3} (parte por bilhão, ppb = 10^{-9} ; 1 ppb de $N_2O = 1,80 \mu g N_2O m^{-3}$, para $T = 25$ °C e $P = 1$ atm). Nos últimos 25 anos, esse crescimento tem sido linear e de 0,8 ppb ano⁻¹ (0,25% ano⁻¹), representando um acúmulo anual da ordem de 4 Tg N. Este crescimento é atribuído principalmente às atividades agropecuárias, a alguns processos industriais e às queimadas.^{3,4} Aproximadamente metade do total global de N_2O emitido para a atmosfera origina-se de fontes antrópicas.²

Na natureza, o N_2O é produzido por processos microbiológicos de nitrificação e desnitrificação em sistemas continentais e marinhos (solo, água e sedimentos). A nitrificação, definida como a oxidação biológica do amônio (NH_4^+) a nitrato (NO_3^-), é conduzida predominantemente por bactérias quimioautotróficas que obtêm energia da oxidação do NH_4^+ a nitrito (NO_2^-) e do NO_2^- a NO_3^- para transformar dióxido de carbono (CO_2) em matéria orgânica. O N_2O é um subproduto da nitrificação na etapa de oxidação do NH_4^+ a NO_2^- :⁵



A bioquímica de produção de N_2O via nitrificação ainda não é bem esclarecida, embora vários mecanismos tenham sido propostos.⁶

Na etapa da nitrificação em que o NH_4^+ é oxidado a NO_2^- a hidroxilamina (NH_2OH) se forma como produto intermediário e o N_2O pode se formar a partir de sua decomposição. Wrage *et al.*⁶ apresentam uma súmula dos mecanismos de produção de N_2O via nitrificação e desnitrificação.

A desnitrificação ocorre em ambiente estritamente anaeróbio. As bactérias desnitrificadoras oxidam substâncias orgânicas (fontes de energia) e utilizam os íons NO_3^- ou NO_2^- como receptores de elétrons, que são reduzidos às formas gasosas de N_2O ou nitrogênio diatômico (N_2), como exemplificado pela redução do NO_2^- a N_2O :



A desnitrificação pode tanto produzir quanto consumir N_2O . Nesse último caso ele é utilizado como receptor de elétrons e reduzido a N_2 :



A eutrofização de sistemas aquáticos provoca aumento na produção de N_2O .⁷ Seitzinger e Kroeze⁸ estimaram para 1990 uma emissão global de N_2O de rios, estuários e plataformas continentais da ordem de 1,9 (0,9-9,0) Tg N ano⁻¹, dos quais cerca de 90% foram atribuídos às atividades antrópicas, destacando-se o uso de fertilizantes, mas também o aporte atmosférico e a descarga de esgotos. A contribuição desses sistemas representa aproximadamente 25% da emissão global de N_2O atribuída às atividades antrópicas.² Seitzinger e Kroeze⁸ prevêem para meados do século XXI um incremento na emissão global de N_2O de rios, estuários e plataformas continentais, em relação a 1990, que atingiria aproximadamente 4,9 (1,3-13,0) Tg N ano⁻¹. Deve-se ressaltar que a maior parte dos estudos relacionados às emissões de N_2O em sistemas aquáticos costeiros e marinhos expressivamente influenciados por atividades humanas ocorrem no Hemisfério Norte.

No Brasil, se desconhece qualquer estudo relacionado à emissão de gases de N (NH_3 e N_2O) em sistemas aquáticos costeiros eutrofizados excetuando-se o recentemente publicado por Guimarães e de Mello,⁹ que apresenta uma estimativa das emissões de NH_3 das águas da Baía de Guanabara. Face à grande carga de N orgânico lançada diariamente na Baía de Guanabara¹⁰ e aos elevados níveis de nitrogênio amoniacal (NH_x) verificados nestas águas^{9,11} é de se

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

esperar também concentrações elevadas de N_2O em relação às águas da plataforma continental. O presente estudo, uma complementação àquele de Guimarães e de Mello,⁹ teve como objetivo estimar os fluxos de N_2O na interface ar-mar na Baía de Guanabara, conhecer sua variação espacial e aventar sobre seus processos de produção nas águas superficiais da baía.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudo

A Baía de Guanabara possui 384 km² de área superficial total e 328 km² de espelho d'água, descontadas as áreas de suas 42 ilhas.¹² Atualmente a baía é reduzida em cerca de 10% de sua área original devido a aterros. A sua bacia de drenagem (4080 km²), posicionada entre o Atlântico e a Serra do Mar, abrange total ou parcialmente 15 municípios, englobando grande parte da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.¹³ Dos 45 rios e canais que compõem a bacia de drenagem da baía, 6 são responsáveis por 85% da descarga fluvial total, estimada em 100 m³ s⁻¹.¹² A descarga fluvial total apresenta variação sazonal significativa, cujas médias mensais estimadas variam de 33 m³ s⁻¹ (julho) a 186 m³ s⁻¹ (janeiro).¹² Em abril, mês em que se realizou o presente estudo, a descarga fluvial média estimada é de aproximadamente 115 m³ s⁻¹.¹²

A Baía de Guanabara possui batimetria complexa, descrita por Amador.¹⁴ O canal central, que se estende da entrada da baía até a Ilha de Paquetá, possui uma largura mediana de 400 m e profundidade média de 30 m. Os trechos noroeste, norte e nordeste (APA de Guapimirim) são bastante rasos. A profundidade média ponderada pela área da baía é de 5,7 m.

Coletas e tratamento de amostras

A coleta de amostras compreendeu 37 estações e ocorreu no período de 5 a 7 de abril de 2004. A distribuição das estações de amostragem, as trajetórias realizadas por data de coleta e a descrição dos procedimentos adotados para coleta de amostras de água, bem como das medições de pH, condutividade e temperatura realizadas *in situ*, encontram-se em Guimarães e de Mello.⁹

Amostras de ar atmosférico foram coletadas somente em 6 das 37 estações de amostragem para quantificação de N_2O na água. Para isso, aproximadamente 20 mL de ar atmosférico foram coletados e armazenados em seringas (Embramac) de polipropileno de 60 mL vedadas por meio de torneiras plásticas de 3 vias.

Para extração e posterior determinação da concentração de N_2O na água do mar, adotou-se a técnica do equilíbrio em *headspace*. Na estação de amostragem, um volume ligeiramente superior a 30 mL de amostra de água foi transferido diretamente da garrafa de van Dorn, por meio de uma mangueira de borracha, para uma seringa do mesmo tipo da utilizada para coleta de ar atmosférico. Esta transferência foi feita cuidadosamente, evitando-se a formação de bolhas de ar na amostra de água na seringa. Logo em seguida, o volume de amostra de água foi reduzido a 30 mL e a seringa preenchida com igual volume de ar atmosférico. A seringa foi então imediatamente submetida a 50 agitações manuais e, após este procedimento, o ar contido no *headspace* foi transferido para outra seringa (seca) de 60 mL através do acoplamento das torneiras de 3 vias das duas seringas. Este procedimento foi efetuado para evitar o risco de transferência de água do mar ao sistema analítico, podendo resultar em prejuízo às determinações de N_2O e danos à coluna cromatográfica. As seringas, contendo amostras de ar atmosférico e de ar do *headspace* (resultante da extração), foram então conduzidas ao laboratório e analisadas em menos de 24 h.

A concentração de N_2O na água do mar (c_{mar} ; em nmol L⁻¹) foi calculada através da Equação 4:

$$c_{mar} = [K_0 \times c_{hs(f)}] + [(P/RT) \times (c_{hs(f)} - c_{hs(i)})] \quad (4)$$

onde $c_{hs(f)}$ e $c_{hs(i)}$ são, respectivamente, as concentrações de N_2O (em ppb) final e inicial no *headspace* da seringa [Obs.: $c_{hs(i)}$ representa a concentração de N_2O no ar ambiente, portanto, $c_{hs(i)} = c_{ar}$ (Equação 11)], K_0 é o coeficiente de solubilidade do N_2O ¹⁵ calculado para a temperatura e salinidade da água do mar *in situ* e pressão de 1 atm (Equação 11), P é a pressão (assume-se 1 atm), R é a constante universal dos gases (0,082 L atm K⁻¹ mol⁻¹) e T (em K) é a temperatura da água do mar *in situ*.

No laboratório, alíquotas das amostras de água do mar foram filtradas, no mesmo dia da coleta, através de membranas de fibra de vidro de aproximadamente 0,7 µm de diâmetro de poro (Sartorius®). Após filtragem, uma parcela do volume filtrado de cada amostra foi destinada à determinação (no mesmo dia) de NO_2^- e uma outra foi imediatamente estocada em *freezer* (a aproximadamente -22 °C) para posterior determinação de NO_3^- .

Análises químicas

Nas amostras de água do mar foram efetuadas as análises de nitrogênio amoniacal (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). As especificidades do procedimento para determinação de NH_4^+ encontram-se detalhadamente descritas em Guimarães e de Mello.⁹ O NO_2^- foi determinado pelo método do acoplamento da sulfanilamida diazotada com o dicloridrato de *N*-1-naftiletilenodiamina, com absorbância medida a 525 nm.¹⁶ O NO_3^- foi determinado após redução a NO_2^- em coluna redutora de cádmio e subtração da concentração inicial de NO_2^- .^{16,17} As medidas de absorbância de amostras e padrões foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi modelo U-1100. Os limites de detecção foram de 0,1 µmol L⁻¹ para NO_2^- e NO_3^- . As precisões analíticas das determinações de NO_2^- e NO_3^- realizadas em triplicata estiveram nas faixas de ± 7%.

O N_2O , nas amostras de ar atmosférico e do *headspace* resultante das extrações das amostras de água, foi analisado em um cromatógrafo a gás (CG) Shimadzu modelo GC-17A, equipado com detector de captura de elétrons de Ni⁶³ operado a 340 °C. O gás de arraste utilizado, numa vazão de 30 cm³ min⁻¹, é uma mistura de argônio com 5% de metano (White Martins, gases especiais). Primeiramente, as amostras de ar são injetadas em um *loop* de 2 cm³ acoplado a uma válvula de 6 vias em aço inoxidável, fixada na parte externa do forno do CG. Com a mudança de posição da alavanca da válvula, a amostra contida no *loop* é transferida diretamente à coluna cromatográfica, construída em tubo de aço inoxidável (comprimento = 3,2 m; d.i. = 1/8") e empacotada com Porapak Q (80-100 mesh), que é operada a 60 °C. A concentração de N_2O na amostra foi determinada por comparação da área integrada do pico obtido da amostra com a área do pico de padrões analíticos de N_2O diluídos em N_2 , cujas concentrações foram de 356 e 840 ppb (White Martins, gases especiais). As amostras foram analisadas de 3 a 15 h após as coletas ou extrações. A precisão analítica foi de ± 1%, valor que representa o coeficiente de variação das áreas dos picos de 5 réplicas de cada um dos padrões.

Cálculo do fluxo de óxido nítrico na interface ar-mar

Liss e Slater¹⁸ descreveram um modelo no qual a transferência do gás é realizada através de duas microcamadas adjacentes (*two-layer model*) na interface ar-mar. Parte-se do princípio que ambos os fluidos (ar e mar) são considerados bem misturados e a resistência ao transporte em ambas as fases acontece em uma estreita camada, na

qual a transferência é realizada por difusão molecular. Através deste modelo, o fluxo de N₂O na interface ar-mar pode ser parametrizado como:

$$F = k_w (c_{\text{mar}} - c_{\text{eq,ar}}) \quad (5)$$

onde F é o fluxo do gás na interface ar-mar, k_w é a velocidade de transferência do gás na fase aquosa, c_{mar} é a concentração do gás medida na superfície da água do mar e $c_{\text{eq,ar}}$ é a concentração do gás calculada para a superfície da água do mar sob a condição de equilíbrio com sua concentração medida no ar. Neste caso, os valores de F positivos denotam transferência do gás da superfície do mar para a atmosfera e o inverso para os valores de F negativos.

A velocidade de transferência, k_w , é função de processos físicos na camada limite estagnada (*stagnant boundary layer*), da viscosidade cinemática da água (ν) e do coeficiente de difusão molecular do gás em água (D).¹⁸⁻²¹ A razão entre os dois últimos termos representa o número de Schmidt ($Sc = \nu/D$), que é específico para cada gás e varia em função da temperatura (Sc decresce à medida que cresce a temperatura) e, em menor proporção, da salinidade. O Sc é adimensional, pois ν e D expressam-se na mesma unidade, i.e., área tempo⁻¹, em geral cm² s⁻¹.

A velocidade de transferência para gases com maior resistência na fase aquosa, tais como óxido nitroso (N₂O), metano (CH₄) e sulfeto de dimetila (CH₃SCH₃), e sua relação com a velocidade do vento, u , é discutida por Liss e Merlivat,²⁰ que utilizaram resultados de vários estudos em túnel de vento para tentar especificar a relação entre k_w e u . Os estudos em túnel de vento mostram que a relação entre k_w e u se ajusta a três equações lineares com distintos coeficientes angulares:²⁰

$$k_w = 0,17u_{10}(Sc/600)^{-2/3} \quad \text{para } u_{10} \leq 3,6 \text{ m s}^{-1} \quad (6)$$

$$k_w = (2,85u_{10} - 9,65)(Sc/600)^{-1/2} \quad \text{para } 3,6 < u_{10} \leq 13 \text{ m s}^{-1} \quad (7)$$

$$k_w = (5,9u_{10} - 49,3)(Sc/600)^{-1/2} \quad \text{para } u_{10} > 13 \text{ m s}^{-1} \quad (8)$$

onde k_w é a velocidade de transferência na fase aquosa (cm h⁻¹) e u_{10} é a velocidade do vento a 10 m de altura (m s⁻¹).

Entretanto, em se tratando de águas de rios e estuários, alguns estudos utilizam diferentes parametrizações para o cálculo de k_w , considerando que nesses sistemas a velocidade de transferência está sujeita não somente à turbulência provocada pelos ventos,¹⁹⁻²¹ mas também pelo movimento das marés.^{22,23} Raymond e Cole²³ discutiram a aplicação de diferentes técnicas para a estimativa do fluxo de gases na interface ar-água em rios e estuários. Combinando resultados de vários estudos, cujos valores de k_w foram medidos por meio de câmaras flutuantes e traçadores (e.g., ³He, ²²²Rn e SF₆) para velocidades de vento na faixa de 0,2 a 6,5 m s⁻¹, Raymond e Cole²³ propuseram a seguinte equação para o cálculo de fluxo de gases em sistemas fluviais e estuarinos:

$$k_w = 1,91 \exp(0,35u_{10})(Sc/600)^{-1/2} \quad (9)$$

No presente estudo, os fluxos de N₂O na interface ar-mar foram estimados com base nas equações propostas por Liss e Merlivat²⁰ para o cálculo de k_w , as mesmas utilizadas por Hashimoto *et al.*²⁴ e Zhang *et al.*²⁵ para estimativas de fluxos de N₂O nas baías de Tóquio (Japão) e Jiaozhou (China), respectivamente, e na equação proposta por Raymond e Cole,²³ aplicada por Harrison e Matson²⁶ para determinação de fluxos de N₂O na interface ar-água em rios do Valle del Yaqui (México).

O número 600 nas Equações 6-9 é o valor de referência do Sc para CO₂ em água doce a temperatura de 20 °C. O valor do Sc para o N₂O

pode ser calculado através da Equação 10, proposta por Wanninkhof²¹ para água do mar, para T em K:

$$Sc = 2301,1 - 151,1T + 4,7364T^2 + 0,057431T^3 \quad (10)$$

A concentração de N₂O na superfície da água do mar sob a condição de equilíbrio com a concentração de N₂O no ar ($c_{\text{eq,ar}}$; em mol L⁻¹) é calculada pela Equação 11:

$$c_{\text{eq,ar}} = K_0 \times c_{\text{ar}} \quad (11)$$

onde K_0 representa o coeficiente de solubilidade do N₂O (mol L⁻¹ atm⁻¹) e c_{ar} é a concentração de N₂O medida no ar expressa como pressão parcial do gás (atm). Neste caso, utilizou-se a função K_0 , válida para a faixa de temperatura de 0 a 40 °C, ajustada à condição de ar saturado em umidade e pressão total de 1 atm, definida por Weiss e Price¹⁵ como:

$$\ln K_0 = A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100) + A_4(T/100)^2 + S[B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2] \quad (12)$$

onde T é a temperatura (em K) e S a salinidade (em ups). Os valores atribuídos às constantes são:¹⁵ $A_1 = -165,8806$, $A_2 = 222,8743$, $A_3 = 92,0792$, $A_4 = -1,48425$, $B_1 = -0,056235$, $B_2 = 0,031619$ e $B_3 = -0,0048472$. Para as possíveis faixas de temperatura e salinidade do ambiente estudado (i.e., águas da Baía de Guanabara),⁹ a temperatura exerce maior influência sobre a solubilidade do N₂O do que a salinidade. Por exemplo, a 25 °C, a solubilidade do N₂O em água com $S = 35$ ups é 7,3% menor que para $S = 20$ ups, ao passo que em água com $S = 30$ ups, a solubilidade do N₂O a 30 °C é 26% menor que a 20 °C.

O grau de saturação do N₂O na água (ΔN_2O ; em %) é calculado através da seguinte equação:

$$\Delta N_2O = [(c_{\text{mar}}/c_{\text{eq,ar}}) - 1] \times 100 \quad (13)$$

Valores positivos de ΔN_2O (supersaturação) sugerem produção do N₂O na água, ao passo que valores negativos (subsaturação) sugerem consumo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a estatística descritiva da temperatura, salinidade, pH, nitrogênio amoniacal (NH_x = NH₄⁺ + NH₃), nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻) e óxido nitroso (N₂O), medidos no período compreendido de 5 a 7 de abril de 2004 em amostras de águas superficiais obtidas de 37 estações de amostragem distribuídas pela Baía de Guanabara. A distribuição das concentrações de NH_x nas águas superficiais da Baía de Guanabara e as estimativas de fluxos de NH₃ na interface ar-mar, referentes a esta mesma campanha, foram apresentadas por Guimarães e de Mello.⁹

Distribuição das concentrações de óxido nitroso

Para o cálculo de $c_{\text{eq,ar}}$, variável independente nas Equações 5 e 13, utilizou-se como concentração de N₂O no ar (c_{ar}) (Equação 11) o valor 325 ppb, que é a média aritmética das concentrações de N₂O determinadas em algumas poucas amostras de ar ($n = 6$) coletadas durante os 3 dias de campanha. Apesar do pequeno número de determinações, este valor concorda com a concentração média de N₂O no ar (326 ± 6 ppb; $n = 50$), resultante de medições semanais realizadas no período de outubro de 2004 a outubro de 2005 no Instituto de Química da UFF.²⁷

Tabela 1. Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos analisados em águas superficiais das 37 estações amostradas na baía de Guanabara no período de 5 a 7 de abril de 2004

	Temperatura*	Salinidade*	pH*	NH _x *	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	N ₂ O
Média aritmética	27,6	30,8	8,52	26,2	0,67	0,88	8,2
Desvio padrão	1,1	2,9	0,18	38,7	0,54	0,46	2,2
Mediana	27,8	30,0	8,50	8,7	0,48	0,84	7,5
Mínimo	25,0	25,8	8,02	2,3	0,04	0,08	5,3
Máximo	29,6	35,2	8,85	143,2	2,07	1,82	15,1

*ref. 9; temperatura em °C; salinidade em ups; NH_x, NO₂⁻ e NO₃⁻ em μmol L⁻¹ e N₂O em nmol L⁻¹.

As concentrações de N₂O nas águas superficiais da Baía de Guanabara variaram de 5,3 a 15 nmol L⁻¹ (Tabela 1), cerca de três ordens de grandeza inferiores às encontradas para o NH_x (2-143 μmol L⁻¹) no mesmo período.⁹ As águas superficiais da Baía de Guanabara apresentaram concentrações de N₂O que variaram de condições de subsaturação ($\Delta N_2O < 0$) a supersaturação ($\Delta N_2O > 0$) em relação às concentrações sob a condição de equilíbrio com a concentração de N₂O na atmosfera (325 ppb) (Tabela 2). Contudo, condições de supersaturação ($\Delta N_2O = 6-147\%$; $n = 33$) prevaleceram em relação às de subsaturação ($\Delta N_2O = -14 - -3\%$; $n = 3$). O ΔN_2O médio da Baía foi 33%, superior ao ΔN_2O médio observado em águas oceânicas (4%).²⁸ As altas concentrações de N₂O nas águas superficiais da Baía estão relacionadas à elevada carga de esgoto doméstico recebida, em especial no setor oeste.

Condições de supersaturação de N₂O superiores às encontradas na Baía de Guanabara foram relatadas por Hashimoto *et al.*²⁴ para as águas da Baía de Tóquio ($\Delta N_2O = 16-1530\%$), que foram atribuídas à grande descarga de efluentes de esgoto doméstico após tratamento aeróbico. Amostras de água coletadas no estágio final de uma única estação de tratamento na Baía de Tóquio, cuja vazão média era de 13,1 m³ s⁻¹, apresentaram uma concentração média de N₂O de 5,4 μmol L⁻¹, resultando numa descarga diária de N₂O para a baía de 170 kg N.²⁴

A distribuição das concentrações de N₂O nas águas superficiais da Baía de Guanabara é mostrada na Figura 1. As menores concentrações foram registradas em estações do canal central, enquanto que as maiores ocorreram nos arredores da Ilha do Governador, especialmente nas estações 17A e 18, localizadas respectivamente a sudeste e sul da ilha, onde os valores de ΔN_2O foram, respectivamente, 135 e 147% (Tabela 2). Estas altas concentrações de N₂O têm relação com

a maior descarga de esgotos domésticos neste trecho da Baía e, em decorrência disso, maior atividade microbiológica.

As concentrações da entrada da Baía de Guanabara (estações 1, 2 e 3) estiveram na faixa de 7,0 a 7,4 nmol L⁻¹, com valores de ΔN_2O na faixa de 13-27%. Estes resultados encontram-se nas faixas verificadas por Morell *et al.*²⁹ em águas superficiais do Oceano Atlântico ao norte e sul de Porto Rico, onde as concentrações de N₂O variaram de 6,1 a 8,3 nmol L⁻¹ (ΔN_2O 4-44%). Já em águas superficiais do Atlântico equatorial entre a América do Sul e a África, Oudot *et al.*³⁰ encontraram um ΔN_2O médio de 8%, com valores mais elevados nas margens continentais, em especial na africana, com valores de ΔN_2O de até 20%.

Distribuição das concentrações de nitrito e nitrato

As menores concentrações de NO₂⁻ (<0,5 μmol L⁻¹) foram observadas principalmente em estações do canal central, enquanto valores mais elevados (> 1,5 μmol L⁻¹) ocorreram ao sul, sudeste e leste da Ilha do Governador (Figura 2). Ao sul da ponta do Jequiá (Ilha do Governador), na estação 17A, foi verificada a maior concentração (2,1 μmol L⁻¹). A estação 18, localizada a aproximadamente 1,5 km ao sul da Ponta de Santa Cruz (Ilha do Governador), e a estação 19, próxima à ponte de conexão entre a Ilha do Fundão e a Ilha do Governador, apresentaram valores de 2,0 e 1,5 μmol L⁻¹, respectivamente. Na estação 24, a leste da praia do Cocotá (Ilha do Governador), foi registrado 1,6 μmol L⁻¹. Em algumas estações a nordeste da Ilha do Governador e arredores da Ilha de Paquetá (estações 28, 33, 34 e 35) as concentrações de NO₂⁻ foram menores que o limite de detecção (0,1 μmol L⁻¹).

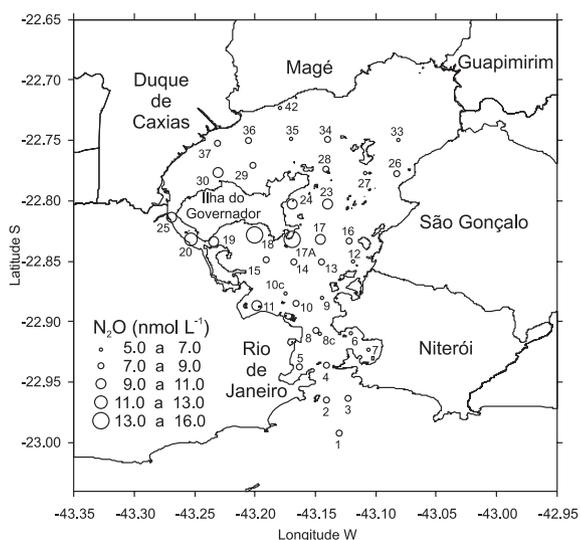


Figura 1. Distribuição espacial das concentrações de óxido nitroso (N₂O) em águas superficiais nas 37 estações amostradas na Baía de Guanabara no período de 5 a 7 de abril de 2004

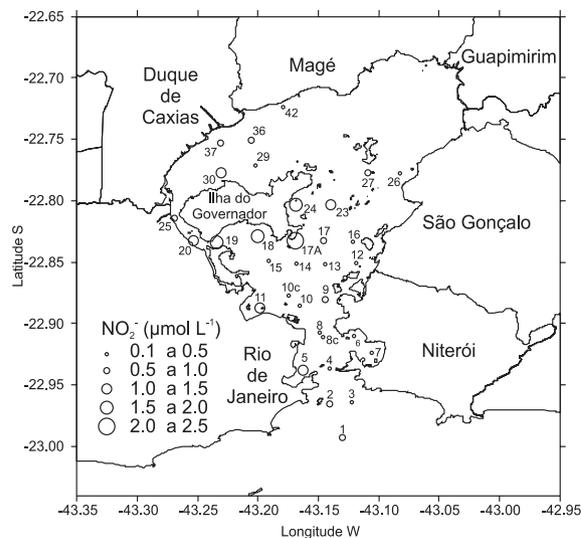


Figura 2. Distribuição espacial das concentrações de nitrito (NO₂⁻) em águas superficiais nas 37 estações amostradas na Baía de Guanabara no período de 5 a 7 de abril de 2004

Tabela 2. Fluxos (F) de N_2O 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	c_{mar} nmol L ⁻¹	$c_{eq,ar}$ nmol L ⁻¹	ΔN_2O %	u_{10} m s ⁻¹	k_{w-LM86} cm h ⁻¹	k_{w-RC01} cm h ⁻¹	$F-LM86$ $\mu g N m^{-2} h^{-1}$	$F-RC01$ $\mu g N m^{-2} h^{-1}$
07/4/04	1	7,2	6,2	16	1,9	0,36	4,03	0,10	1,11
07/4/04	2	7,4	5,8	27	1,9	0,39	4,30	0,18	1,92
07/4/04	3	7,0	6,2	13	1,9	0,36	4,02	0,08	0,91
07/4/04	4	7,6	6,2	22	1,8	0,34	3,90	0,13	1,48
07/4/04	5	7,6	6,3	20	1,8	0,33	3,82	0,12	1,35
07/4/04	6	6,1	6,3	-3	2,1	0,39	4,27	-0,02	-0,20
07/4/04	7	5,3	6,2	-14	2,1	0,40	4,33	-0,10	-1,03
05/4/04	8	8,1	6,5	24	2,5	0,45	4,76	0,19	2,05
07/4/04	8C	5,9	6,3	-6	1,8	0,34	3,86	-0,04	-0,41
05/4/04	9	6,9	6,4	8	2,5	0,46	4,88	0,07	0,73
05/4/04	10	8,2	6,3	30	2,5	0,47	4,96	0,25	2,65
07/4/04	10C	6,2	6,2	0	3,0	0,57	5,95	0,00	-0,02
07/4/04	11	9,2	6,1	50	2,5	0,49	5,07	0,42	4,39
05/4/04	12	7,0	6,2	13	2,5	0,49	5,10	0,11	1,14
05/4/04	13	7,2	6,3	14	2,9	0,54	5,65	0,14	1,43
05/4/04	14	7,5	6,4	18	2,9	0,54	5,62	0,17	1,82
05/4/04	15	7,3	6,3	16	3,0	0,57	5,94	0,16	1,66
05/4/04	16	7,6	6,1	25	2,5	0,50	5,16	0,22	2,24
05/4/04	17	10,0	6,1	63	2,5	0,49	5,13	0,53	5,52
05/4/04	17A	14,4	6,1	135	3,2	0,63	6,55	1,46	15,2
05/4/04	18	15,1	6,1	147	3,2	0,64	6,59	1,60	16,5
05/4/04	19	10,5	6,2	69	2,7	0,53	5,50	0,64	6,61
05/4/04	20	12,7	6,2	105	2,7	0,53	5,49	0,97	9,97
06/4/04	23	9,3	6,3	46	2,4	0,46	4,84	0,38	3,97
06/4/04	24	10,2	6,2	64	2,5	0,48	5,04	0,53	5,58
05/4/04	25	9,2	6,1	50	2,7	0,55	5,59	0,47	4,78
06/4/04	26	7,0	6,1	16	2,0	0,41	4,41	0,11	1,19
06/4/04	27	7,0	6,1	15	2,5	0,51	5,26	0,13	1,37
06/4/04	28	7,1	6,1	17	2,5	0,50	5,17	0,15	1,50
06/4/04	29	8,2	6,0	37	2,1	0,43	4,56	0,27	2,86
06/4/04	30	9,0	6,2	45	2,1	0,41	4,46	0,33	3,51
06/4/04	33	6,5	6,0	9	2,0	0,42	4,51	0,06	0,67
06/4/04	34	7,2	6,1	18	2,4	0,48	5,03	0,15	1,57
06/4/04	35	6,6	5,9	12	2,4	0,50	5,14	0,10	1,00
06/4/04	36	8,8	6,3	40	3,0	0,58	5,98	0,41	4,21
06/4/04	37	8,6	6,1	40	3,0	0,60	6,14	0,41	4,24
06/4/04	42	6,3	6,0	6	3,0	0,62	6,28	0,06	0,58
Média aritmética		8,2	6,2	33	2,5	0,48	5,06	0,30	3,08
Desvio padrão		2,2	0,1		0,4	0,08	0,76	0,37	3,79
Mediana		7,5	6,2	20	2,5	0,49	5,07	0,16	1,66
Mínimo		5,3	5,8	-14	1,8	0,33	3,82	-0,10	-1,03
Máximo		15,1	6,5	147	3,2	0,64	6,59	1,60	16,55

c_{mar} = concentração de N_2O na água; $c_{eq,ar}$ = concentração de N_2O na água em equilíbrio com a concentração no ar; ΔN_2O = grau de saturação de N_2O na água; u_{10} = velocidade do vento a 10 m de altura; k_w = velocidade de transferência.

As concentrações de NO_3^- foram muito próximas às de NO_2^- . Os maiores valores foram observados ao longo de toda a extensão do trecho a oeste do canal central e os litorais dos municípios do Rio de Janeiro e Duque de Caxias (Figura 3). Os valores mais baixos de NO_3^- ($\leq 0,5 \mu mol L^{-1}$) ocorreram em estações ao norte da baía, no setor entre a praia de Mauá (município de Magé) e a Ilha de Paquetá, a nordeste da Ilha do Governador, e a oeste da praia de Itaóca, município

de São Gonçalo (estações 25, 26, 28, 34, 35 e 42). Nas três estações localizadas fora da entrada da Baía de Guanabara, as concentrações de NO_3^- estiveram na faixa de 0,5 a 1,5 $\mu mol L^{-1}$.

Com base em monitoramentos realizados pela FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente) em 13 estações de amostragem durante o período de 1980 a 1993, Kjerfve *et al.*¹² relataram para as águas superficiais da Baía de Guanabara concentrações

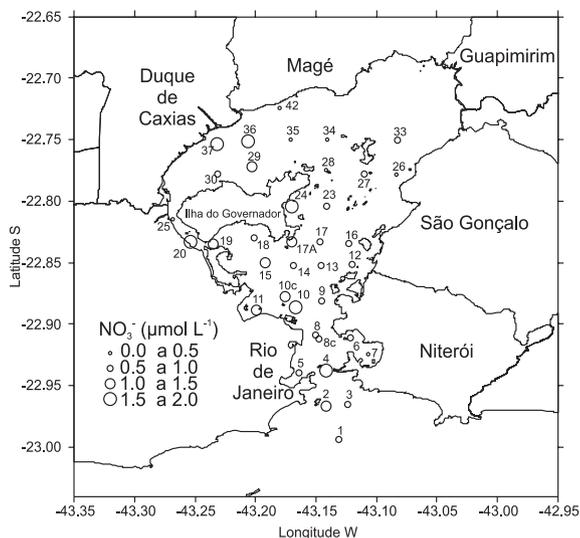


Figura 3. Distribuição espacial das concentrações de nitrato (NO_3^-) em águas superficiais nas 37 estações amostradas na Baía de Guanabara no período de 5 a 7 de abril de 2004

médias de NO_2^- na faixa de $0,2 \pm 0,3$ a $2,6 \pm 3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e NO_3^- na faixa de $1,2 \pm 0,6$ a $5,2 \pm 1,6 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de NO_2^- medidos no presente estudo ($\leq 2,1 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Tabela 1) foram semelhantes àqueles citados por Kjerfve *et al.*¹², entretanto, os de NO_3^- ($\leq 1,8 \mu\text{M}$) estiveram próximos ao limite inferior citado por eles.

As concentrações de N_2O nas águas superficiais da Baía de Guanabara apresentaram uma correlação clara e estatisticamente significativa com as concentrações de NO_2^- ($r = 0,84$; $P < 0,01$) (Figura 4a), o que sugere que a produção do N_2O neste ambiente possa estar associada predominantemente ao processo de nitrificação, do qual o N_2O surge como subproduto na etapa de oxidação do NH_4^+ a NO_2^- (Equação 1). Menos evidentes, embora que estatisticamente significativas, foram as correlações entre N_2O e NO_3^- ($r = 0,37$; $P < 0,05$) (Figura 4b) e NH_x ($r = 0,60$; $P < 0,01$) (Figura 4c).

Na nitrificação, a produção de N_2O depende da disponibilidade de O_2 . De acordo com dados compilados por Kjerfve *et al.*¹² as águas superficiais da Baía de Guanabara são, em geral, supersaturadas em O_2 dissolvido (concentração média $\sim 8,5 \text{ mg L}^{-1}$; $\Delta\text{O}_2 \sim 25\%$), condições favoráveis ao processo de nitrificação. Experimentos laboratoriais, com culturas de bactérias nitrificadoras do gênero *Nitrosomonas*, mostram que a razão $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_2^-$, como resultado da oxidação do NH_4^+ , tende a aumentar com a redução da concentração de O_2 no meio.³¹ Goreau *et al.*³¹ observaram um aumento de 0,003 a 0,1 na razão $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_2^-$ (mol de N_2O /mol de N) quando a concentração de O_2 foi reduzida de 7 para $0,18 \text{ mg L}^{-1}$. A razão $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_2^-$ média verificada nas águas superficiais da Baía de Guanabara foi de 0,02, valor intermediário a faixa encontrada por Goreau *et al.*³¹ Apesar da dinâmica dos vários processos biogeoquímicos responsáveis pelas transformações das espécies nitrogenadas nas águas superficiais da Baía de Guanabara, a razão $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_2^-$ média corrobora a hipótese de que a nitrificação seja o principal processo formador do N_2O nas águas superficiais da Baía.

Fluxos de óxido nitroso

Os fluxos de N_2O na interface ar-mar da Baía de Guanabara, calculados individualmente para as 37 estações amostradas em abril de 2004, encontram-se compilados na Tabela 2. Os fluxos foram computados com base nas velocidades de transferência do gás (k_w) calculadas através das Equações propostas por Liss e Merlivat²⁰

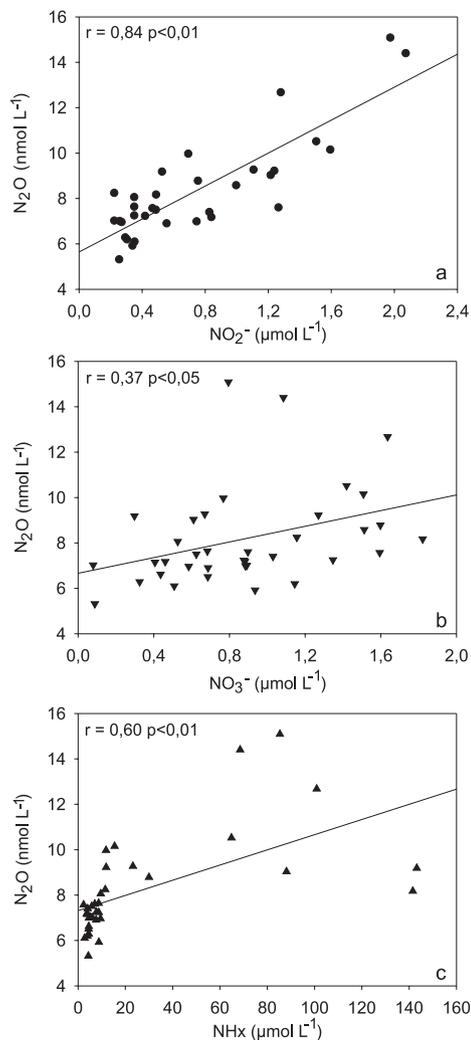


Figura 4. Relação óxido nitroso (N_2O) vs. nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e nitrogênio amoniacal (NH_x) no período de 5 a 7 de abril de 2004

(abrev. LM86) e Raymond e Cole²³ (abrev. RC01). Para os cálculos de k_w foram utilizadas velocidades de vento medidas a aproximadamente 10 m acima da superfície do mar (u_{10}) da estação meteorológica do campus do Gragoatá da UFF. Os valores de u_{10} foram utilizados como média horária e corresponderam individualmente ao momento do dia em que cada amostra foi coletada. O período de coleta foi entre o início da manhã e o meio da tarde, período em que gradualmente o vento aumenta de intensidade, uma característica da brisa marítima. Nesse caso, as médias horárias de u_{10} variaram de $1,8$ a $3,2 \text{ m s}^{-1}$ (Tabela 2). Sendo assim, aplicando-se LM86, os valores de k_w foram todos calculados através da Equação 6, que é utilizada para vento cuja velocidade é inferior ou igual a $3,6 \text{ m s}^{-1}$. Esses valores de k_w variaram de $0,33$ a $0,64 \text{ cm h}^{-1}$. Para a mesma faixa de u_{10} , os valores de k_w calculados com base na Equação 9 de RC01 variaram de $3,8$ a $6,6 \text{ cm h}^{-1}$. Esses valores encontram-se na faixa de k_w recomendada por Raymond e Cole²³ (i.e., $3\text{-}7 \text{ cm h}^{-1}$) como sendo aquela que expressa maior confiança nos resultados de fluxos de gases em rios e estuários calculados a partir da Equação 9.

As médias aritméticas (\pm desvio padrão) dos fluxos de N_2O foram $0,30 \pm 0,37 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, aplicando-se LM86, e $3,1 \pm 3,8 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, aplicando-se RC01 (Tabela 2). As medianas foram, respectivamente, $0,16$ e $1,7 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. A diferença entre os resultados é atribuída exclusivamente aos valores de k_w utilizados. LM86 considera que em lagos e oceanos k_w é influenciada pela turbulência provocada

pela ação dos ventos, ao passo que RC01 considera no caso dos rios e estuários, além do vento, que k_w é influenciada também pela turbulência resultante do movimento das correntes. Com base nos valores médios encontrados na Baía de Guanabara para concentração de N_2O na água ($c_{mar} = 8,2 \text{ nmol L}^{-1}$), concentração de N_2O no ar ($c_{ar} = 325 \text{ ppb}$), temperatura ($T = 27,6 \text{ }^\circ\text{C}$) e salinidade ($S = 30,8 \text{ ups}$), a Figura 5 apresenta as variações do fluxo de N_2O (F_{N_2O}) em função da velocidade do vento, para a faixa de 0 a 10 m s^{-1} , computadas a partir das Equações propostas por LM86 (Equações 6 e 7) e RC01 (Equação 9) para o cálculo de k_w . Na Equação 9 (RC01), somente a velocidade do vento aparece como variável independente, a influência da turbulência devido à ação das marés encontra-se incorporada ao valor de sua constante. Isso se faz notar no valor de $F_{N_2O} = 1,2 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para a condição de ausência total de vento ($u_{10} = 0$) no caso da Equação 9 (RC01), ao passo que, sob essa mesma condição, $F_{N_2O} = 0$ no caso da Equação 6 (LM86).

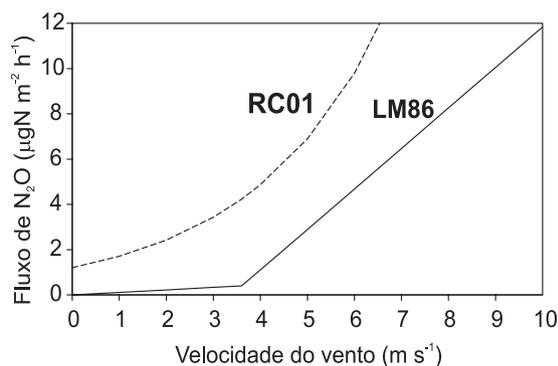


Figura 5. Curvas de variação do fluxo de N_2O em função da velocidade do vento, entre 0 e 10 m s^{-1} , computadas a partir das equações propostas por Liss e Merlivat²⁰ (LM86) e Raymond e Cole²³ (RC01), para $T = 27,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $S = 30,8 \text{ ups}$, $c_{ar} = 325 \text{ ppb}$ e $c_{mar} = 8,2 \text{ nmol L}^{-1}$

Os maiores fluxos de N_2O foram obtidos para as estações 17A e 18, situadas à sudeste da Ilha do Governador, em virtude desses locais terem apresentado as maiores concentrações de N_2O (Figura 1). Do total de estações amostradas ($n = 37$), a maioria ($n = 33$) apresentou valores de fluxo positivos (i.e., $c_{mar} > c_{eq,ar}$; Equação 5), o que indica que a transferência de N_2O ocorre predominantemente das águas superficiais da Baía para a atmosfera.

Apesar do ΔN_2O médio da Baía de Guanabara (33%) ser maior que o ΔN_2O médio dos oceanos do mundo (4%),²⁸ as emissões de N_2O das águas da Baía se assemelham às emissões oceânicas ($0,4\text{--}2,2 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$).²⁸ Isso se explica em virtude da velocidade do vento exercer forte influência sobre k_w e esta sobre o fluxo na interface ar-mar. Por exemplo, em águas equatoriais do Atlântico, Oudot *et al.*³⁰ encontraram valores médios de ΔN_2O de 8% e de u_{10} de $7,0 \text{ m s}^{-1}$, e computaram fluxos de N_2O (k_w de LM86) na faixa de $1,3$ a $2,1 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Com base nos valores médios encontrados na Baía de Guanabara para T , S , c_{mar} (Tabela 1) e c_{ar} (325 ppb), os fluxos de N_2O calculados a partir de k_w de LM86 para velocidades de vento de $2,5$ e $5,0 \text{ m s}^{-1}$ são, respectivamente, $0,3$ e $2,9 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Utilizando-se k_w de RC01 para as mesmas condições estabelecidas, os fluxos são, respectivamente, $2,9$ e $6,9 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Ressalta-se que a resposta de k_w de LM86 é mais acentuada para ventos com velocidade superior a $3,6 \text{ m s}^{-1}$ (Equação 7) que para aqueles com velocidade igual ou inferior a $3,6 \text{ m s}^{-1}$ (Equação 6).

Na Baía de Jiaozhou, utilizando k_w de LM86,²⁰ Zhang *et al.*²⁵ determinaram um fluxo médio de N_2O de $10,8 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Esta baía possui algumas semelhanças geomorfológicas com a Baía de Guanabara e é subdividida em três sub-regiões distintas, de acordo

com os impactos resultantes de atividades humanas e o regime de circulação de águas. Os fluxos elevados na Baía de Jiaozhou em relação aos computados para a Baía de Guanabara devem-se às maiores concentrações de N_2O encontradas nas águas superficiais ($4,7\text{--}84 \text{ nmol L}^{-1}$) e maiores velocidades dos ventos, cujos valores médios variaram de $4,7$ a $6,2 \text{ m s}^{-1}$. Na Baía de Tóquio, utilizando k_w de LM86, Hashimoto *et al.*²⁴ computaram fluxos de N_2O na faixa de $1,8$ a $179 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, obtidos de concentrações de N_2O na faixa de $8,8$ a 139 nmol L^{-1} e uma velocidade do vento fixa de $5,0 \text{ m s}^{-1}$. As velocidades dos ventos utilizadas nos estudos de Zhang *et al.*²⁵ e Hashimoto *et al.*²⁴ foram em média duas vezes maiores que a velocidade do vento média para os horários de coleta das amostras do presente estudo na Baía de Guanabara.

Utilizando-se os valores médios encontrados na Baía de Guanabara de concentração T , S , c_{mar} , u_{10} (Tabelas 1 e 2) e c_{ar} (325 ppb), os fluxos de N_2O computados a partir de k_w de LM86 e RC01 são, respectivamente, $0,3$ e $2,9 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. A partir desses valores estima-se uma taxa de emissão de N_2O das águas da Baía (área = 328 km^2) na faixa de 2 a 23 kg N dia^{-1} . Os fluxos de N_2O computados a partir de k_w de RC01 para as estações situadas na costa sul da Ilha do Governador (17A, 18 19 e 20) são bastante próximos aos medidos diretamente por meio de câmaras flutuantes por Couto²⁷ em local mais próximo à costa da Ilha do Governador, situado entre as estações 18 e 19. Entretanto, ressalta-se que a viabilidade de uso de câmaras flutuantes se limita às condições de águas sem ou com fracas ondulações, ou seja, condições de calmaria ou ventos fracos.

CONCLUSÕES

As concentrações de N_2O nas águas superficiais da Baía de Guanabara variaram de $5,3$ a 15 nmol L^{-1} , com média de $8,2 \text{ nmol L}^{-1}$, correspondendo a uma condição de supersaturação média de 33%, que é superior à verificada para as águas oceânicas (4%).²⁸ As maiores concentrações ocorrem nas áreas mais poluídas por descarga de esgotos domésticos, apresentando forte correlação com as concentrações de N amoniacal e, principalmente, nitrito. Isso sugere que a nitrificação deva ser o principal processo formador do gás nas águas superficiais da Baía, hipótese que é corroborada por outros estudos realizados em sistemas semelhantes.^{24,25} Os fluxos médios de N_2O na Baía, computados a partir das Equações propostas por Liss e Merlivat²⁰ e Raymond e Cole²³ para o cálculo das velocidades de transferência (k_w) na interface ar-mar foram, respectivamente, $0,3$ e $3,1 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Estima-se, portanto, que a baía de Guanabara emita diariamente para a atmosfera de 2 a 23 kg de N sob a forma de N_2O . Essa diferença de uma ordem de grandeza se deve exclusivamente às diferentes equações utilizadas para o cálculo de k_w . Considerando-se que a equação proposta por Raymond e Cole²³ para o cálculo de k_w seja a mais apropriada para a estimativa da troca de gases entre a atmosfera e águas fluviais e estuarinas, é admissível que a taxa de emissão de N_2O das águas da Baía de Guanabara seja próxima ao limite superior estimado. Nesse caso, cerca de $0,02\%$ do total de N lançado diariamente através dos rios na Baía de Guanabara ($130\text{--}140 \text{ t N}$)³² são transferidos como N_2O para a atmosfera nos limites geográficos compreendidos pela Baía. Essa relação entre a quantidade de N_2O emitido e a de N total que entra na Baía por vias fluviais se assemelha àquela encontrada por Harrison *et al.*²⁶ em canais e rios receptores de águas drenadas de campos agrícolas do Valle del Yaqui (México), que estimaram que $0,05\%$ do total de N aplicado na agricultura foram emitidos para a atmosfera como N_2O das superfícies dos rios e canais. Esses valores são, entretanto, inferiores à razão ($0,33\%$) entre a quantidade anual de N_2O emitida de estuários ($3,3 \times 10^3 \text{ t N}$) e a quantidade de N inorgânico lançada pelos rios às águas do Atlântico Sul ($9,9 \times 10^5 \text{ t N}$), estimada por Seitzinger e Kroeze.⁸

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. E. D. Barbière, do Departamento de Geoquímica da UFF, pela concessão dos dados meteorológicos, e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido através dos Projetos 474113/2003-5 e 477073/2007-7.

REFERÊNCIAS

1. Hansen, J.; Sato, M.; Ruedy, R.; *J. Geophys. Res.* **1997**, *102*, 6831.
2. IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change; *Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, New York, 2001.
3. Battle, M.; Bener, M.; Sowers, T.; Tans, P. P.; Butler, J. H.; Elkins, J. W.; Conway, T.; Zhang, N.; Lang, P.; Clarke, A. D.; *Nature* **1996**, *383*, 231.
4. Vitousek, P. M.; Aber, J. D.; Howarth, R. W.; Likens, G. E.; Matson, P. A.; Schindler, D. W.; Schlesinger, W. H.; Tilman, D. G.; *Ecol. Appl.* **1997**, *7*, 737.
5. Fenchel, T.; Blackburn, T. H.; *Bacteria and Mineral Cycling*, Academic Press: London, 1979.
6. Wrage, N.; Velthof, G. L.; van Beusichem, M. L.; Oenema, O.; *Soil Biol. Biochem.* **2001**, *33*, 1723.
7. Seitzinger, S. P.; *Limnol. Oceanogr.* **1988**, *33*, 702.
8. Seitzinger, S. P.; Kroeze, C.; *Global Biogeochem. Cycles* **1998**, *12*, 93.
9. Guimarães, G. P.; de Mello, W. Z.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 54.
10. JICA, Japan International Cooperation Agency Kokusai Kogyo Co. Ltd.; *The Study on Recuperation of the Guanabara Bay Ecosystem – Summary*, Rio de Janeiro, 1994.
11. Valentin, J.; Tenenbaum, D.; Bonecker, A.; Bonecker, S.; Nogueira, C.; Paranhos, R.; Villac, M. -C.; *J. Rec. Océanographique* **1999**, *24*, 33.
12. Kjerfve, B.; Ribeiro, C. H. A.; Dias, G. T. M.; Filipo, A. M.; Quaresma, V. S.; *Cont. Shelf Res.* **1997**, *17*, 1609.
13. CIDS - Centro Internacional de Desenvolvimento Sustentável; *Baía de Guanabara – Dossiê Sócio-Ambiental*, Rio de Janeiro, 2000.
14. Amador, E. D. S.; *Baía de Guanabara e Ecossistemas Periféricos: Homem e Natureza*, Edição do autor: Rio de Janeiro, 1997.
15. Weiss, R. F.; Price, B. A.; *Mar. Chem.* **1980**, *8*, 347.
16. Grasshoff, K. M.; Ehrhardt, K.; Kremling, K.; *Methods of Seawater Analysis*, Deerfeld Beach: Florida, 1983.
17. Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association: Washington, 1995.
18. Liss, P. S.; Slater, P. G.; *Science* **1974**, *247*, 181.
19. Broecker, W. S.; Peng, T.-H.; *Tellus* **1974**, *26*, 21.
20. Liss, P. S.; Merlivat, L. Em *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*; Buat-Ménard, P., ed.; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1986.
21. Wanninkhof, R.; *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 7373.
22. Clark, J. F.; Schlosser, P.; Simpson, H. J.; Stute, M.; Wanninkhof, R.; Ho, D. T. Em *Air-Water Gas Transfer*; Jähne, B.; Monahan, E. C., eds.; AEON Verlag & Studio: Hanau, 1995.
23. Raymond, P. A.; Cole, J. J.; *Estuaries* **2001**, *24*, 312.
24. Hashimoto, S.; Gojo, K.; Hikota, S.; Sendai, N.; Otsuki, A.; *Mar. Environ. Res.* **1999**, *47*, 213.
25. Zhang, A.; Zhang, J.; Xu, J.; Zhang, F.; *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2006**, *68*, 557.
26. Harrison, J.; Matson, P.; *Global Biogeochem. Cycles* **2003**, *17*, 1080, doi:10.1029/2002GB001991.
27. Couto, V. B.; *Monografia de Bacharelado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2006.
28. Nevison, C. D.; Weiss, R. F.; Erickson III, D. J.; *J. Geophys. Res.* **1995**, *100*, 15809.
29. Morell, J. M.; Capella, J.; Mercado, A.; Bauza, J.; Corredor, J. E.; *Mar. Chem.* **2001**, *74*, 131.
30. Oudot, C.; Jean-Baptiste, P.; Fourré, E.; Mormiche, C.; Guevel, M.; Ternon, J.; Le Corre, P.; *Deep-Sea Res. I* **2002**, *49*, 1175.
31. Goreau, T. J.; Kaplan, W. A.; Wofsy, S. C.; McElroy, M. B.; Valois, F. W.; Watson, S. W.; *Appl. Environ. Microbiol.* **1980**, *40*, 526.
32. JICA - Japan International Cooperation Agency; *The Study on Recuperation of the Guanabara Bay Ecosystem*, Kokusai Kogyo, 1994.