

ACIDIFICAÇÃO DOS OCEANOS EM UM SOPRO: PRÁTICA EDUCACIONAL PARA CONSTRUÇÃO DE CONHECIMENTO DAS MUDANÇAS GLOBAIS

Acidification of the oceans in a breath: teaching practice to build knowledge of global changes

Carlos A. Ramos e Silva [caugusto_99@yahoo.com]

Thaise M. Senez [senez.thaise@gmail.com]

Estefan M. da Fonseca [oceano25@hotmail.com]

Humberto Marotta Ribeiro [humbertomarotta@id.uff.br]

José A. Baptista Neto [jabneto@id.uff.br]

Raimundo Damasceno [damascen@vm.uff.br]

Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói/RJ, Cep 24210-330, Brasil.

Resumo

O presente estudo discute os princípios básicos da bomba de C nas águas marinhas. Dentro deste contexto, construiu-se com alunos de Pós-Graduação uma prática didática sobre os efeitos do aumento de CO₂ e subsequente acidez, na redução dos estoques de bases carbonatadas dissolvidas na água. Os alunos determinaram, de uma forma crítico-reflexiva, a alcalinidade total, o pH e a salinidade em águas marinhas, atuando em todos os processos laboratoriais. Ao final, os mesmos foram capazes de conceituar o efeito do acréscimo de CO₂ na especiação e na concentração do sistema carbonato em função das diferentes técnicas de medição do pH. A prática educacional ora discutida se mostra uma ferramenta viável de construção do conhecimento interdisciplinar na temática de acidificação dos oceanos.

Palavras-chave: Construção do conhecimento; acidificação marinha; ciclo do carbono; mudanças globais; metodologia educacional.

Abstract

The present study discussed the basic principles of the “carbon bomb” in marine waters. So a group of post graduation students studied through a practical simulation method, the global CO₂ balance change related to the process of “Acidification of the Oceans”. The students were stimulated in a critical-reflective order to determine the total alkalinity, pH and salinity. At the end of the course, the students were able to conceptualize the effect of CO₂ increase in speciation and concentration of carbonate system due to different pH measurement techniques. The practice discussed here shown a viable tool for the construction of interdisciplinary knowledge in the ocean acidification, which may be appropriate for students from different backgrounds.

Keywords: Construction of knowledge; marine acidification; carbon cycle; global changes; educational methodology.

Introdução

Uma das grandes preocupações contemporâneas da humanidade é a análise das mudanças globais, ou seja, dos processos que alteram a estrutura e o funcionamento do planeta como sistema e cujas causas são, inerentemente, relacionadas às atividades antrópicas (Vitousek 1994, Duarte et al., 2006). A relação direta entre as mudanças climáticas e a ciclagem de carbono (C) nos ecossistemas é cada vez mais evidente (Bonan 2008, Wohlers et al. 2009, Marotta et al., 2014). O C apresenta a propriedade de reter calor e incrementar, por consequência, a temperatura da biosfera por efeito estufa (Royer et al., 2007). Este processo de aquecimento é, por sua vez, natural e fundamental ao surgimento e à manutenção da vida na Terra (Strasdeit 2010), mas também tem sido significativamente intensificado pelas ações antropogênicas (Solomon et al. 2009, Solomon et al. 2010, Hansen & Stone 2016). Um dos principais gases que causam o aquecimento global é o dióxido de carbono (CO_2), isto porque é envolvido em uma ampla variedade de balanços metabólicos e físico-químicos que regulam o clima do planeta (Kump 2002). Devido à importância e atualidade da temática, há crescentes esforços para desenvolver ferramentas que subsidiem o processo de aprendizagem na área interdisciplinar das mudanças globais e da ciclagem de C em diferentes níveis de escolaridade (Ratinen 2013, Besson et al. 2014, Widener & Gliedt 2014). Tais esforços metodológicos têm interface em processos de construção do conhecimento que assumem o aluno de modo crítico-reflexivo no seu próprio processo aprendizagem (Piaget 1971). Emerge assim a necessidade da participação do mesmo como um ser crítico e ativo que compreenda cada fase da aprendizagem, perceba os nexos causais existentes entre elas e se aproprie como seus determinados conteúdos, não reconstruindo por si mesmo a bagagem científica já constituída (Werneck 2006). Nesse contexto, a alta complexidade dos processos ambientais em suas interfaces ecológicas, econômicas e sociais (Marotta et al., 2008) tornam ainda mais urgente o desafio de considerar o papel das múltiplas áreas de conhecimento nas práticas de ensino das mudanças globais.

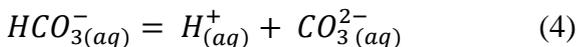
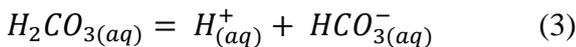
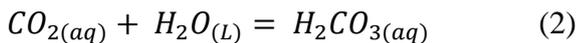
Na escala global, os oceanos são considerados importantes bombas de retenção de C da biosfera (Landschützer et al., 2014), apresentando estoques de C em matéria orgânica ou inorgânica (McLeod et al., 2011). Dessa forma, tanto as águas (Landschützer et al., 2014) quanto os sedimentos (Liu & Zhao 2000, Jiao et al., 2010) marinhos podem ser convertidos em efetivos depósitos de C desde curtas a longas escalas temporais. A fixação de CO_2 em biomassa é essencialmente mediada pela atividade dos organismos, realizada por processos metabólicos que convertem a energia derivada da radiação solar (fotossíntese) ou de determinadas reações químicas (quimiossíntese) em energia armazenada nas ligações de moléculas orgânicas (Middelburg, 2011). Os processos de remineralização liberam os gases de C antes apreendidos em matéria orgânica nos oceanos, vias de degradação biológica que ainda podem ser favorecidas por aumentos de temperatura (Wohlers et al., 2009). Já os estoques inorgânicos de C são advindos de reações que convertem parte do CO_2 dissolvido nas águas em compostos carbonatados que não podem evadir diretamente na interface água-ar dos oceanos. Esta fixação de CO_2 em matéria inorgânica pode, por sua vez, ser mediada (Hoegh-Guldberg et al., 2007) ou não (Stumm & Morgan 1996) pela atividade de organismos para compor estruturas carbonáticas de sustentação e proteção. O pH básico das águas marinhas possibilita que uma relevante parcela de CO_2 seja passivamente convertida em compostos carbonatados pelas reações de equilíbrio físico-químico (princípio da solubilidade). Nesse contexto, o crescente aumento das emissões antropogênicas de CO_2 na atmosfera tem contribuído para acidificar os oceanos, como consequência da reação de solubilidade que produz ácido carbônico (H_2CO_3) na interface água-ar. Este processo tem reduzido a capacidade de apreensão de CO_2 em compostos inorgânicos nos mares globais, tornando a acidificação dos oceanos e suas implicações climáticas e à perda de biodiversidade um dos temas mais relevantes e discutidos no âmbito das mudanças globais (Hoegh-Guldberg et al. 2007, Hoegh-Guldberg & Bruno 2010).

O objetivo do presente estudo foi discutir os princípios básicos da bomba de retenção de C pelo sistema carbonato nas águas marinhas, construindo com os alunos uma prática didática sobre

os efeitos do aumento de CO_2 , e subsequente acidez, na redução dos estoques de bases carbonatadas dissolvidas nos oceanos. Essa prática é ferramenta que visa facilitar o processo de aprendizagem pela construção de conhecimentos químicos voltados à formação de uma ampla gama de profissionais das áreas ambientais, desde ciências biológicas e da Terra às engenharias e em níveis tanto de graduação quanto de pós-graduação. A proposta vem sendo testada na disciplina “Acidificação do Oceano” do Programa de Pós-Graduação em Dinâmicas dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense (DOT/UFF), um curso interdisciplinar que reúne alunos de formação básica em diferentes temáticas da área ambiental. O presente estudo tem como objetivo servir de base nas aulas do ensino superior, médio e fundamental.

Funcionamento do sistema carbonato

O CO_2 é um gás reativo em meio aquoso, ou seja, reage com a molécula de água e produz ácido carbônico (H_2CO_3), o qual por equilíbrio perde íons de H^+ formando as bases carbonatadas bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) em condições alcalinas. No meio alcalino marinho típico para as águas superficiais (pH~8,01), as bases carbonatadas podem representar 96,5 % do estoque de carbono inorgânico dissolvido. As reações que seguem abaixo descrevem a dinâmica de equilíbrio químico do sistema carbonato (Stumm & Morgan 1996):



A soma das concentrações de $\text{CO}_{2(aq)}$, $\text{HCO}_{3(aq)}^-$ e $\text{CO}_{3(aq)}^{2-}$ é denominada de carbono inorgânico dissolvido (CID). Já as razões das constantes de equilíbrio das reações acima do sistema carbonato (1 - 4) podem ser descritas como:

$$K_0 = \frac{[\text{CO}_2^*]}{f(\text{CO}_2)} \quad (5)$$

$$k_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2^*]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{HCO}_3^-}}/\gamma_{\text{CO}_2} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}/\gamma_{\text{HCO}_3^-} \quad (7)$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/\gamma_{\text{Ca}^{2+}}\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (8)$$

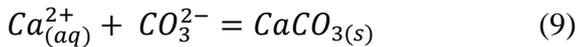
Nestas equações, $f(\text{CO}_2)$ é a fugacidade do CO_2 na fase gasosa e os colchetes representam as concentrações totais estequiométricas de uma espécie química particular. O símbolo γ significa o coeficiente de atividade. Estas constantes de equilíbrio são funções da temperatura, pressão e composição da água do mar (i.e., salinidade) as quais devem ser medidas. Nas pesquisas científicas dos oceanos os oceanógrafos utilizam as constantes estequiométricas para gerar informações sobre o sistema carbonato (Ramos e Silva, 2011). As constantes estequiométricas (aquelas obtidas pelas determinações ambientais) estão relacionadas com as constantes termodinâmicas (Ramos e Silva et al., 2002), tais como descrito nas equações 1-3 abaixo:

$$K_1^* = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2^*]} \quad (\text{Eq. 1})$$

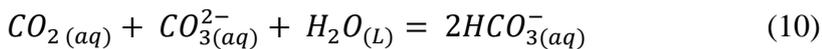
$$K_2^* = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$K_{ps}^* = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo assim, uma importante forma de armazenamento do C na condição alcalina típica das águas marinhas decorre da precipitação de carbonato de cálcio pela reação 9 (Hoegh-Guldberg et al., 2007). O carbonato de cálcio é precipitado, quase sempre biogenicamente em conchas, carapaças, algas e outras espécies, chega a ser considerado a principal forma de apreensão de CO₂ atmosférico na biosfera (Ramos e Silva, 2011):



Nas águas oceânicas superficiais, a disponibilidade de radiação solar pode favorecer o consumo de CO₂ pela atividade fotossintética, especialmente nos mares costeiros de menor turbidez e onde a limitação por nutrientes é menos frequente do que no oceano aberto (Duarte & Agusti, 1998). Por outro lado, nas águas oceânicas mais profundas, a fotossíntese se torna reduzida ou ausente devido a escassez de radiação solar, embora taxas relativamente baixas de apreensão de CO₂ por processos quimiossintéticos possam ocorrer (Middelburg, 2011). Portanto, as águas marinhas superficiais podem ser mais enriquecidas em íon carbonato (CO₃²⁻) e mais pobre em HCO₃⁻ do que as profundas, uma vez que o equilíbrio é deslocado para a esquerda na reação (10) para compensar o consumo de CO₂ pela produção primária:



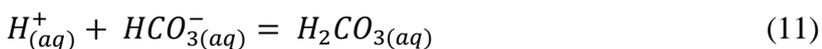
Além disso, a maior disponibilidade de CO₂ nas águas profundas as torna insaturadas com relação ao íon carbonato (CO₃²⁻), resultando na também redução do estado de saturação do carbonato de cálcio (Ω).

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{ps}}, \quad K_{ps} = \text{produto de solubilidade} \quad (\text{Eq. 4})$$

A presença de CO₃²⁻ representa 13% do carbono inorgânico presente nos oceanos, de forma que esta espécie se constitui em um fator limitante da capacidade de tamponamento da água do mar, tal como discutido no item a seguir.

Mecanismo de tamponamento da água do mar

O pH da água do oceano tem se mantido inalterado por milhares de anos em torno de 8,2, consequência da capacidade de tamponamento do sistema carbonato. As reações 11 e 12 mostram como o sistema funciona quando da adição de um ácido (H⁺).



Nas águas marinhas, a adição de CO₂ funciona como um neutralizador de bases, uma vez que a reatividade deste gás em meio aquoso produz um composto ácido (H₂CO₃). Sendo assim, as emissões antropogênicas de CO₂ na atmosfera e o subsequente acréscimo de H₂CO₃ nos oceanos contribui para reduzir sua capacidade de tamponamento, o que justifica seu processo de acidificação (Hoegh-Guldberg et al. 2007).

De acordo com Soetaert & Gregoire (2011), para caracterizar os vários componentes do sistema carbonato, é necessário definir pelos menos dois pares dos seguintes parâmetros:

1. pH
2. Alcalinidade total (AT)
3. CO₂ total (TCO₂)
4. Pressão parcial do CO₂

O presente experimento utilizou para caracterização do sistema carbonato dois pares dos parâmetros acima: pH e AT.

pH

O pH, como medida científica, pode ser determinado através de eletrodos ou por espectrofotometria. O valor do pH varia com a pressão e a temperatura e se o mesmo for determinado em condições diferentes de pressão (1 atm) e temperatura (25 °C) é necessário corrigir o valor para as condições *in situ*. Existem polinômios para corrigir o efeito da pressão e da temperatura sobre o pH.

A utilização da escala NIST (antiga NBS) de pH nas determinações potenciométricas não é aconselhável, devido a diferença da força iônica entre o tampão NIST (< 0,1 m) e a água do mar (= 0,7 m) que faz o eletrodo se desviar do valor teórico de Nernst. As medições devem ser feitas com alta precisão e exatidão, contemplando o conhecimento da escolha da escala de pH, da base de calibração do pH e as limitações do seu uso. A escala de pH quando não é fornecida nos estudos oceanográficos podem acarretar erros nos cálculos da pressão parcial do CO₂ (pCO₂). As diferenças encontradas também nas constantes de acidez em diferentes publicações podem estar relacionadas às diferentes escalas de pH utilizadas nos estudos. Para ilustrar a importância da indicação da escala do pH na caracterização dos parâmetros do sistema carbonato citaremos os valores dos parâmetros do sistema carbonato para o pH 8,08, fornecidos por Zeebe & Wolf-Gladros (2007), onde os autores não definiram a escala de pH para esse valor (Escala de pH definidas para águas marinhas: **água do mar, total e livre**). Os parâmetros do sistema carbonato, tais como, pCO₂ (µatm), [CO₂-µmol/kg] e [CO₃²⁻-µmol/kg] podem variar da seguinte forma em função das escalas de pH (para o mesmo valor de pH = 8,08), respectivamente: pCO₂ = 354, 363 e 478; [CO₂] = 10,0, 10,3 e 13,6; [CO₃²⁻] = 255, 250 e 201. Desta forma, a medição de pH na água do mar está baseada em três escalas: **a-** a escala da concentração total de íons hidrogênio (pH_T), **b-** a escala da água do mar (pH_{sws}) e **c-** a escala da concentração de íons “livre” de hidrogênio (pH_F). Maiores esclarecimentos podem ser encontrados em Ramos e Silva (2011).

A escala total de pH, utilizada nesse experimento, é definida como segue abaixo:

$$pH_T^c = -\log\left(\frac{[H^+] + [HSO_4^-]}{c^0}\right); c = \frac{mol}{Kg - sol}; T = \text{escala total}; c^0 = \frac{1mol}{Kg - sol}$$

T = escala total de pH. c = concentração relativa ao estado padrão. c⁰ = concentração no estado padrão.

As diferentes escalas estão relacionadas com as interações iônicas do H⁺ com os diferentes componentes da água do mar. As escalas de pH baseadas na concentração do íon hidrogênio, como nos itens a, b e c acima, são mais proveitosas para as medições oceanográficas. Além disso, essas escalas apresentam várias vantagens em relação a escala NBS (atualmente NIST – National Institute of Standards and Technology).

A escala NBS (National Bureau Standards) tem sido amplamente utilizada em estudos oceanográficos. O pH medido na escala NBS é definido da seguinte forma:

$$pH_{NBS} = -\log a_{H^+}; a = \text{atividade} \quad (\text{Eq. 5})$$

Infelizmente, não é viável medir o pH da água do mar baseado na Eq. 5. Isto porque a atividade do íon hidrogênio não é possível de ser determinada individualmente. Desta forma, o pH_{NBS} apresenta um valor próximo do pH_a e não idêntico. As soluções padrões NBS possuem uma força iônica (I) bastante baixa, aproximadamente 0,1 m. Desta forma, quando usadas nas medições de pH na água do mar (I = 0,7 m) geram mudanças no potencial de junção líquida entre a calibração e as medições das amostras. As mudanças no potencial de junção líquida são maiores do que a exatidão desejada de 0,01 e 0,001 unidades de pH.

O uso das escalas de pH e o estudo das reações envolvendo transferência de prótons na água do mar continua sendo uma das áreas mais confusas da química marinha (Marion et al., 2011).

AT

A alcalinidade total é um conceito bastante útil dentro do contexto do sistema carbonato na água do mar. No século XIX já era sabido que a água do mar é alcalina e que contém grandes quantidades de carbono inorgânico dissolvido (DIC) os quais podem ser liberados na forma de CO_2 mediante titulação com ácido forte. A AT na água do mar é muito maior do que aquela da água doce.

No século XX (1930) a AT foi definida operacionalmente como o número de miliequivalentes de íons hidrogênio neutralizados por 1 L de água do mar a 20 °C. Nessa época não se conhecia as espécies químicas responsáveis pela neutralização observada. A AT também pode ser definida como a quantidade de íons hidrogênio, em mmol/L, necessária para neutralizar as bases fracas presentes em 1 L de água do mar (Ramos e Silva, 2011).

O valor da AT é dado por:

$$AT = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] + [SiO(OH)_3^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [\text{outras bases}] \quad (\text{Eq.6})$$

O excesso de aceptores de prótons sobre doadores de prótons em relação ao nível zero de prótons é definido como AT.

A definição exata de AT requer a introdução de três conceitos básicos: 1- nível zero de prótons, 2- doadores e aceptores de prótons e 3- condição de próton. Esses conceitos não são discutidos nesse experimento.

Para água do mar as concentrações das bases HCO_3^- , CO_3^{2-} e $B(OH)_4^-$ são as mais importantes, contribuindo com os seguintes percentuais: 89,8%, 6,7% e 2,9%. Para intervalos de pH entre 5,5 e 8,5 as concentrações de H^+ e OH^- podem ser negligenciadas na equação.

É importante registrar que a AT é um dos conceitos na área da oceanografia química menos entendida como propriedade conservativa. A propriedade conservativa de acordo com a definição de Drever (1982): “Os íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- podem ser vistos como “conservativo”, considerando que suas concentrações não são afetadas pelas mudanças do pH, da pressão e da temperatura (**não considerando transformação biológica, precipitação ou dissolução da fase sólida**)”. Se simplificarmos o conceito de alcalinidade total como na equação (7),

$$ATS = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] \quad (\text{Eq.7})$$

podemos dizer que os íons HCO_3^- e CO_3^{2-} são aceptores de prótons e atuam como bases. O H^+ (H_3O^+) é um doador de próton e age como um ácido. Desta forma, podemos dizer que a alcalinidade total simplificada (ATS) na equação (7) é constituída por um excesso de base (aceptores de prótons): HCO_3^- , 2CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ e OH^- . A ATS será igual à zero na condição apresentada na equação (8):

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] \quad (\text{Eq. 8})$$

Pelo exposto acima, a AT pode ser definida pelo excesso de aceptores de prótons ou pela diferença de cargas dos íons conservativos (Zeeb & Wolf-Gladrow, 2007).

Delineamento da Prática Didática

Foram coletados cerca de 5 L de água na Baía de Guanabara (Praia de Boa Viagem, Niterói/RJ). No Laboratório de Sistema Carbonato/ CO_2 , do Núcleo de Estudos em Biomassa e Gerenciamento de Águas (NAB) da UFF, a amostra de água sofreu diferentes procedimentos para as determinações de salinidade, pH e AT. Na ausência de mar nas proximidades, a mesma prática poderia ser realizada com uma solução de água do mar sintética (Ramos e Silva, 2011).

Cada tratamento da prática experimental apresentou um tempo diferente de insuflação de CO_2 em amostras de 200 mL de água marinha com uso de canudo pelos próprios alunos. Os tratamentos apresentaram duração de 0 (controle sem insuflação), 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 segundos respectivamente. Foram assim separados nove copos de 500 mL para acondicionar as amostras de água marinha e nove canudos de plástico para insuflar (Figura 1). A turma foi dividida em três grupos de cinco alunos para que cada um ficasse responsável pelas análises de pH e AT de três tratamentos diferentes (i.e., 10s, 20 s, 30 s). A salinidade foi medida somente no tratamento controle (0s de insuflação).



Figura 1 Etapas do processo descrito. 1- coleta da água, 2- preparo do material, 3- insuflação e 4- análises.

Fonte: registro fotográfico feito por alunos da disciplina durante o presente experimento.

As amostras para AT foram filtradas com membranas GF/C de porosidade nominal para partículas maiores do que $1,2 \mu\text{m}$, no total de 2 L. Já as amostras para determinação do pH não foram filtradas. O pH foi medido, em cada tempo, seguindo os seguintes procedimentos: 1-

calibração do eletrodo com a solução TRIS (0,04 m) dentro de uma célula termostalizada (Ramos e Silva, 2004). 2- calibração com a solução NIST (antiga NBS). 3- papel pH (Universal Indicator, Merck). Considerando que a solução tampão para calibrar os eletrodos em água marinha é dada na escala total (pH_T), escala preferida e adequada na oceanografia, e considerando que a escala NIST é utilizada por uma grande parte de pesquisadores que desconhecem as escalas definidas para água do mar (Wolf-Gladrow et al., 2007), decidimos trabalhar com ambas. Embora o papel pH não seja utilizado em pesquisas oceanográficas, utilizamos essa técnica para realçar os erros cometidos pela escolha das técnicas para medição do pH.

Determinações

AT - Em cada tempo estabelecido, antes dos procedimentos para a análise, a célula termostalizada foi rinsada com a amostra insuflada com CO_2 . Após rinsar, 50 mL da amostra foi titulada com ácido clorídrico HCl 0,096 M à 25 °C, de acordo com Ramos e Silva (2011).

pH – As determinações do pH na escala total ($\frac{mol}{kg-sol}$) foram definidas pela calibração do eletrodo com a solução TRIS (tris-(hidroximetil) aminometano), força iônica de aproximadamente 0,7 m. Cerca de 50 mL de amostra de cada tratamento experimental foi adicionada à célula termostalizada à 25 °C. As determinações foram feitas em mV e o pH obtido pela definição operacional do pH (Ramos e Silva, 2011):

$$pH_x = pH_s + \frac{(E_s - E_x)}{59}$$

As determinações do pH na escala NIST, força iônica de aproximadamente 0,1 m, foram definidas pela calibração do eletrodo com duas soluções tampões ($pH = 7$ e $pH = 10$). As determinações foram realizadas com unidade de pH à 25 °C na célula termostalizada. O desempenho de ambos os eletrodos utilizados nas determinações do pH (Escala Total e NIST) foi realizado pela acidificação da solução de NaCl 0,7 m com HCl 0,2 M (padronizado) para checar a constante de Nernst (Ramos e Silva, 2011), ver equação abaixo:

$$E = E^0 + k pH \text{ (Eq. 9)}$$

A terceira e última determinação do pH foi feita introduzindo o papel pH (Universal Indicator, Merck) em cada tempo estabelecido, na mesma amostra onde foi determinado o pH pela escala NIST.

O valor de pH na escala total, bem como a especiação e a concentração do sistema carbonato foi obtido pelo Programa DAO (Determinação da Acidificação dos Oceanos). Esse Programa faz toda a especiação do sistema carbonato a partir da entrada de algumas variáveis (temperatura, pH, AT e salinidade), podendo ser adquirido pelo site www.profcarlosaugusto.com.

Resultados e Discussão

Variação dos parâmetros do sistema carbonato

Os valores obtidos para as diferentes técnicas de determinação do pH, nos diferentes tempos realizados, estão na Tabela 1. No tempo T0 houve uma variação de 0,15 unidades de pH entre as técnicas empregadas, sendo a maior variação observada no tempo T4 ($\Delta = 0,92$ unidades de pH). A discrepância nos valores de pH, entre as três técnicas, afeta de forma marcante a quantificação dos parâmetros do sistema carbonato (Ramos e Silva, 2002, Dickson, 2010, Millero, 2010, Marion, et

al., 2011, Ramos e Silva, 2011, Ramos e Silva et al. 2017a,b). As variações nos valores encontrados, de T0 a T8, entre as escalas definidas pelas soluções NIST e TRIS (de 0,04 a 0,23 unidades de pH) se devem ao potencial de junção líquida gerado pela diferença da força iônica entre a solução de calibração NIST e a força iônica da amostra. Outrossim, a própria diferença entre as escalas, a escala NIST trabalha com atividade do H^+ e a escala Total trabalha com $[H^+]$, e as unidades de concentrações empregadas geram diferenças nos valores de pH. Marion et al. (2011) associa uma variação nos valores de pH de 0,25 unidades de pH em função das escalas adotadas. Somado às escalas, os diferentes procedimentos de medições e as unidades de concentração também geram diferenças (menos expressivas) entre as medições de pH. Marion et al. (2011) encontraram diferenças nos valores de pH de $\pm 0,016$ em função da unidade de concentração ($m = \frac{mol}{kg-H_2O}$ e $c = \frac{mol}{kg-sol}$). A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda o tampão NIST para soluções diluídas ($I < 0,1$ m) (Buck et al., 2002).

No experimento de acidificação na solução alcalina marinha (Tabela 1), se torna evidente o forte efeito da pressão parcial do CO_2 (pCO_2) nos valores de pH, onde a entrada de CO_2 pelo insuflado desloca a reação (13) para direita liberando H^+ . Esse processo é responsável pelo menor valor de pH no tempo T(180s) em relação ao valor de pH no tempo T(0s) (8,11 e 6,42, respectivamente).

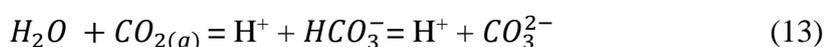


Tabela 1 Valores de pH durante o experimento de acidificação induzido pelo CO_2 . pH_T = escala total de pH; pH_{NIST} = escala NIST de pH; pH_{PI} = indicador pH. Salinidade da amostra = 29 psu.

Tempo (s)	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
pH_T	8,11	7,57	7,47	6,83	6,72	6,67	6,54	6,55	6,42	6,45
pH_{NIST}	8,15	7,7	7,61	7,04	6,92	6,87	6,76	6,73	6,65	6,66
pH_{PI}	~8	~7	~7	~7	~7	~6	~6	~6	~6	~6

Fonte: dados obtidos durante o presente experimento conforme metodologia descrita.

Variação da AT em função do tempo de insuflado

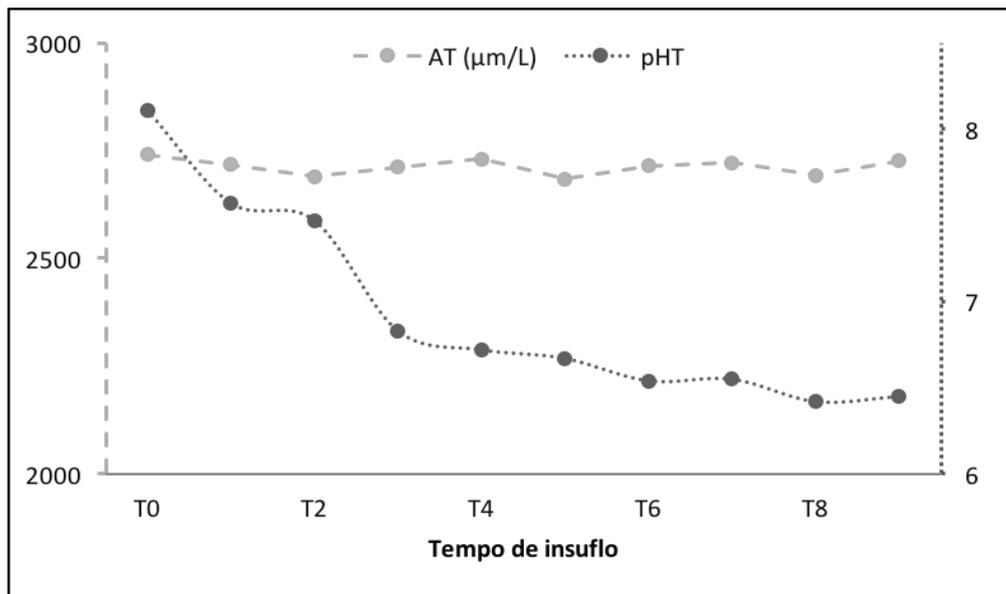
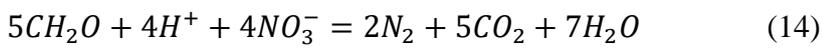
A Tabela 2 mostra a variação da AT ao longo do tempo. O maior valor de AT ($2730 \mu\text{mol/L}$) foi observado no T0 e o menor valor ($2671 \mu\text{mol/L}$) no T5. O maior valor de AT no pH 8,11 T0 é explicado pelos principais aceptores de prótons (CO_3^{2-} e HCO_3^-), os quais podem representar a AT ($AT \sim [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$). Por outro lado, não é observado uma tendência padrão nos valores da AT ao longo do tempo como é observado para o pH (Tabela 1). O ponto de equivalência da AT (onde a AT é igual a zero e o pH é entorno de 4,3) não foi alcançado nesse experimento. Nesse ponto de equivalência (PE) o HCO_3^- e o CO_3^{2-} estão convertidos na forma de CO_2 . Nesse experimento não foi observado o PE, uma vez que o pH_T não ficou abaixo de 6,42.

Tabela 2 Valores de alcalinidade total (AT) em $\mu\text{mol/L}$ durante o experimento de acidificação induzido pelo CO_2 .

Tempo (s)	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
AT	2741	2717	2690	2712	2731	2684	2715	2721	2693	2726

Fonte: dados obtidos durante o presente experimento conforme metodologia descrita.

O pH na faixa de aproximadamente 8,0 a 6,3 acarreta um aumento da concentração do HCO_3^- em função da conversão do CO_3^{2-} e do CO_2 para HCO_3^- . Desta forma, o principal acceptor de prótons passa a ser o HCO_3^- , o que explica as pequenas variações da AT (Δ = em função da queda do pH (Figura 2). Esse cenário é reforçado pela Figura 3, que mostra um aumento na concentração do HCO_3^- entre a faixa de pH 7,57 a 6,45 e pela falta de uma tendência na queda nos valores da AT ao longo do tempo na Figura 2. Essa pequena variação na AT encontrada nesse experimento (Δ = 4%) não é interessante para o entendimento do conceito da AT. Por outro lado, é importante para compreensão do efeito da acidificação nos sistemas marinhos, cuja faixa de variação é semelhante ao do experimento. Em águas marinhas naturais a AT é afetada, primeiramente, pela variação da salinidade ($[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, entre outros) e por vários processos biogeoquímicos como a precipitação do CaCO_3 (Reação 9) e a decomposição de matéria orgânica (MO) pelas bactérias em ambientes marinhos redutores. Fica evidente nas Figura 2 e Tabela 3 que o aumento de $[\text{CO}_2]$ na solução de estudo de $12 \mu\text{mol/kg}$ (T0) para $738 \mu\text{mol/kg}$ (T8) não interfere nos valores da AT, uma vez que a AT é definida com base no CO_2 como nível zero de prótons (Dickson, 1981; Schlesinger, 1997).

**Figura 2** Alcalinidade total (AT) e pH total (pHT) em função do tempo de insuflação.

Fonte: dados obtidos durante o presente experimento conforme metodologia descrita.

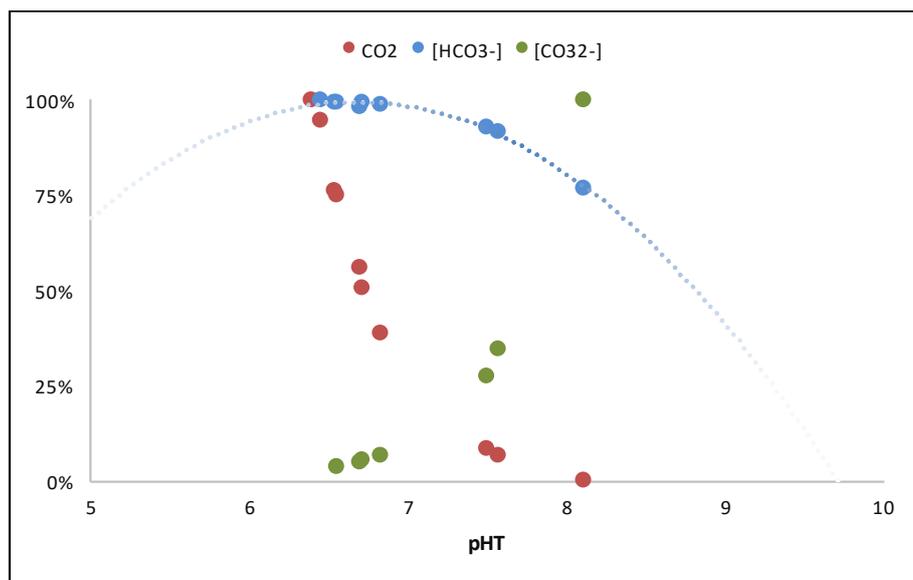


Figura 3 Proporção das espécies químicas de CO_2 em função da variação do pH total.

Fonte: dados obtidos durante o presente experimento conforme metodologia descrita.

As duas reações acima propiciam a queda nos valores de AT. Em sistemas fechados a precipitação de 1 mol de carbonato de cálcio (reação 9) sempre leva ao decréscimo de 2 mol de AT. O consumo de 4 mol de nitrato (composto oxidante) na decomposição da MO (Reação 14) aumenta a AT de 4 mol.

Tabela 3 Especificação químicas do CO_2 ($\mu\text{mol/kg}$) em função do pH.

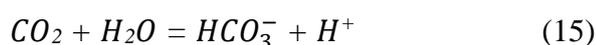
Especiação	Escala	TEMPO (S)									
		T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
[$\text{CO}_{2(\text{AQ})}$]	pHT	12	49	62	286	373	411	563	552	738	697
	pHNIST	10	35	43	175	233	258	338	363	432	428
	pHPi	16	192	612	617	193	611	618	620	613	621
[HCO_3^-]	pHT	2034	2436	2453	2612	2641	2597	2636	2641	2619	2651
	pHNIST	1988	2366	2390	2585	2621	2579	2621	2629	2607	2640
	pHPi	2151	2596	2612	2635	2610	2606	2638	2644	2615	2649
	pHT	279	96	77	19	15	13	10	10	7	8

[CO ₃ ²⁻]	pH _{NIST}	299	126	104	30	23	20	16	15	12	13
	pH _{PI}	229	28	9	9	28	9	9	9	9	9
Ω _{CALCITA}	pH _T	8,38	2,89	2,31	0,56	0,44	0,39	0,29	0,30	0,22	0,24
	pH _{NIST}	8,98	3,79	3,11	0,91	0,70	0,61	0,48	0,45	0,37	0,39
	pH _{PI}	6,88	0,83	0,26	0,27	0,83	0,26	0,27	0,27	0,26	0,27
DIC	pH _T	2324	2581	2592	2917	3029	3021	3209	3203	3364	3356
	pH _{NIST}	2297	2527	2537	2790	2878	2857	2975	3007	3052	3081
	pH _{PI}	2395	2816	3233	3261	2831	3225	3265	3272	3237	3279

Fonte: dados obtidos durante o presente experimento conforme metodologia descrita.

A AT no pH_T 8,11 (T0) foi maior do que o DIC (2730 μmol/kg e 2324 μmol/kg, respectivamente), onde a AT é representada principalmente pelas concentrações do HCO₃⁻ e CO₃²⁻ (2333 μmol/kg), cenário característico de amostras de água do mar, ver Tabelas 2 e 3. A Tabela 3 mostra que as concentrações de CO₂, HCO₃⁻ e DIC aumentaram com a queda do pH induzida pelo insuflamento de CO₂ ao longo do tempo, com exceção do CO₃²⁻.

O aumento da concentração do CO₂ (Tabela 3), induzido pelo insuflamento do CO₂, afeta fortemente o estado de saturação do carbonato, que variou de 8,38 (T0) a 0,24 (T9). A diminuição do estado de saturação se deve ao aumento do CO₂. O CO₂ reage com a água produzindo prótons, esse efeito é denominado de “Acidificação do Oceano” que consome o CO₃²⁻ (veja as reações 15, 12 e 10, respectivamente).



O consumo de H⁺ e CO₂ pelo CO₃²⁻ (Reações 12 e 10) caracteriza a principal capacidade tampão da água do mar (pH = 8,2). A medida que o CO₃²⁻ decresce na água da mar pelas reações 12 e 13, resulta na diminuição do estado de saturação do carbonato (Equação 10). O Ω tem sido utilizado como indicador da capacidade de calcificação dos organismos.

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{ps}} \quad (\text{Eq. 10})$$

Neste experimento, o estado de saturação da calcita tende a diminuir ao longo do insuflamento, sendo observado o menor valor no T8 (Ω = 0,22) e o maior valor no T0 (Ω = 8,31), ver Tabela 3. Esses valores são influenciados pelo pH_T (6,42 e 8,11, respectivamente), Tabela 1. Fica claro pela reação (12) que o consumo de carbonato pelo H⁺ afeta diretamente a formação de carbonato de cálcio (reação 9 e equação 4).

Finalizando, os alunos – de diferentes formações: biólogo, geólogo, oceanógrafo, geógrafo, geofísico e químico - viram na prática o que foi ministrado em sala de aula, ou seja, puderam vivenciar os conceitos e os efeitos da Acidificação dos Oceanos no sistema carbonato com a prática

no laboratório. Durante a medição do pH ao longo do experimento do sopro, foi possível perceber, de forma clara, o aprendizado dos alunos a respeito dos efeitos resultantes da variação deste parâmetro através de debate o que evidenciou o grau de motivação dos mesmos, gerado ao longo do experimento e do relatório. É importante relatar que os alunos tinham pouco conhecimento do assunto abordado e os conceitos que alguns alunos externavam sobre o tema estavam contorcidos.

Na parte experimental os alunos mostraram mais facilidade para acompanhar as medições, uma vez que tiveram sempre o acompanhamento dos estagiários do laboratório. A maior dificuldade ficou na elaboração dos gráficos e na interpretação dos resultados. Acreditamos que o acesso dos alunos ao Programa DAO facilitará em muito esse aprendizado, uma vez que poderão analisar em tempo real o efeito das variáveis ambientais nos parâmetros do sistema carbonato.

Como Replicar o Experimento?

O presente experimento pode ser replicado pelas instituições de ensino médio e superior, obtendo os mesmos resultados. Para isso é preciso obter alguns materiais e equipamentos citados abaixo.

1- **Medidor de pH e eletrodo de pH:** Podem ser obtidos pelas empresas Alfakit, Analyser, Metrohm, entre outras com representação no Brasil.

2- **Solução padrão para pH:** As soluções do tipo NIST podem ser obtidas pelas empresas Alfakit, Analyser, Metrohm, Fisher, entre outras. A solução padrão Tris (específica para água do mar) pode ser obtida pelo laboratório do Dr. Andrew G. Dickson da Universidade da Califórnia (**email:** adickson@ucsd.edu) ou pelo laboratório de Equilíbrio CO₂/Carbonato do NAB/UFF (**email:** caugusto_99@yahoo.com).

3- **Programa de Determinação da Acidificação dos Oceanos (DAO):** O Programa DAO pode ser adquirido pelo site (www.profcarlosaugusto.com) ou pelo email (caugusto_99@yahoo.com).

4- **Indicador pH (universal indicator):** O indicador de pH pode ser adquirido em qualquer estabelecimento de aquarismo.

5- **Membranas GF/C ou de celulose:** Podem ser obtidas pelas empresas Fisher, Millipore, Sigma, entre outras com representação no Brasil.

6- **Célula termostaticada:** Esse recipiente de vidro encamisado (100 mL), de duas camadas, permite a passagem de água a uma temperatura constante, podendo ser obtido pela empresa LabSolutions ou ser confeccionado.

7- **Banho termostático com circulação externa:** O banho termostático serve para manter a temperatura constante (25 °C) na célula termostaticada. Esse equipamento pode ser obtido pelas empresas Huber, Analítica, Quimis, Polimate, entre outras com representação no Brasil.

Conclusão

O aquecimento global, proveniente da emissão do CO₂, é um processo complexo e atual que merece foco, principalmente das futuras gerações. Com o objetivo de aprofundamento dos conhecimentos do corpo discente, de forma a permitir sua atuação de forma crítica nos estudos de prevenção, o presente trabalho consistiu na criação e aplicação de uma nova abordagem de ensino, na qual os estudantes atuam de forma ativa na execução dos métodos e assim, absorvendo mais efetivamente as informações ensinadas.

O presente trabalho se apresentou encorajador uma vez que o método empregado gerou resultados esperados e facilmente compreensíveis, mesmo com a atuação direta de alunos sem experiência prévia de laboratório. O ensaio mostrou relativa simplicidade em sua execução fazendo do método sugerido no presente estudo uma efetiva forma de ensino dos diversos processos envolvidos na acidificação dos oceanos.

Referências

- Besson, U., De Ambrosis, A., Onorato, P. (2014). Teaching-Learning about the physical basis of greenhouse effect and global warming in high school. *Teaching and Learning Physics Today. Challenges*, 241-246.
- Bonan, G.B. (2008). Forests and climate change: forcing, feedbacks, and the climate benefits of forests. *Science* 320, 1444-1449.
- Broecker, W.S., & Aaron, E.P. (2003). Hydrologic impacts of past shifts of Earth's thermal equator offer insight into those to be produced by fossil fuel CO₂. *Perspective*. 110, 42.
- Buck R. P.; Rondinini S., Covington A. K., Baucke F. G. K., Brett C.M.A., Camões M.F., Milton M.J.T., Mussini T., Naumann R., Pratt K.W., Spitzer P., and Wilson G.S. (2002). Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure and Applied Chemistry* 74, 2169–2200.
- Caldeira, K., & Wickett, M.E. (2005). Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *Journal of Geophysic Research*, 110.
- Ceppi P., Hwang Y.T., Liu X., Frierson D.M.W., and Hartmann D. L. (2003). The relationship between the ITCZ and Southern Hemispheric eddy driven jet. *Journal of Geophysic Research*. 118(11), 5136–5146.
- Deepanjan M., & Gajghate, D.J. (2010). Sectoral CO₂, CH₄, N₂O and SO₂ emissions from fossil fuel consumption in Nagpur City of Central India. *Atmospheric Environment* 45, 4170-4179.
- Dickson, A.G. (1981). 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*. 28, 609-623.
- Dickson A.G. (2010). The carbon dioxide system in seawater: equilibrium chemistry and measurements. *Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting*. (Riebesell U, Fabry V.J, Hansson L, Gattuso J.P, Eds.): 17-40., Luxembourg: Publications Office of the European Union.
- Drever, J.I. (1982). *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Duarte, C. M., & Agusti, S. (1988). The CO₂ balance of unproductive aquatic ecosystems. *Science* 281, 234-236.
- Duarte, C. M. (2006). *Cambio global: Impacto de la actividad humana sobre el sistema Tierra*. CSIC, Madrid.
- Doney, S.C.; Ruckelshaus M.; Duffy J.E.; Barry, J.P.; Chan F.; English, C.A. (2012). Climate change impacts on marine ecosystems. *Annual Review of Marine Science*, 4, 11–37.

Franssen S.U.; Gu, J.; Bergmann, N.; Winters, G.; Klostermeier, U.C.; Rosenstiel, P.; Bornberg-Bauer E.; Reusch T.B.H. (2011). Transcriptomic resilience to global warming in the seagrass *Zostera marina*, a marine foundation species. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 108 (48), 19276-19281.

Hassenkam, T.; Johnsson, A.; Bechgaard, K.; Stipp S.L.S. (2011). Tracking single coccolith dissolution with picrogram resolution and implications for CO₂ sequestration and ocean acidification. *PNAS* 108, 8571-8576.

Hansen, G., & Stone, D. (2016). Assessing the observed impact of anthropogenic climate change. *Nature Climate Change*. 6, 532-537.

Hoegh-Guldberg, O., & Bruno, J.F. (2010). The impact of climate change on the world's marine ecosystems. *Science* 328, 1523-1528.

Hoegh-Guldberg O., Mumby P.J., Hooten A.J., Steneck R.S., Greenfield P., Gomez E., Harvell C.D., Sale P.F., Edwards A.J., Caldeira K., Knowlton N., Eakin C.M., Iglesias-Prieto R., Muthiga N.; Bradbury R.H., Hatziolos A. (2007) M.E. Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science* 318, 1737-1742.

Jiao N.; Herndl G.J.; Hansell D.A.; Benner R.; Kattner G.; Wilhelm S.W.; Kirchman D.L.; Weinbauer M.G.; Luo T.; Chen F. & F. Azam. (2010). Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. *Nature Reviews Microbiology* 8:593-599.

Kump, L.R. (2002). Reducing uncertainty about carbon dioxide as a climate driver. *Nature* 419, 188-190.

Libes, S. M. (1993). *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. New York: John Wiley & Sons. v. 734 p.

Landschützer, P.; Gruber, N.; Bakker, D. & Schuster, U. (2014). Recent variability of the global ocean carbon sink. *Global Biogeochemical Cycles* 28, 927-949.

Liu, Z. -H. & Zhao, J. (2000). Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environmental Geology* 39, 1053-1058.

Marion G.M.; Millero F.J.; Camoes M.F.C.; Spitzer P.; Feistel R. & Chen C.-T.A. (2011). pH of seawater. *Marine Chemistry* v.126 p.89-96.

Marotta H.; Pinho L.; Gudas C.; Bastviken D.; Tranvik L.J. & (2014) A. E. Prast. Greenhouse gas production in low-latitude lake sediments responds strongly to warming. *Nature Climate Change* 4, 467-470.

Marotta H.; Santos R.O. & Prast A.E. (2008). Monitoramento limnológico: um instrumento para a conservação dos recursos hídricos no planejamento e na gestão urbano-ambientais. *Ambiente e Sociedade* 11, 67-79.

McLeod, E., Chmura G.L., Bouillon S., Salm R., Bjork M., Duarte C.M., Lovelock C.E., Schlesinger W.H. (2011). A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂. *Frontiers in Ecology and the Environment* 9, 552-560.

Middelburg, J.J. Chemoautotrophy in the ocean. *Geophysical Research Letters* v.38, 2011.

Millero, F. (2006). *Chemical Oceanography*.3. Edição. Boca Raton: Taylor & Francis.

- Millero, F. (2010). Carbonate constants for estuarine waters: *Marine and Freshwater Research*, v. 61, 139–142.
- Piaget, J. *Epistemología genética*. Petrópolis: Editora Vozes (1971), 110 p. (tradução: Nathanael C. Caixeira).
- Ramos e Silva, C.A.; Liu, X.; Millero, F.J. (2002). Solubility of siderite (FeCO_3) in NaCl solutions. *Journal of Solution Chemistry* 31, 97-108.
- Ramos e Silva, C.A. (2004). *Análises Físico-Químicas de Sistemas Marginais Marinhos*. Rio de Janeiro: *InterCiência*, 118 p.
- Ramos e Silva, C.A.; Smith, B.D.; Rainbow, P. S. (2006). Comparative biomonitors of coastal trace metal contamination in tropical South America (N. Brazil). *Marine Environmental Research* 61, 439-455.
- Ramos e Silva, C.A. (2011). *Oceanografia Química*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 195 p.
- Ramos e Silva, C.A., Davalos, P.B., Miranda, L.B., Calado, L. (2017a). Variability and transport of inorganic carbon dioxide in a tropical estuary. *Journal of Oceanography and Marine Research* 5, 1-11.
- Ramos e Silva, C.A., Sternberg, L.S.L., Davalos, P.B., Souza, F.E.S. (2017b). The impact of organic and intensive farming on the tropical estuary. *Journal of Ocean and Coastal Management* 141, 55-64.
- Ratinen, I.J. (2013). Primary student-teachers' conceptual understanding of the greenhouse effect: a mixed method study. *International Journal of Science Education* 35, 929-955.
- Royer, D.L.; Berner, R.A. & Park, J. (2007). Climate sensitivity constrained by CO_2 concentrations over the past 420 million years. *Nature* 446, 530-532.
- Schlesinger, W.H. & Bernhardt, E.S. (1997). *Biogeochemistry: an analysis of global change*. 3rd edition. 588pp.
- Soetaert, K. & Gregoire, M.L. (2011). Estimating marine biogeochemical rates of the carbonate pH system—A Kalman filter tested. *Ecological Modeling* 222, 1929–1942.
- Stumm W. & Morgan, J.J. (1981). *Introduction to Aquatic Chemistry – An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. 2. Edição. New York: John Wiley & Sons. 780.
- Stumm W. & Morgan, J.J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3 edition. Wiley-Interscience, New York.
- Solomon S., Daniela J.S., Sanforda T.J.; Murphya D.M., Plattner G.-K., Knutti R. & Friedlingstein P. (2010). Persistence of climate changes due to a range of greenhouse gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107, 18354-18359.
- Solomon, S.; Plattner G.K., Knutti R. & Friedlingstein P. (2009). Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 106, 1704-1709.
- Strasdeit, H. (2010). Chemical evolution and early Earth's and Mars' environmental conditions. *Palaeodiversity* 3, 107-116.

- Vitousek, P.M. (1994). Beyond global warming - Ecology and global change. *Ecology* 75, 1861-1876.
- Werneck, V. R. (2006). Sobre o processo de construção do conhecimento: o papel do ensino e da pesquisa. *Ensaio: Avaliação e Políticas Públicas em Educação* 14, 173-196.
- Widener, J. M., & Gliedt, T. J. (2014). Building Interdisciplinarity into Teaching: A Dream Course on Sustainability and Global Environmental Change. *Resilience: A Journal of the Environmental Humanities* 1(3), 29-41.
- Wohlers J., Engel A., Zollner E., Breithaupt P., Jürgens K. (2009). Changes in biogenic carbon flow in response to sea surface warming. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 7067-7072.
- Wolf-Gladrow D.A., Zeebe R.E., Klaas C., Körtzinger A., Dickson A.G. (2007). Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, 106,287-300.
- Zeebe, R.E. & Wolf-Gladrow, D. (2001). *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*, v. 65. 2001.