



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR - LABOMAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS

ANDRÉA DA CONSOLAÇÃO DE OLIVEIRA CARVALHO

**VARIABILIDADE DA FUGACIDADE DO CO₂ (fCO₂) NA INTERFACE
OCEANO-ATMOSFERA NO ATLÂNTICO EQUATORIAL**

FORTALEZA

2015

ANDRÉA DA CONSOLAÇÃO DE OLIVEIRA CARVALHO

VARIABILIDADE DA FUGACIDADE DO CO₂ (fCO₂) NA INTERFACE
OCEANO-ATMOSFERA NO ATLÂNTICO EQUATORIAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de Concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Orientador(a): Dr^a. Nathalie Lefèvre
Coorientador(a): Prof^a. Dr^a. Rozane Valente Marins

FORTALEZA

2015

ANDRÉA DA CONSOLAÇÃO DE OLIVEIRA CARVALHO

VARIABILIDADE DA FUGACIDADE DO CO₂ (fCO₂) NA INTERFACE
OCEANO-ATMOSFERA NO ATLÂNTICO EQUATORIAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Aprovada em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Nathalie Lefèvre (Orientadora)
Intitut de Recherche pour le développement (IRD)

Prof^a. Dr^a. Rozane Valente Marins (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Josefina Arraut (Membro Externo)

Dr. Francisco de Assis Tavares Ferreira da Silva
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Prof. Dr. Jailson B. de Andrade (1º suplente)

A Deus.

Aos meus pais, Tarcísio e Júlia.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria sido possível sem a colaboração, apoio e incentivo de muitos que contribuíram para a minha formação e crescimento pessoal e profissional.

Agradeço especialmente às tripulações de pesquisadores e cientistas que embarcaram a bordo do Corenav III e do NHo.Cruzeiro do Sul (H-38), campanhas que geraram os dados utilizados neste trabalho. À todos os envolvidos desde o momento da organização em terra e planejamento dessas duas campanhas e à todos os que contribuíram para que todo o esforço valesse a pena, o meu mais sincero muito obrigada!

Ao Dr. Francisco de Assis Tavares da Silva e ao Dr. Antônio Marcílio P. de Lucena que orientaram os bolsistas da Rede Clima: Yugo Dias Galvão e Bruno Henrique M. Arlindo na construção do equipamento brasileiro de medição de CO₂.

À Pesquisadora do IRD, Dra. Nathalie Lefèvre, pelo treinamento no equipamento do CO₂ e pela orientação deste trabalho.

À Professora Dra. Rozane Valente Marins, coorientadora deste trabalho, por todo o suporte, pelos ensinamentos desde a graduação, apoio, incentivo e oportunidades que tem me concedido ao longo desses anos de convivência no Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC – LABOMAR).

Ao Prof. Luiz Drude de Lacerda, que acompanhou todo o trabalho em campo, embarcando em todas as campanhas e que sempre colaborou com a minha formação, dando oportunidades e incentivando os projetos.

A todos os professores do Curso de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais pelo conhecimento transmitido.

Aos amigos do LBC, aos IC's: Ingra, Victor Cordeiro, Pedro, Samara, Rafael, Victor Arrais, Karla, Isadora e Bia, por toda a ajuda e colaboração. À querida Isabelle Caracas, por todo o apoio, carinho e amizade, às "Carbonetes" Roseline Torres e Mariany Cavalcante, por toda a contribuição, trabalho em equipe nas análises de carbono e durante os embarques, companheirismo e amizade ao longo desses anos, às queridas Isabel, Janaina e Karen pela ajuda nas análises, incentivo, amizade e carinho, ao Dr. Edvar Aguiar, ao Msc. Moisés Bezerra e à Dra. Josefina Arraut pela colaboração com a interpretação e tratamento

estatístico dos dados além de todo o apoio, incentivo e amizade. A todos os que formam essa grande família de pesquisadores, meu respeito e minha gratidão. Um agradecimento especial aos amigos: Yugo Galvão e Bruno Arlindo pelo trabalho e esforço na construção do equipamento do CO₂ e pela participação nos embarques e por toda a colaboração, esse trabalho não teria sido possível sem a participação, dedicação e empenho de vocês.

Ao Dr. Francisco José da Silva Dias, sempre solícito, pelo auxílio na organização e participação nas campanhas e com a programação em Matlab.

Ao Service Nacional d'analyse de paramètres océaniques du CO₂ (SNAPOCO₂), laboratório do L'OCEAN pela parceria e cooperação com as análises de carbono inorgânico e alcalinidade total.

Agradeço imensamente àqueles que são minha base e minha fortaleza, meus pais, Tarcísio e Julia, agradeço pelo amor incondicional e por sempre me apoiarem e acreditarem nos meus sonhos e não medirem esforços para me ajudar a os tornarem realidade. As minhas queridas irmãs, Tatiana, Juliana e Renata, aos meus cunhados, Francisco, Gustavo e Marcelo e aos meus lindos sobrinhos Cecília e Vítor, pelos momentos agradáveis em família e por estarem sempre ao meu lado, amo vocês. Aos meus amigos de toda a vida Bel, Jorge, Talita, Átila, Raquel, Marcelo, Sarinha, Alan, Thércia, Jordano, Wally, Flávio, Neto, Thaís e Felipe pela amizade sincera e desinteressada e pelo apoio em todos os momentos. À minha madrinha e segunda mãe Tia Gracinha, obrigada pelos conselhos e palavras de sabedoria.

Aos meus queridos amigos Oceanógrafos: Cecília, Liana (por me salvar sempre que o "help" do matlab não ajudava em nada), Jailton, Pedro Paulo, Rayza, Clarissa, Bruno Catunda, Lucas, José Filho, Ítalo Gois, Pedry e Bruno Moreira.

Por fim, o mais importante agradecimento de todos: A Deus, entrego, confio, aceito e agradeço. Sei que Ele nunca me abandonou em nenhum momento, Ele me fez forte, saudável e me faz feliz todos os dias!

E a muitos que não citei aqui mas que de alguma forma me ajudaram, muito obrigada! Esse resultado é de todos nós!

Este projeto foi desenvolvido com financiamento do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Transferência de Materiais Continente-Oceano (INCT TMCOcean), bolsa de estudos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do projeto CNPq Processo n° 490619/2010-0.

“Even the upper end of the river believes in the ocean” (William Stafford).

RESUMO

A variabilidade da fugacidade do CO₂ (fCO₂) foi avaliada espaço-temporalmente através de medições contínuas da fugacidade do CO₂ realizadas em áreas costeiras adjacentes à plataforma semiárida brasileira durante duas campanhas oceanográficas, a primeira, Corenav III (aproximadamente 38,5°O-35,5°O), realizada em outubro de 2012 e, a segunda, Cruzeiro do Sul (aproximadamente 43°O-37°O), realizada em setembro de 2014 e, ainda, em oceano aberto (7°S-1°S) durante várias viagens de navios mercantes entre os anos de 2008 e 2012. Além da fugacidade do CO₂, foram obtidos dados da temperatura e salinidade da superfície do mar para os navios mercantes. Para as campanhas oceanográficas, foram coletados dados de oxigênio dissolvido, alcalinidade total, carbono inorgânico total, clorofila a, nutrientes, temperatura e salinidade da superfície do mar. A variabilidade sazonal e interanual na região Equatorial foi avaliada de 1°S-7°S para o período de 2008 a 2012 e, os fatores termodinâmicos exerceram grande controle da variabilidade da fCO₂ nessa região. Os dados obtidos nas campanhas oceanográficas costeiras apresentaram também forte controle dos fatores físicos e químicos em detrimento dos biológicos, uma vez que as análises de nutrientes e clorofila a confirmaram as imagens de satélites para a região em estudo, que apontam elevada oligotrofia. Provavelmente, a atividade biológica exerce pouco ou nenhum controle na variabilidade da fCO₂ nesta parte do Atlântico Equatorial. A região costeira apresentou maior variabilidade espacial da fCO₂ que o oceano aberto. Porém há uma grande variabilidade temporal ocorrendo no oceano aberto. A fCO₂ parece ser mais controlada pelas variações de salinidade no oceano aberto e pelas variações de temperatura na região costeira. Este trabalho apresentou os primeiros resultados para fCO₂ em regiões costeiras da plataforma continental do Ceará, a partir de esforços para a construção, no Brasil, de um equipamento de medição contínua de CO₂ na interface oceano-atmosfera e na organização de embarques oceanográficos, a fim de entender melhor a variabilidade da fCO₂ nessa região e, enfim, conseguir entender a relação desta variável com os parâmetros que a controlam.

Palavras-chave: Pressão parcial do CO₂ na superfície do oceano. Fluxo de CO₂ ar-mar. Ciclo do carbono.

ABSTRACT

The variability of the fugacity of CO₂ (fCO₂) was examined spatially and temporally by underway measurements in the continental shelf and in the open ocean. Two oceanographic cruises, Corenav III (approximately 38,5°O-35,5°O), carried out in October 2012 and, Cruzeiro do Sul (approximately 43°O-37°O), carried out in September 2014 and, in the open ocean (7°S-1°S) during several voyages of ships of opportunity from 2008 to 2012. Besides the fugacity of CO₂, sea surface temperature and salinity data were collected for the merchant ships. For the oceanographic cruises, surface data were collected for the following parameters: dissolved oxygen, total alkalinity, total inorganic carbon, chlorophyll a, nutrients, temperature and salinity. The seasonal and interannual variability in the equatorial region was evaluated (1°S-7°S) for 2008 to 2012. The thermodynamic factors exerted major control in the fCO₂ variability in this area. The data collected during the coastal oceanographic cruises also showed a strong control of the physical and chemical parameters instead of the biological factors, since the nutrients and chlorophyll a analysis confirmed the satellite data which show a high oligotrophic condition in the study area. Probably, the biological activities have very little impact in the fCO₂ variability in this part of the Equatorial Atlantic. The coastal region showed more spatial variability than the open ocean, whereas there is a great temporal variability occurring in the open ocean. The fCO₂ seems to be more controlled by the salinity variations in the open ocean and by the temperature variations in the coastal region. This study presented the first results for fCO₂ for the continental shelf off Ceará, with the efforts to build, in Brazil, an equipment for underway CO₂ measurements in the air-sea interface and with the organization of oceanographic cruises in order to better understand the fCO₂ variability in this region and finally get to develop a relation between the fCO₂ and its controlling factors.

Keywords: Surface ocean partial pressure of CO₂. Air-sea CO₂ exchange. Carbon cycle.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Diagrama simplificado do ciclo do carbono global. Os estoques em azul estão em petagramas (1 Petagrama de carbono = Pg C = 1015 g de carbono) e os fluxos em vermelho em petagramas por ano (Pg.ano ⁻¹).	15
Figura 2-Distribuição não homogênea do CO ₂ antropogênico nos oceanos em (mol.m ⁻²). Com estoques elevados associados à formação de águas profundas no Atlântico Norte.....	18
Figura 3- Transporte de massas d'água densas frias e ricas em CO ₂ dos polos para o Equador.....	19
Figura 4- Climatologia 2010-2014 da concentração de clorofila a nos oceanos.	20
Figura 5 - Processos na coluna d'água que caracterizam a chamada bomba biológica influenciando a entrada e saída de CO ₂ atmosférico para o oceano e seu armazenamento a longo prazo nos sedimentos.....	22
Figura 6- Atlântico Equatorial (20°N-20°S).....	28
Figura 7 – Variação do posicionamento da ZCIT em Janeiro 2008 (a) quando a ZCIT encontra-se mais ao Sul e em Julho de 2008 (b) quando ela migra para o Norte, frequentemente.....	29
Figura 8-Rio Jaguaribe	31
Figura 9-Rio Parnaíba	32
Figura 10-Baía de São Marcos.....	33
Figura 11-Distribuição das correntes superficiais na região equatorial 20°N-20°S.....	34
Figura 12-Mapa das estações de amostragem da campanha Corenav III de Outubro de 2012 com 12 transectos ao largo da PCCE.....	36
Figura 13-Fotografia do sistema francês (IRD LOCEAN) de medição contínua de CO ₂ a bordo do Corenav III em outubro de 2012.	37
Figura 14- Mapa de pontos da malha amostral da Campanha de Setembro de 2014 a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul. Em vermelho os pontos de coleta que coincidiram com a rota do Corenav III.	38
Figura 15-Foto do sistema de medição de CO ₂ brasileiro a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul.....	39
Figura 16-Rota dos Navios MS Monte Olivia e MS Rio Blanco. Apenas os dados de fugacidade da água do mar (fCO ₂), temperatura da superfície do mar (TSM) e salinidade da superfície do mar entre 1°S a 7°S foram usados nesse estudo.....	40
Figura 17-Esquema de parte do Sistema de medição de CO ₂ francês utilizado no cruzeiro Corenav III, com o equilibrador, válvulas, analisador infravermelho (NDIR), conjunto de gases, condensador, perclorato de magnésio, etc.....	43
Figura 18-Rotas de parcela 1°S-7°S das campanhas dos Navios Mercantes e dos cruzeiros Corenav e Cruzeiro do Sul.	49
Figura 19-Anomalia de TSM em ABRIL 2009.	58
Figura 20-Fugacidade do CO ₂ no primeiro semestre de 2010 obtida pelos navios mercantes.	61
Figura 21-Fugacidade do CO ₂ no segundo semestre de 2010, com registros em oceano aberto pelos navios mercantes e próximos à costa pelo navios mercantes e pelo cruzeiro Corenav III.	63
Figura 22-TSM nas campanhas do segundo semestre de 2010.....	64

Figura 23-SSM nas campanhas do segundo semestre de 2010.....	65
Figura 24-Distribuição horizontal da pCO ₂ durante a campanha Corenav III.....	68
Figura 25-a. Imagens do satélite MODIS para concentração de clorofila (mg.m-3) no período de Outubro de 2012 na região da campanha Corenav III b. Gráfico das médias mensais de Clorofila na região da campanha Corenav III para o ano de 2012.	69
Figura 26-Distribuição da clorofila-a utilizando dados obtidos através das análises das amostras coletadas durante o cruzeiro Corenav III de outubro de 2012.	70
Figura 27-Distribuição horizontal da SSM durante a campanha Corenav III de Outubro de 2012.	71
Figura 28-Distribuição horizontal da TSM na campanha Corenav III.	72
Figura 29-A distribuição horizontal dos valores obtidos para CO ₂ T.....	73
Figura 30-Distribuição horizontal da Alcalinidade Total na campanha Corenav III.	74
Figura 31- Distribuição da fCO ₂ ao longo do percurso realizado durante a campanha oceanográfica a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul em setembro de 2014.....	79
Figura 32-Distribuição da temperatura da superfície do mar (TSM) medida pelo termossalinômetro ao longo da rota percorrida pelo NHo. Cruzeiro do Sul em setembro de 2014.	80
Figura 33-Distribuição da salinidade da superfície do mar (SSM) medida pelo termossalinômetro, ao longo da rota percorrida pelo NHo. Cruzeiro do Sul em setembro de 2014.	81
Gráfico 1- Médias mensais de CO ₂ atmosférico no observatório de Mauna Loa, Havaí, alcançam níveis acima de 400ppm.	17
Gráfico 2-Média mensal e desvios padrão dos valores de precipitação entre 1961 e 2008.....	30
Gráfico 3-Volume de dados coletados através de campanhas realizadas por Navios Mercantes entre 2008-2012 ao longo do transecto 1°S-7°S.....	50
Gráfico 4-Gráfico das médias mensais da TSM ao longo dos anos de 2008-2012.	52
Gráfico 5-Gráfico do comportamento das medias mensais entre 2008-2012.	53
Gráfico 6-Salinidade da superfície do mar durante os cruzeiros 1°S-7°S de fevereiro a abril de 2009.....	54
Gráfico 7-Gráfico das médias mensais de fCO ₂ entre 2008-2012.....	56
Gráfico 8-Análise de Agrupamento das variáveis fCO ₂ , TSM e SSM nos anos de (a) 2008 (b) 2009.....	57
Gráfico 9-Análise de Agrupamento das variáveis fCO ₂ , TSM e SSM em 2010.	59
Gráfico 10-Variabilidade Interanual e sazonal da fCO ₂ . Agrupamento das médias mensais das variáveis ao longo dos meses amostrados par os anos de 2008-2012. ...	60
Gráfico 11- Fugacidade do CO ₂ na água do mar e na atmosfera durante o período do cruzeiro Corenav III, ocorrido em Outubro de 2012.....	66
Gráfico 12 - Comparação dos valores de pCO ₂ obtidos pelas medidas contínuas realizadas pelo equipamento francês e pelo cálculo realizado com resultados das análises de CO ₂ T e AT.	74
Gráfico 13 -Comparação das medidas de OD medidas pelo método de Winkler e obtidas pelo sensor do CTD.	75

Gráfico 14- Agrupamento de todos as variáveis medidas pela campanha Corenav III: fco2, clorofila a, oxigênio dissolvido, temperatura da superfície do mar, carbono inorgânico total, alcalinidade total e salinidade da superfície do mar.....	78
Gráfico 15-Fugacidade do CO ₂ na água do mar e na atmosfera ao longo da campanha oceanográfica a bordo do NHO. Cruzeiro do Sul em setembro de 2014.....	79
Gráfico 16- Comparação dos valores de oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹) obtidos pelo método de Winkler adaptado e pela sonda CTD.	82
Gráfico 17 - Comparação dos valores de pCO ₂ (µatm) obtidos pelo equipamento e calculados pelo programa CO2sys a partir dos dados de AT e CO ₂ T.....	82
Gráfico 18-Agrupamento das variáveis medidas pela campanha Cruzeiro do Sul: AT, Clorofila a, SSM, fCO ₂ , CO ₂ T, TSM e OD.	85
Gráfico 19-Fluxos de CO ₂ das campanhas Corenav III (equipamento francês) e Cruzeiro do Sul (equipamento brasileiro).	87

SUMÁRIO

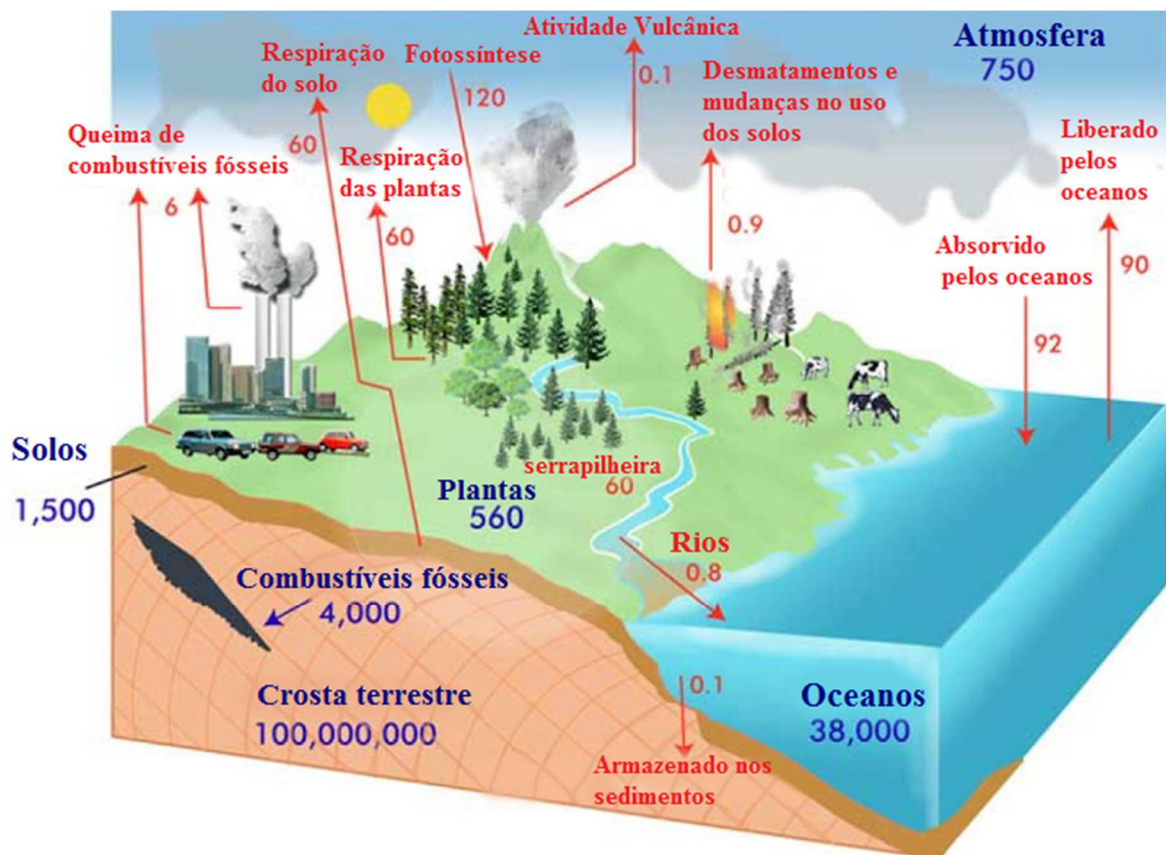
1	INTRODUÇÃO.....	15
1.2	O Comportamento do CO ₂ nos oceanos.....	21
1.3	Parâmetros do Sistema CO ₂ na água do mar.....	23
1.4	Fatores que influenciam a variabilidade da fCO ₂	24
1.5	Medição de CO ₂ na interface oceano-atmosfera.....	25
2	OBJETIVOS	27
2.3	Objetivo Geral.....	27
2.4	Objetivos específicos.....	27
3	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	28
3.3	Localização e Morfologia	28
3.2	Padrão de Ventos e Zona de Convergência Intertropical (ZCIT)	29
3.3	Regime Pluviométrico	30
3.4	Aspectos hidrológicos e costeiros	31
3.5	Correntes Superficiais	33
4	MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1	Campanhas Oceanográficas.....	35
4.1.1	<i>Campanha Corenav III</i>	35
4.1.2	<i>Campanha NHO. Cruzeiro do Sul (H-38)</i>	37
4.2	Navios Mercantes (MS)	39
4.3	Descrição do sistema de medição de CO ₂ utilizado a bordo	42
4.4	Cálculos da Fugacidade do CO ₂ e do Fluxo do CO ₂	44
4.4.1	<i>Cálculo da fugacidade</i>	44
4.4.2	Dados de Ventos	45
4.5	Cálculo do fluxo CO ₂ ar-mar	45
4.6	Análises de Carbono Inorgânico Total (CO ₂ T) e Alcalinidade Total (AT).....	46
4.7	Clorofila-a.....	46
4.9	Temperatura e Salinidade	48
4.10	Tratamento dos Dados.....	49
4.10.1	<i>Navios Mercantes</i>	49
4.10.2	<i>Dados Costeiros</i>	51
4.10.3	<i>Desenvolvimento de algoritmo regional</i>	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Temperatura e salinidade da superfície do mar e fugacidade do CO ₂ para as campanhas dos Navios Mercantes 1°S-7°N no período de 2008-2012.....	52
5.1.2	<i>Avaliação estatística da variabilidade interanual e sazonal da fugacidade do CO₂, temperatura e salinidade da superfície do mar dos navios mercantes 1°S-7°N no período de 2008-2012.</i>	56

5.2 Avaliação comparativa da variabilidade da $f\text{CO}_2$ na região costeira e oceânica em 2010.	60
5.3 Distribuição da Fugacidade do CO_2 , temperatura, salinidade, CID e AT na Campanha Corenav III.	66
5.3.1 Fatores biológicos e físicos e suas influências na variabilidade da $f\text{CO}_2$	69
5.3.2 Agrupamento das variáveis Corenav III	77
5.4 Fugacidade do CO_2 , temperatura e salinidade da superfície do mar durante a campanha oceanográfica a bordo do NHO. Cruzeiro do Sul.	78
5.4.1 Clorofila, Oxigênio Dissolvido, Nutrientes, CO_2T e AT para a campanha Cruzeiro do Sul.	81
5.4.2 Agrupamento das variáveis analisadas durante a campanha Cruzeiro do Sul.	85
5.5 Estimativa do Fluxo de CO_2 ar-mar na região costeira Equatorial	85
5.5.1 Campanha Corenav III	86
5.5.2 Campanha Cruzeiro do Sul	86
5.6 Desenvolvimento de algoritmo regional para $f\text{CO}_2$	87
6 CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

Os oceanos interagem com a atmosfera podendo atuar como fonte ou sumidouro dos gases atmosféricos. Dentre esses gases temos o dióxido de carbono, o metano, o vapor d'água e outros gases que contribuem para o aquecimento da atmosfera através do efeito estufa. O CO₂ tem sido bastante estudado devido ao aumento de suas emissões para a atmosfera desde o início do período industrial por diversas atividades antropogênicas (e.g. queima de combustíveis fósseis, fabricação de cimento, usos do solo e outras atividades industriais) causando diversas alterações na sua transferência entre os diversos compartimentos da biosfera (LE QUÉRÉ *et al.*, 2009; CANADELL *et al.*, 2007; SABINE *et al.*, 2004) (FIGURA 1).

Figura 1- Diagrama simplificado do ciclo do carbono global. Os estoques em azul estão em petagramas (1 Petagrama de carbono = Pg C = 10¹⁵ g de carbono) e os fluxos em vermelho em petagramas por ano (Pg.ano⁻¹).



Fonte: Adaptado de: An introduction to the global carbon cycle. Disponível em:

<http://globecarboncycle.unh.edu/CarbonCycleBackground.pdf> (Acesso em: 3/12/2014).

1.1 CO₂ antropogênico e os compartimentos da biosfera

Dentre os três reservatórios: atmosfera, crosta terrestre e oceanos, o compartimento atmosférico é o que contém menos CO₂ (~750 Pg C), sendo os maiores estoques de CO₂ encontrados nos oceanos e na crosta terrestre. Os processos de transferência do CO₂ entre os reservatórios ocorrem em diferentes escalas. Dentre os processos de curto prazo temos a fotossíntese e a respiração, já os processos de longo prazo estão associados aos fenômenos intempéricos, tectonismos, construção de assoalho oceânico, formação de cordilheiras etc.

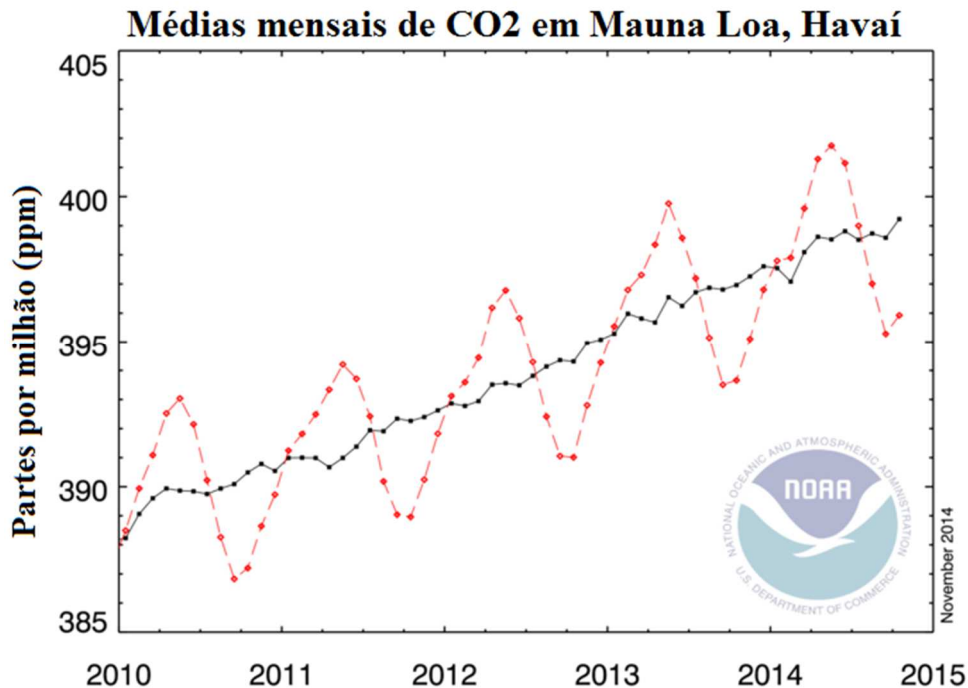
O fluxo de CO₂ entre o oceano e a atmosfera é controlado principalmente pela diferença entre as fugacidades do CO₂ (fCO₂) entre esses compartimentos. Nos tempos pré-industriais, as médias das fCO₂ do oceano e da atmosfera eram bem próximas. A injeção de CO₂ antropogênico na atmosfera, com o aumento das atividades industriais, chegou a níveis muito elevados comparados aos níveis naturais, causando perturbações nesse fluxo.

Com o objetivo de acompanhar essas mudanças, as concentrações do CO₂ atmosférico são monitoradas desde 1958 pelo Programa de CO₂ do Scripps Institution of Oceanography, no Observatório de Mauna Loa, no Havaí, configurando o mais longo registro de alta precisão do CO₂ atmosférico. A média mensal de CO₂ atmosférico foi de 395,93 ppm em Outubro de 2014. Apesar das emissões de origem antrópica terem aumentado linearmente com o tempo, a variação interanual observada dos níveis de CO₂ na atmosfera não é linear (ZENG *et al.*, 2005). Existe uma variação sazonal na concentração do CO₂, onde as menores concentrações ocorrem no verão devido à maior absorção do gás pela atividade biológica de plantas e algas durante a fotossíntese e no inverno, com a diminuição dessa atividade, há decréscimo da remoção do CO₂ (LIBES, 2009). Em maio de 2013, a NOAA e o Scripps relataram médias diárias que alcançaram temporariamente 400 ppm (GRÁFICO 1).

A média global de CO₂ antes da revolução industrial era cerca de 280 ppm. Durante os últimos 800 mil anos, o CO₂ oscilou entre cerca de 180 ppm durante as eras glaciais e 280 ppm durante os períodos interglaciais quentes. A taxa de crescimento de hoje é mais de 100 vezes mais rápida do que o aumento que ocorreu quando a última era glacial terminou. A taxa de crescimento acelerou desde que as

medições começaram, a partir de cerca de 0,7 ppm por ano em 1950 para 2,1 ppm por ano, durante os últimos 10 anos.

Gráfico 1- Médias mensais de CO₂ atmosférico no observatório de Mauna Loa, Havaí, alcançam níveis acima de 400ppm.



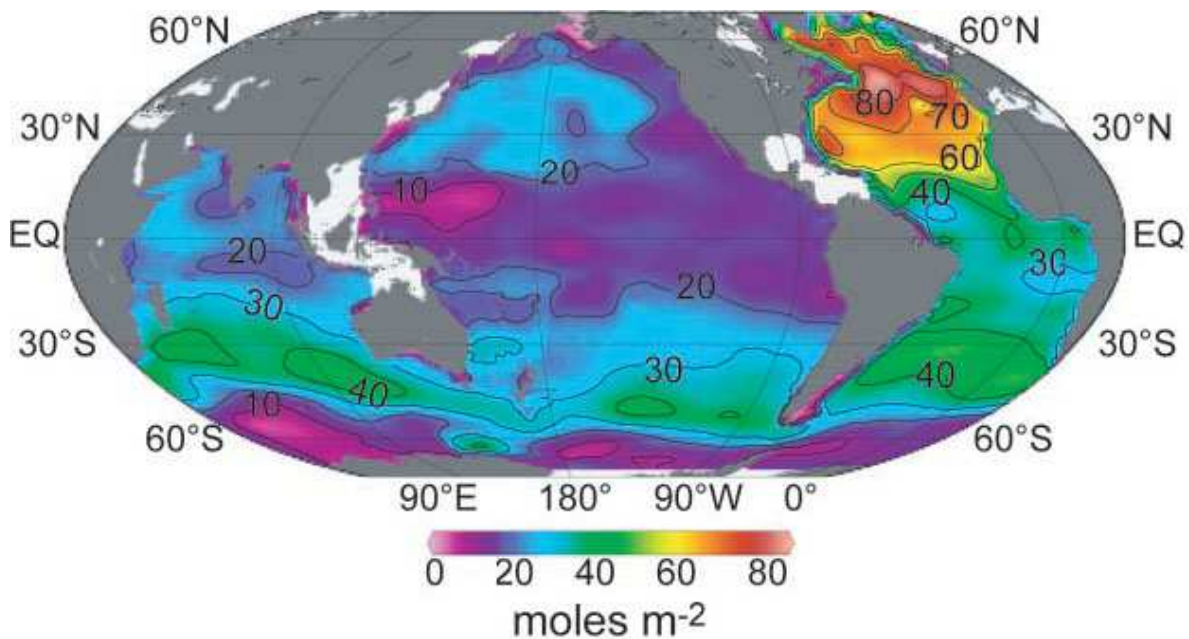
Fonte: Scripps Institution of Oceanography e NOAA.

Esse aumento das taxas de crescimento do CO₂ atmosféricos tem sido relacionado ao aumento na intensidade e frequência de uma série de eventos como: secas, inundações, furacões, incêndios florestais, aumento do nível do mar, entre outros (FARIS, 2009). Os oceanos estão intimamente relacionados a essas alterações, pois possuem um importante papel na regulação do clima da Terra. Eles são capazes de absorver o CO₂ em excesso da atmosfera equivalente a aproximadamente 25-30% do total de emissão de CO₂ por atividades antrópicas (CANADELL *et al.*, 2007).

É estimado que o oceano global é capaz de retirar CO₂ à taxa de $-2,0 \pm 1,0$ Pg.C ano⁻¹, enquanto que nos oceanos pré-revolução industrial era capaz de fornecer $0,4 \pm 0,2$ Pg.C ano⁻¹ (TAKAHASHI *et al.*, 2009). A absorção de CO₂ pelos oceanos, no entanto, não se dá de forma homogênea (FIGURA 2). De acordo com a climatologia de Takahashi *et al.* (2009), existem regiões que são capazes de absorver mais CO₂ que outras. As regiões oceânicas equatoriais funcionam como fontes de CO₂ para a

atmosfera e, as regiões oceânicas de médias e altas latitudes tendem a absorver o CO_2 da atmosfera. Mas, de maneira geral, o oceano absorve CO_2 (SABINE *et al.*, 2004; TAKAHASHI *et al.*, 2002).

Figura 2-Distribuição não homogênea do CO_2 antropogênico nos oceanos em (mol.m^{-2}). Com estoques elevados associados à formação de águas profundas no Atlântico Norte.



Fonte Sabine *et al.*, (2004)

Podemos observar (FIGURA 3) que as maiores concentrações são encontradas no Atlântico Norte, que apesar de representar apenas 15% da área do oceano global, armazena 23% do CO_2 antropogênico oceânico. Já o Oceano Antártico, ao sul de 50°S , armazena 9% do estoque global e, mais de 40% do estoque mundial é encontrado na região entre 50°S e 14°S . Assim, aproximadamente 60% do estoque de CO_2 antropogênico oceânico total é armazenado nos oceanos do hemisfério sul, tendo em vista a maior área oceânica deste hemisfério (SABINE *et al.*, 2004).

De acordo com a relação entre a pressão parcial do CO_2 na atmosfera, a superfície oceânica pode ser considerada supersaturada, quando funciona como fonte de CO_2 para a atmosfera (e.g. regiões de ressurgência ricas em CO_2 nas altas latitudes) ou, subsaturada quando funciona como sumidouro, absorvendo CO_2 da atmosfera (e.g. regiões equatoriais oligotróficas). Deste desequilíbrio, surgem os fluxos líquidos de CO_2 (FCO_2) na interface ar-mar. A pressão parcial do CO_2 sobre a

superfície oceânica varia geográfica e sazonalmente, com valores considerados baixos como $150\mu\text{atm}$ até valores considerados mais elevados, por exemplo $550\mu\text{atm}$.

Nas altas latitudes, como no oceano subpolar do Atlântico Norte, a intensa atividade biológica e o desequilíbrio gasoso, ocasionado pela vinda de correntes oceânicas da região equatorial, transportando águas mais quentes e pobres em CO_2 em direção aos polos e, intensificando a absorção do gás pelo oceano, o aumento da retirada de CO_2 da atmosfera ocorre pelo aumento da solubilidade do gás, que é incrementada pelo resfriamento da água, e pela ação dos ventos sobre estas águas relativamente mais pobres em CO_2 , que aumentam a diferença gasosa entre a superfície do oceano e atmosfera (FIGURA 3).

Figura 3- Transporte de massas d'água densas frias e ricas em CO_2 dos polos para o Equador.

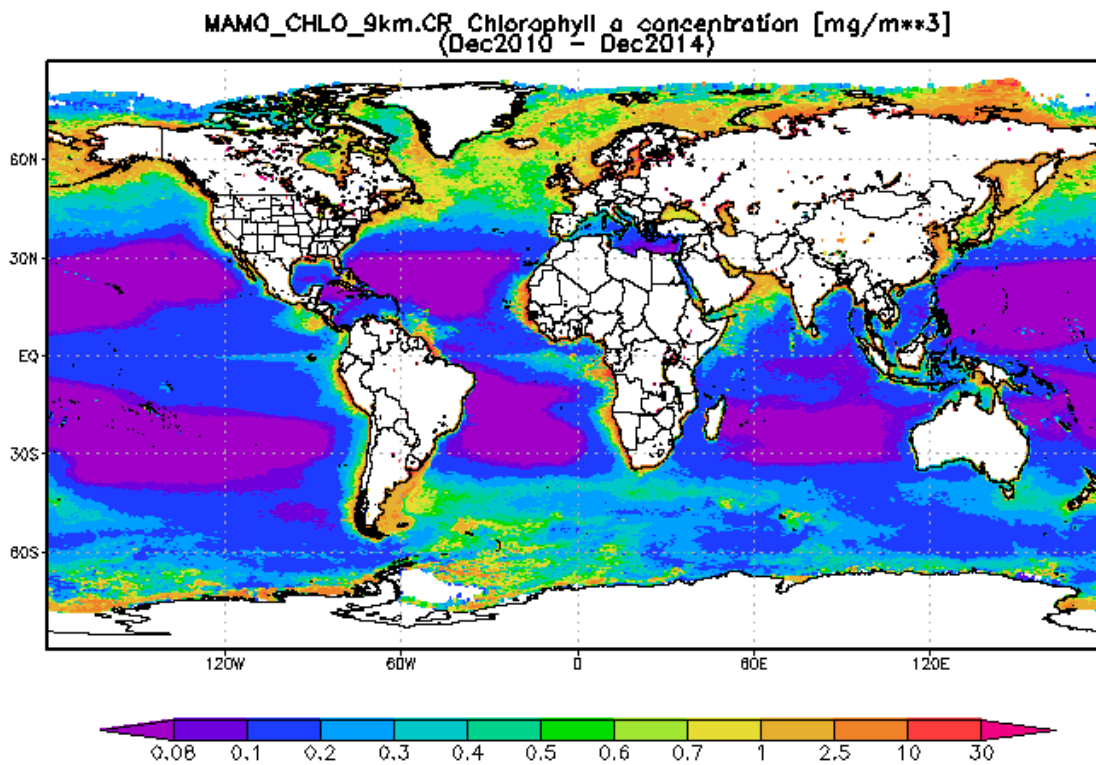


Fonte: Disponível em: <http://blogdasmoleculas-tatiana.blogspot.com.br/> (Acesso em: 21/1/15)

O aumento da salinidade inibe o processo de absorção do CO_2 atmosférico pelos oceanos, pois a solubilidade do gás na água é diminuída com o incremento da salinidade. Como a salinidade nessas regiões tem pouca variabilidade $\sim 35,5\%$ seu efeito não tem demonstrado muita influência nesse processo, sendo as ações combinadas do vento e da temperatura da superfície do mar os efeitos mais importantes para a retirada de CO_2 atmosférico pelo oceano. A atividade biológica é responsável pela retirada do restante do CO_2 da atmosfera (LIBES, 2009).

No entanto, existem regiões bastante oligotróficas, com baixa atividade biológica, exceto em áreas de ressurgência, onde os nutrientes afloram e a produção de clorofila aumenta, e nesses casos de oligotrofia, a atividade biológica exerce pouca influência na retirada do CO₂ atmosférico (FIGURA 4).

Figura 4- Climatologia 2010-2014 da concentração de clorofila a nos oceanos.



Fonte: Giovanni NASA

Apesar da absorção de carbono pelos oceanos diminuir a concentração do CO₂ atmosférico, reduzindo a magnitude da forçante humana nas mudanças climáticas (FUNG *et al.*, 2005), ela também causa a diminuição do pH da superfície da água do mar e aumenta o potencial de acidificação dos oceanos, fragilizando os ecossistemas marinhos e causando diversos desequilíbrios aos seus ecossistemas (FEELY *et al.*, 2004; ORR *et al.*, 2005; DONEY *et al.*, 2009).

Estudos recentes indicam uma diminuição da eficiência do Oceano Antártico em absorver CO₂ atmosférico nas últimas décadas devido a desequilíbrios resultados de atividades humanas (LE QUÉRÉ *et al.*, 2007; LOVENDUSKI *et al.*, 2008; LOVENDUSKI *et al.*, 2009).

O estudo do comportamento de áreas, nos oceanos, atuando como fontes ou sumidouros de carbono atmosférico é, portanto, bastante relevante no âmbito dos

estudos oceanográficos e climáticos, principalmente, em cenário de ações antrópicas que afetam a qualidade e intensidade das descargas continentais para a costa sob efeitos das mudanças climáticas.

1.2 O Comportamento do CO₂ nos oceanos

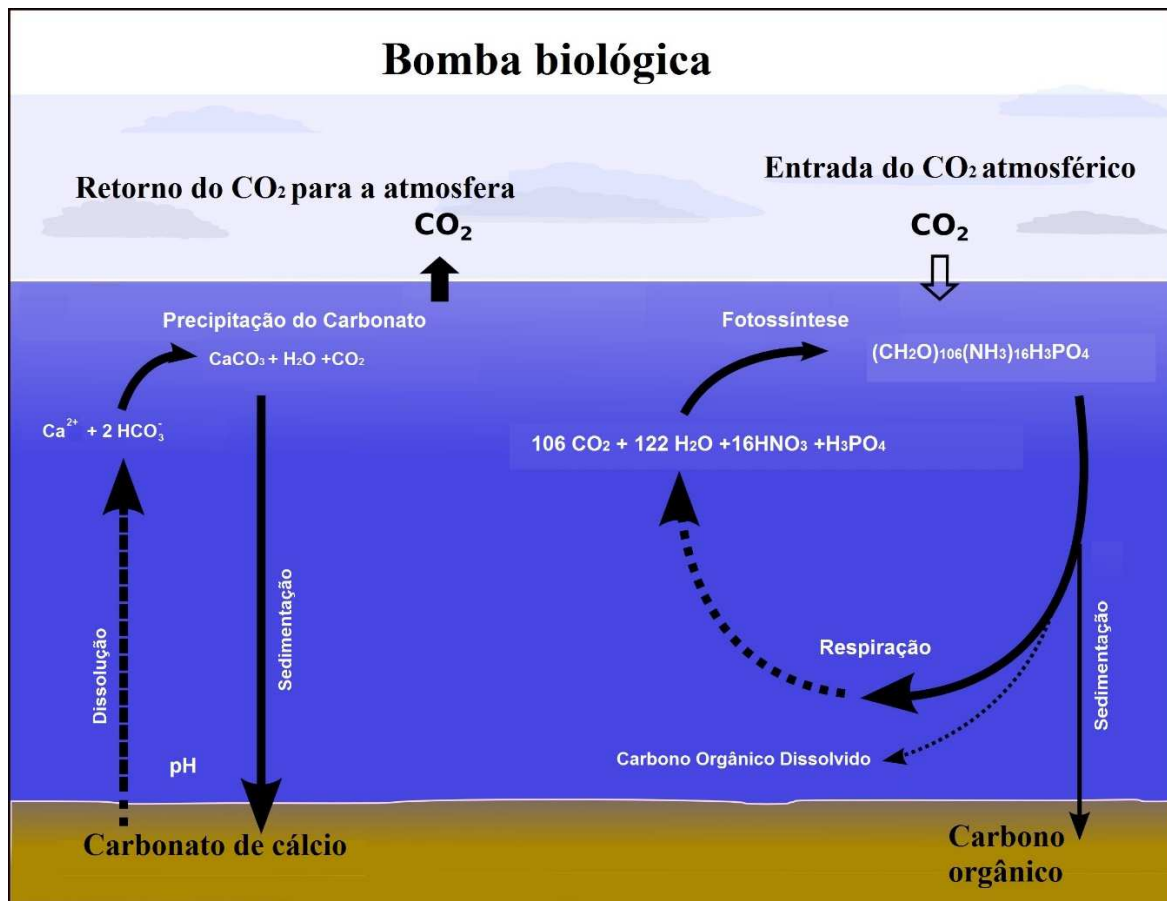
Nos oceanos, o carbono gasoso da atmosfera entra na forma de CO₂ dissolvido e reage com a água para formar o ácido carbônico (H₂CO₃), que é instável e rapidamente se dissocia liberando um próton (H⁺) e o íon bicarbonato (HCO₃⁻). Este, por sua vez, se dissocia liberando mais um próton (H⁺) e o íon carbonato (CO₃²⁻). O carbonato reage com os íons cálcio (Ca²⁺) para a formação do carbonato de cálcio (CaCO₃), componente estrutural de diversos organismos aquáticos (EQUAÇÕES 1-4).



O fluxo líquido de CO₂ na interface oceano-atmosfera, a solubilidade dos gases na água do mar e as trocas biológicas são os três grandes injetores de carbono no oceano (LIBES, 2009). A solubilidade do CO₂ está fortemente relacionada à temperatura e à salinidade da água do mar. Nas temperaturas mais baixas das águas dos polos a solubilidade do CO₂ é maior que nas temperaturas mais elevadas das águas do Equador. Nos polos, a água mais fria e de maior densidade afunda passando do limite da termoclina, injetando CO₂ nas camadas mais profundas. Essa transferência de carbono dependente dos processos físico-químicos relacionados à solubilidade do gás na água e à circulação oceânica é conhecida como bomba física ou bomba de solubilidade (VOLK; HOFFERT, 1985). A força da bomba de solubilidade, é medida pelo gradiente da temperatura entre a superfície e o fundo oceânico.

O outro mecanismo de transferência é conhecido como bomba biológica e se dá pela deposição de partes biogênicas no oceano (e.g. restos de carbono inorgânico e orgânico particulado na coluna d'água) (FIGURA 5).

Figura 5 - Processos na coluna d'água que caracterizam a chamada bomba biológica influenciando a entrada e saída de CO₂ atmosférico para o oceano e seu armazenamento a longo prazo nos sedimentos.



Fonte: Disponível em: http://www.zmt-bremen.de/Kohlenstoff-_und_Naehrstoffkreislaeufe.html Acesso em 3/12/14.

Ao submergirem, essas partículas podem ser remineralizadas ou ficarem presas abaixo da termoclina, não podendo mais ter qualquer interação com a atmosfera. Os carbonatos não remineralizados são depositados no fundo oceânico onde permanecem estocados por períodos de cerca de milhares de anos, sem que haja ciclagem deste carbono (LIBES, 2009). A força da bomba biológica é determinada pelo gradiente vertical de nutrientes criado pelo transporte da matéria orgânica na forma particulada e dissolvida da zona eufótica para águas mais profundas.

1.3 Parâmetros do Sistema CO₂ na água do mar

Os parâmetros utilizados para estudar o sistema CO₂ na água do mar são: alcalinidade total (AT), pressão parcial do CO₂ (pCO₂), carbono inorgânico total (CO₂T), e potencial hidrogeniônico (pH). Com pelo menos dois destes parâmetros é possível calcular os demais com determinada precisão através de estimativas obtidas com base no equilíbrio químico dos carbonatos (MILLERO, 2006).

A alcalinidade total da água do mar pode ser definida como sendo o somatório da concentração de todas as bases que podem receber H⁺ quando a titulação é feita com HCl até o ponto de equivalência do ácido carbônico (EQUAÇÃO 5). A alcalinidade pode ser considerada como balanceadora das cargas positivas na água do mar. Há mais carga positiva no oceano profundo do que nas águas de superfície por causa do aumento da concentração de (Ca)⁺² com a profundidade. A Alcalinidade portanto é maior em águas profundas do que nas águas de superfície. Os valores encontrados para alcalinidade total nos oceanos geralmente variam de 2000 a 2500 μmol.kg⁻¹, sendo que os valores mais baixos geralmente são encontrados nas águas superficiais de regiões costeiras e polares (DICKSON *et al.*, 2007).

$$\text{TA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + \dots \\ \dots + [\text{MgOH}^+] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] \quad (5)$$

Para a maioria das águas, as bases mais importantes em termos quantitativos são: [HCO₃⁻], [CO₃²⁻] e [B(OH)₄⁻]. Em ambientes anóxicos, HS⁻ e NH₃ exercem contribuição na alcalinidade total.

A pressão parcial do CO₂ (pCO₂) é o produto da fração molar do CO₂ e da pressão total da mistura, no entanto, devido ao comportamento não ideal do CO₂, considerando a sua interação com outros componentes da atmosfera, utiliza-se a fugacidade do CO₂ (fCO₂), termo que mais se adequa, apesar da diferença entre a pressão parcial e a fugacidade do CO₂ ser considerada bem pequena (~3μatm) (DICKSON *et al.*, 2007).

As principais causas de mudanças na pCO₂ na superfície dos oceanos são devido a: remoção do CO₂ pelos processos fotossintéticos, dissolução do carbonato de cálcio (CaCO₃) e aquecimento ou adição do CO₂ por oxidação da matéria orgânica,

formação de carbonato de cálcio ou aumento na concentração do CO₂ atmosférico pela queima de combustíveis fósseis por exemplo (MILLERO, 2006).

O carbono inorgânico total (CO₂T) da água do mar é definido pelo conteúdo de carbono na água do mar na forma de carbonato, bicarbonato e CO₂ não ionizado, seja na forma de CO₂ ou ácido carbônico H₂CO₃ (EQUAÇÃO 6).

$$\text{CO}_2\text{T} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (6)$$

Os valores de CO₂T e AT correlacionam-se significativamente e podem ser usados para caracterizar massas d'água. Devido ao efeito tampão da água do mar, uma pequena quantidade de CO₂ transferida é suficiente para restabelecer o equilíbrio entre a superfície do mar e a atmosfera. Esse tamponamento é caracterizado pelo fator Revelle (R). Ele é a razão entre a mudança na fração da pressão parcial do CO₂ na atmosfera e o aumento no CO₂T no oceano. Apesar de um aumento de 10% na pCO₂ resultar em uma mudança de 1% no CO₂T. Esse fator é importante quando consideramos o efeito que o CO₂ na atmosfera tem no sistema carbonato.

O pH na maioria das águas superficiais do oceano em equilíbrio com a atmosfera é 8,2±0,1. O pH tende a variar com o aumento da pCO₂. Quanto maior for a pCO₂, menor o pH e vice versa.

1.4. Fatores que influenciam a variabilidade da fCO₂

Fatores físicos, químicos e biológicos são capazes de causar variações na fugacidade do CO₂. Dentre eles os principais são: as variações na temperatura, na salinidade, a atividade biológica pelo processo de fotossíntese, através do consumo do CO₂ dissolvido. A ocorrência de ressurgências também pode alterar a fugacidade do CO₂ ao trazer para a superfície águas de camadas mais profundas, com menores temperaturas, mais CO₂ dissolvido e ricas em nutrientes.

A relação termodinâmica dita que um aumento de 1°C na temperatura resulta em um aumento de 4% da pCO₂, ou aproximadamente 14µatm. O aumento da salinidade também é capaz de provocar aumento na fCO₂. A fotossíntese diminui a fCO₂ e a ressurgência aumenta a fCO₂ na superfície.

1.5 Medição de CO₂ na interface oceano-atmosfera

O desenvolvimento de métodos analíticos padronizados para medições dos componentes principais do sistema carbono no oceano: carbono inorgânico total, alcalinidade total, pH e pressão parcial do dióxido de carbono (pCO₂) ou fugacidade do dióxido de carbono (*f*CO₂), tem contribuído grandemente para o desenvolvimentos de estudos nesta área, assim como o uso de materiais certificados e gases padronizados, favorecendo a precisão, exatidão e intercalibração entre laboratórios (DICKSON *et al.*, 2007).

O pH pode ser medido usando eletrodos ou indicadores, levando em consideração os efeitos da temperatura. O carbono inorgânico total pode ser obtido indiretamente pela titulação para a alcalinidade total (EDMOND, 1970) ou de maneira mais precisa por métodos diretos utilizando analisadores de carbono. A alcalinidade total pode ser medida por métodos de titulação de alta precisão (DICKSON *et al.*, 2007).

O desenvolvimento de sistemas embarcados de medição de pCO₂ evoluiu bastante nos últimos anos com o desenvolvimento de sistemas autônomos para medição contínua da pCO₂ com acurácia de 0,1 µatm para medidas de pCO₂ atmosférico e de 2 µatm para medidas de pCO₂ da água do mar (PIERROT *et al.*, 2009). Esses sistemas podem ser utilizados a bordo de diferentes embarcações aumentando a produção de dados.

Através de medições *in situ* de alta qualidade e instrumentação robusta, o aumento do conhecimento sobre a interação oceano-atmosfera em relação ao comportamento do CO₂ nos oceanos pôde avançar bastante nos últimos anos (KOFFI *et al.*, 2010; LEFÈVRE *et al.*, 1998; LEFÈVRE; MOORE, 2000), gerando cada vez mais dados e ajudando a modelar o comportamento do CO₂ de forma cada vez mais abrangente.

No entanto, determinadas regiões dos oceanos, principalmente as regiões costeiras, apresentam escassez de dados. Isso se deve, em parte, pela grande dificuldade de modelar essas regiões consideradas biogeoquimicamente ativas, devido à heterogeneidade espaço-temporal dos fluxos de carbono e à complexidade de processos que ocorrem nessas áreas (CHEN; BORGES, 2009; BORGES *et al.*, 2005; BAUER *et al.*, 2013; RIBAS-RIBAS *et al.*, 2011).

Por esses motivos, os oceanos costeiros tem sido frequentemente ignorados nos balanços globais de carbono. Muitos estudos, no entanto, têm revelado essa preocupação com as áreas costeiras e seus mecanismos de transferência de carbono na interface oceano-atmosfera e, isso tem ajudado a entender o papel das margens continentais nos fluxos de CO₂ (BAUER *et al.*, 2013, CHEN; BORGES, 2009). Apesar de representarem uma pequena porção da superfície terrestre, a sua importância para o ciclo do carbono global é inegável.

As águas costeiras recebem grande quantidade de material continental através das descargas fluviais e águas subterrâneas, assim como pelas trocas entre a atmosfera, os sedimentos e o oceano aberto. As plataformas continentais tendem a apresentar maior variabilidade espaço-temporal que as regiões mais afastadas nos oceanos e são também mais afetadas pelas atividades humanas (ITO *et al.*, 2005; JIANG *et al.*, 2013).

Borges (2005), mostrou que a inclusão dos oceanos costeiros aumenta significativamente os valores calculados de absorção do CO₂ pelos oceanos, principalmente, consideradas as medidas em altas latitudes.

Considerando a complexidade dos processos e os fatores conflitantes atuando nas trocas de CO₂ na interface oceano-atmosfera em regiões costeiras, Chen *et al.*, (2013), enfatizou a importância da obtenção de dados costeiros em campo, uma vez que essas regiões ainda não podem ser estimadas por modelos globais.

No entanto, com a intensificação das medições em campo, em algumas regiões, tem sido possível avançar no desenvolvimento de modelos regionais robustos e capazes de retratar o comportamento local do CO₂ (LEFÈVRE; TAYLOR, 2002, SIGNORINI *et al.*, 2013, ZHU *et al.*, 2009).

3 OBJETIVOS

3.3 Objetivo Geral

Este trabalho teve como principal objetivo realizar campanhas oceanográficas visando quantificar a variabilidade da fugacidade do CO₂ na interface oceano-atmosfera em regiões costeiras do Atlântico Equatorial, caracterizando-as quanto ao comportamento, como fonte ou sumidouro de CO₂ atmosférico e, comparar estes dados com a variabilidade observada em áreas de oceano aberto cujos dados foram obtidos através de navios mercantes, consolidando uma cooperação internacional entre CNPq, UFC, INPE, L'OCEAN/IRD.

3.4 Objetivos específicos

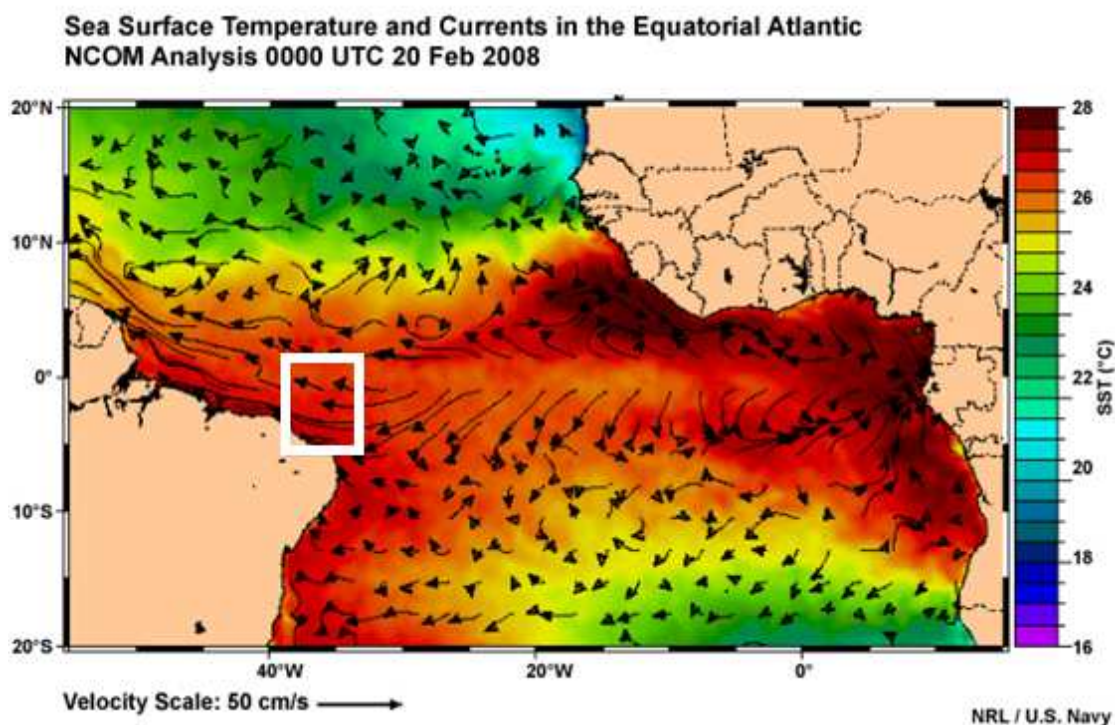
- a) Testar o equipamento de medida da fugacidade do CO₂ na interface oceano atmosfera construído no Labomar em campanhas oceanográficas;
- b) Avaliar a variabilidade anual e sazonal da fugacidade do CO₂ na região estudada utilizando dados dos anos de 2008 e 2012 obtidos por campanhas realizadas em Navios Mercantes e dados costeiros obtidos pelas campanha Corenav III;
- c) Observar as variações nos fluxos de carbono na região costeira e analisar se os fatores que controlam a transferência de CO₂ na interface oceano-atmosfera são distintos dos que controlam a dinâmica do CO₂ em regiões oceânicas utilizando os dados dos Navios Mercantes;
- d) Identificar estatisticamente os fatores que influenciam a transferência do CO₂ oceano-atmosfera em regiões costeiras;
- e) Iniciar o desenvolvimento de um algoritmo regional que relacione fugacidade do CO₂ com seus principais fatores controladores na região Equatorial.

5 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

5.3 Localização e Morfologia

A região de estudo está inserida no Atlântico Equatorial (20°N-20°S) e compreende a área que se estende de 1°S a 7°S (retângulo destacado em branco) de latitude e, de 43°O a 35°O aproximadamente, de longitude, abrangendo as adjacências das plataformas continentais do Rio Grande do Norte, do Ceará e do Maranhão (FIGURA 6).

Figura 6- Atlântico Equatorial (20°N-20°S)



Fonte: Adaptado de Mesoscale ocean circulation models. Disponível em:

http://www.meted.ucar.edu/oceans/ocean_circ_models/print.html. Acesso em: 24/02/2015.

A plataforma continental Nordeste adjacente aos Estados do Ceará (CE) e Rio Grande do Norte (RN) pode ser considerada estreita, em comparação com o restante da costa brasileira, atingindo 50 Km próximo ao Cabo Calcanhar, reduzindo-se em direção à Costa Nordeste para 40Km, enquanto a quebra da plataforma ocorre a uma profundidade que varia de 70 a 80 m.

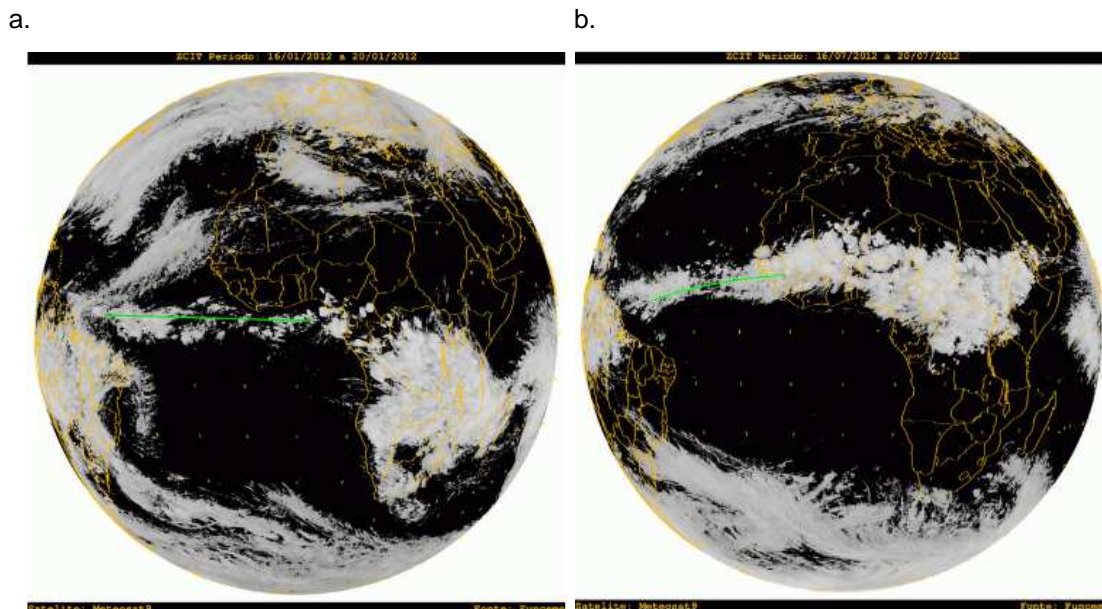
A plataforma mais estreita e mais rasa favorece, ao mesmo tempo, a diminuição das correntes de maré e o aumento da influência das correntes costeiras sobre o litoral.

3.2 Padrão de Ventos e Zona de Convergência Intertropical (ZCIT)

A região sofre influência constante dos ventos alísios de sudeste. A confluência dos ventos alísios dos hemisférios norte e sul forma uma banda de nuvens conhecida como zona de convergência intertropical (ZCIT) que circunda a região equatorial da Terra (FIGURA 7).

O padrão de ventos é controlado pela ZCIT que varia espaço-temporalmente posicionando-se mais ao sul alcançando áreas costeiras e oceânicas próximas ao Equador nos meses de janeiro a junho ocasionando chuvas na região. No segundo semestre do ano, a posição da ZCIT desloca-se para o hemisfério Norte resultando em menores volumes de precipitação.

Figura 7 – Variação do posicionamento da ZCIT em Janeiro 2008 (a) quando a ZCIT encontra-se mais ao Sul e em Julho de 2008 (b) quando ela migra para o Norte, frequentemente.



A Zona de Convergência Intertropical - ZCIT é portanto, um dos sistemas meteorológicos mais importantes na determinação das chuvas no nordeste do Brasil. A ZCIT é mais significativa sobre os oceanos e por isso, a Temperatura da Superfície

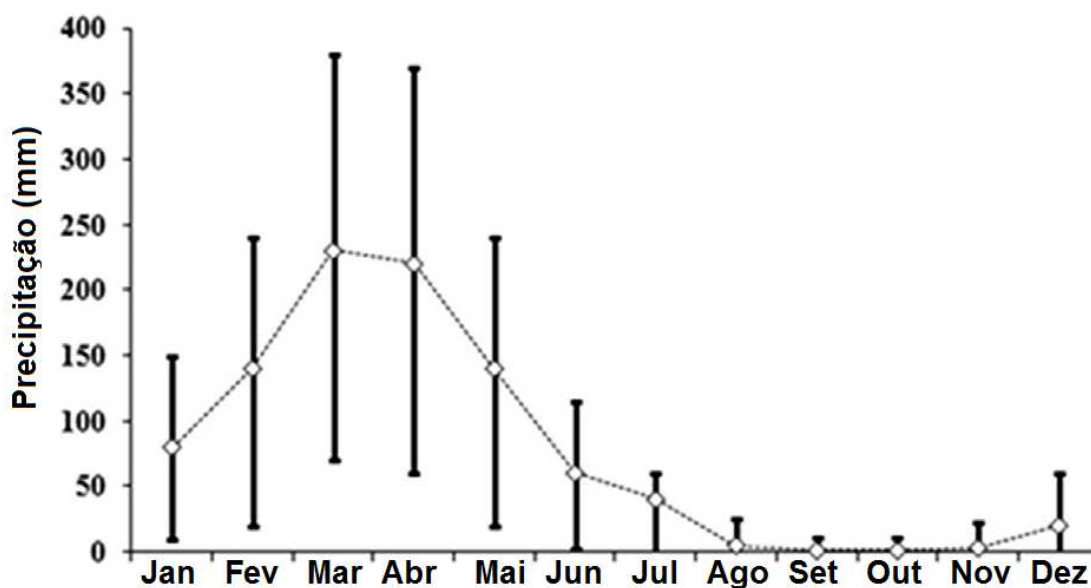
do Mar (TSM) é um dos fatores que influencia na sua posição e intensidade (WAINER; SOARES, 1997).

3.3 Regime Pluviométrico

A costa semiárida Nordeste brasileira destaca-se por um regime pluviométrico marcado por dois períodos bem definidos onde a estação chuvosa tem início em Dezembro e se estende até meados de Junho e os maiores índices pluviométricos são registrados nos meses de Março e Abril. A dinâmica dos ventos alísios formados em centros de alta pressão no Atlântico Sul empurram a Zona de Convergência intertropical (ZCIT) em direção a região Nordeste do Brasil entre Dezembro e Junho, período no qual são registrados os maiores índices pluviométricos. Entre os meses de Julho até a meados de Novembro, a ZCIT encontra-se deslocada para o hemisfério norte e são registradas as menores taxas de precipitação, caracterizando a estação seca (DIAS *et al.*, 2013).

O histórico das chuvas na região foi apresentado por Dias *et al.*, (2013) através do GRÁFICO 2.

Gráfico 2-Média mensal e desvios padrão dos valores de precipitação entre 1961 e 2008.

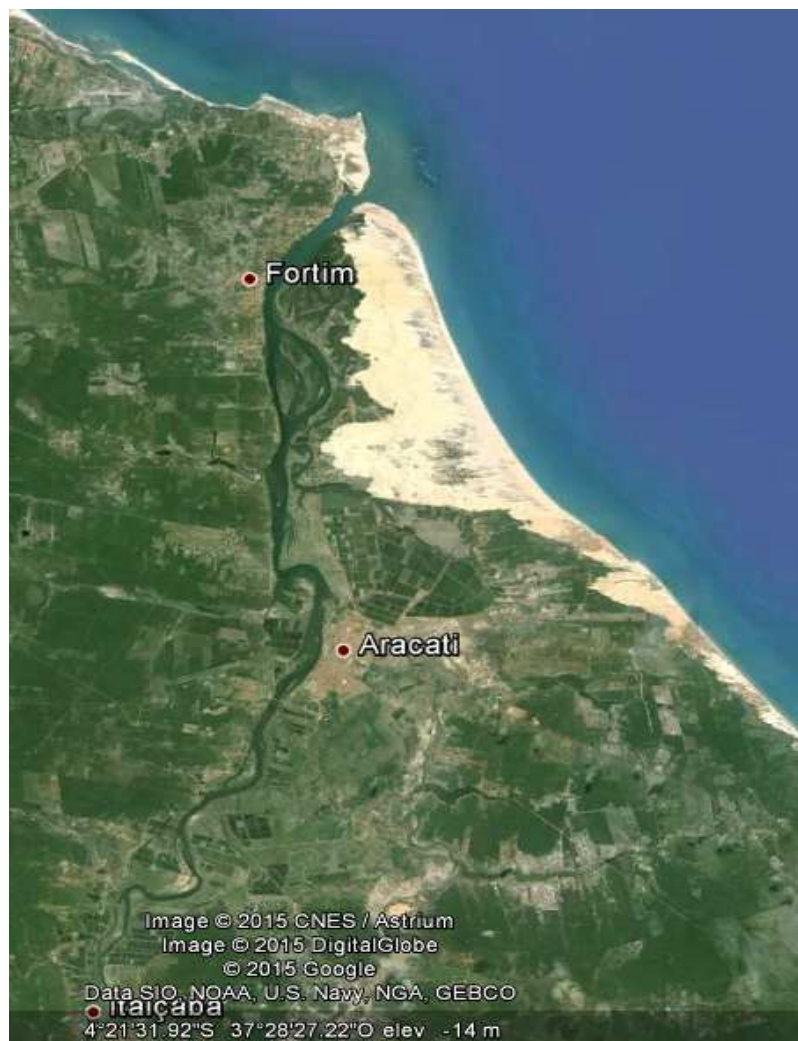


Fonte: Dias *et al.*, (2013).

3.4 Aspectos hidrológicos e costeiros

Esta região abriga rios de baixo deflúvio devido ao clima semiárido e ao controle da vazão por reservatórios de pequeno a grande porte. As exceções são os rios Jaguaribe e Parnaíba. O rio Jaguaribe, com 633km e bacia hidrográfica de 72,645km², localizado entre os paralelos 4°30' e 7°45' S e meridianos 37°30' e 41°00' O, representa a maior contribuição fluvial para a região da Plataforma Continental do Ceará (PCCE) (FIGURA 9). Entretanto, o aporte fluvial da bacia para o oceano foi bastante minimizado em virtude da intervenção humana, com a construção de centenas de barramentos na região, atividade de aquicultura e açudagem (Dias *et al.*, 2007). Com a conclusão do Açude do Castanhão, a vazão média do Rio Jaguaribe foi regularizada para 57 m³.s⁻¹ (CAMPOS *et al.*, 2000).

Figura 8-Rio Jaguaribe



Fonte: Google Earth

É frequente na região a imputação de águas marinhas para a região estuarina (DIAS *et al.*, 2011) mostrando o baixo deflúvio dos rios para a região costeira.

O rio Parnaíba tem a extensão de aproximadamente 1.400Km e é perene na maioria de seus trechos (FIGURA 9). A Região Hidrográfica do Parnaíba tem 333.056 km² de área (3,9% do país) e abrange o estado do Piauí e parte do Maranhão e Ceará. Após o rio São Francisco, o rio Parnaíba é o mais importante da Região Nordeste do Brasil. A região hidrográfica do Parnaíba engloba uma parte da região do semi-árido nordestino, caracterizada por apresentar períodos críticos de prolongadas estiagens, resultado de baixa pluviosidade e alta evapotranspiração.

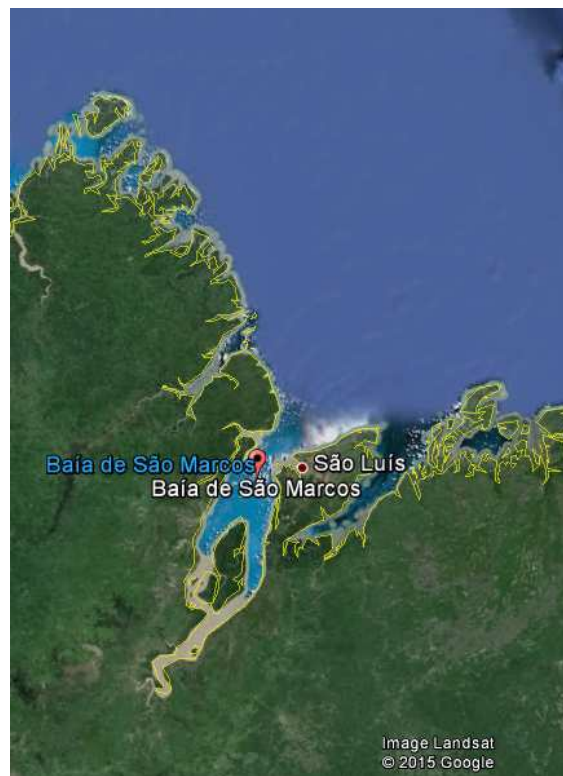
Figura 9-Rio Parnaíba



Fonte: Google Earth

Outro aspecto importante da área de estudo é a baía de São Marcos, considerada a maior baía da costa Norte do Brasil, é um estuário de aproximadamente 100Km de extensão. Localizada na costa ocidental do Maranhão cujo clima é quente e úmido com temperatura média de 26 °C. O litoral tem grandes variações de marés, cujas máximas atingem 7,1 m (Março e Setembro) com variação média de 3,4 m (FURTADO, 2007). A Baía de São Marcos é sujeita a marés oceânicas que chegam a atingir alturas superiores a 7,0 metros, sendo que ocorrem marés negativas, em parte do ano, de até - 0,4 m. As correntes de maré são relativamente fortes, atingindo velocidades de até 1,0 m.s-1. A direção predominante dos ventos é de Leste-Nordeste (E-NE), com intensidades máximas de 30 nós (FIGURA 10).

Figura 10-Baía de São Marcos

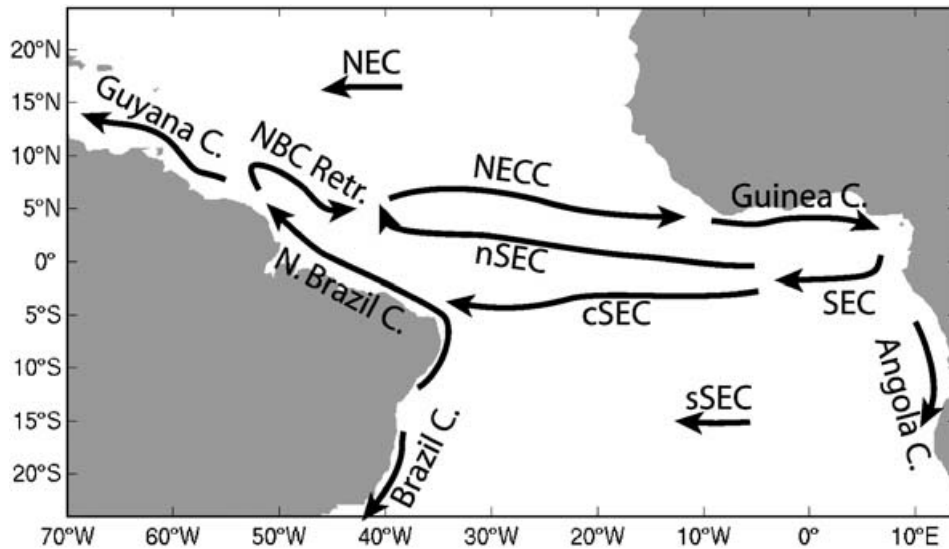


Fonte: Google Earth

3.5 Correntes Superficiais

A Corrente Norte do Brasil (CNB), principal corrente de contorno oeste nas baixas latitudes do Oceano Atlântico, atravessa o Equador e transporta águas da região tropical do hemisfério Sul para o hemisfério Norte. A CNB fecha o giro equatorial, que é forçado pelo vento e limitado ao sul pela Corrente Sul Equatorial (CSE) e ao norte pela Corrente Norte Equatorial (CNE) (FIGURA 11).

Figura 11-Distribuição das correntes superficiais na região equatorial 20°N-20°S.



Fonte: Lumpkin; Garzoli (2005)

Esta corrente, durante os meses de março a junho, em sua maior parte escoia para noroeste acompanhando a linha da costa da América do Sul. No restante do ano, as águas superficiais da CNB se separam abruptamente da costa em 6°N a 7°N, curvam-se sobre si mesmas e se conectam à Contra-Corrente Norte Equatorial (CCNE) nos limites da camada oeste do Atlântico Tropical. Este processo é conhecido como “Retroflexão da Corrente Norte do Brasil” e é acompanhado pela emissão de vórtices anticiclônicos (DA SILVEIRA; MIRANDA; BROWN,1994; DA SILVEIRA; BROWN, 2000).

6 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Campanhas Oceanográficas

Para o presente estudo, foram realizadas duas campanhas oceanográficas, sendo a primeira, em outubro de 2012, a bordo do Navio Corenav III, e a segunda, em setembro de 2014, a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul (H-38), navio-hidroceanográfico da Marinha do Brasil. Além dessas campanhas, foram ainda trabalhados dados, de 2008 a 2012, de regiões próximas aos dois Cruzeiros oceanográficos, obtidos por Navios Mercantes (MS Monte Olivia, MS Rio Blanco e MS Santa Cruz) e em regiões do Atlântico Equatorial mais afastadas no oceano aberto a fim de compará-los com os dados das regiões mais próximas da costa.

Durante as campanhas Corenav III e Cruzeiro do Sul foi instalado o sistema de medição contínua da pressão parcial de CO_2 , $p(\text{CO}_2)$, na água do mar e na atmosfera, em laboratório na presença de uma equipe de pesquisadores a bordo monitorando 24 horas o funcionamento do equipamento assim como realizando as demais atividades de coletas e análises de parâmetros necessários para este estudo, através de parceria IRD/INPE/Labomar-CNPq. Dois equipamentos foram utilizados, inicialmente, o equipamento do IRD cedido ao Labomar, na campanha Corenav III, em seguida, na campanha do NHo. Cruzeiro do Sul, o equipamento construído no Labomar, em parceria com o INPE/Rede Clima. Detalhes do equipamento construído no Labomar serão descritos a seguir.

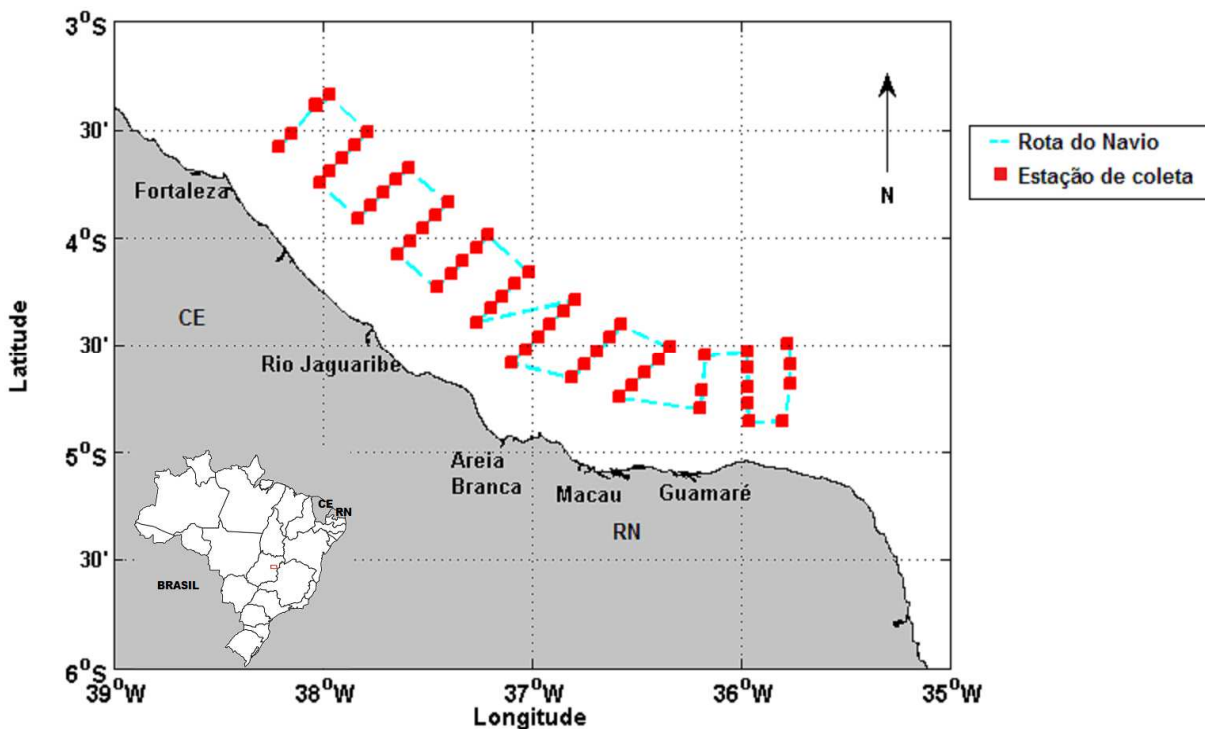
Nas campanhas dos navios mercantes, os dados foram obtidos por sistema de medição do CO_2 autônomo instalado na embarcação, sem o monitoramento de equipe a bordo. Posteriormente os dados foram resgatados e trabalhados.

4.1.1 Campanha Corenav III

A campanha Corenav III teve início em 19 de outubro de 2012 partindo de Fortaleza (Ceará), para amostragens ao longo de 12 transectos perpendiculares à costa e retornou à Fortaleza em 26 de outubro de 2012, cobrindo uma área de aproximadamente 13.000 km^2 , com latitudes variando de 3°S a 5°S e longitudes variando de $35,5^\circ\text{O}$ a $38,5^\circ\text{O}$, aproximadamente.

A malha amostral (FIGURA 12) contemplou a Plataforma Continental do Ceará (PCCE) nas profundidades das isóbatas de 10 a 100m, caracterizada por ser uma porção mais estreita em relação às demais margens continentais brasileiras, visando observar possíveis variabilidades entre as plataformas interna e externa, bem como a possível influência de plumas de rios e descargas continentais.

Figura 12-Mapa das estações de amostragem da campanha Corenav III de Outubro de 2012 com 12 transectos ao largo da PCCE.



Fonte: Elaborado pelo autor

A fração molar do CO_2 do ar da atmosfera e da superfície da água do mar foi medida continuamente através do sistema de medição do CO_2 (FIGURA 13). Além disso, dados de temperatura e salinidade da superfície do mar foram obtidos continuamente, através do termossalinógrafo acoplado ao equipamento de medição de CO_2 .

Figura 13-Fotografia do sistema francês (IRD LOCEAN) de medição contínua de CO₂ a bordo do Corenav III em outubro de 2012.



Fonte: Acervo pessoal

Nesta campanha, foram realizadas 63 estações com coleta de parâmetros físicos utilizando CTD (Conductivity, Temperature, Depth SBE). A campanha contou com amostragens superficiais de água do mar para análise de clorofila a, carbono inorgânico total (CO₂T), alcalinidade total (AT) e oxigênio dissolvido (OD). Neste estudo somente serão tratados dados de superfície.

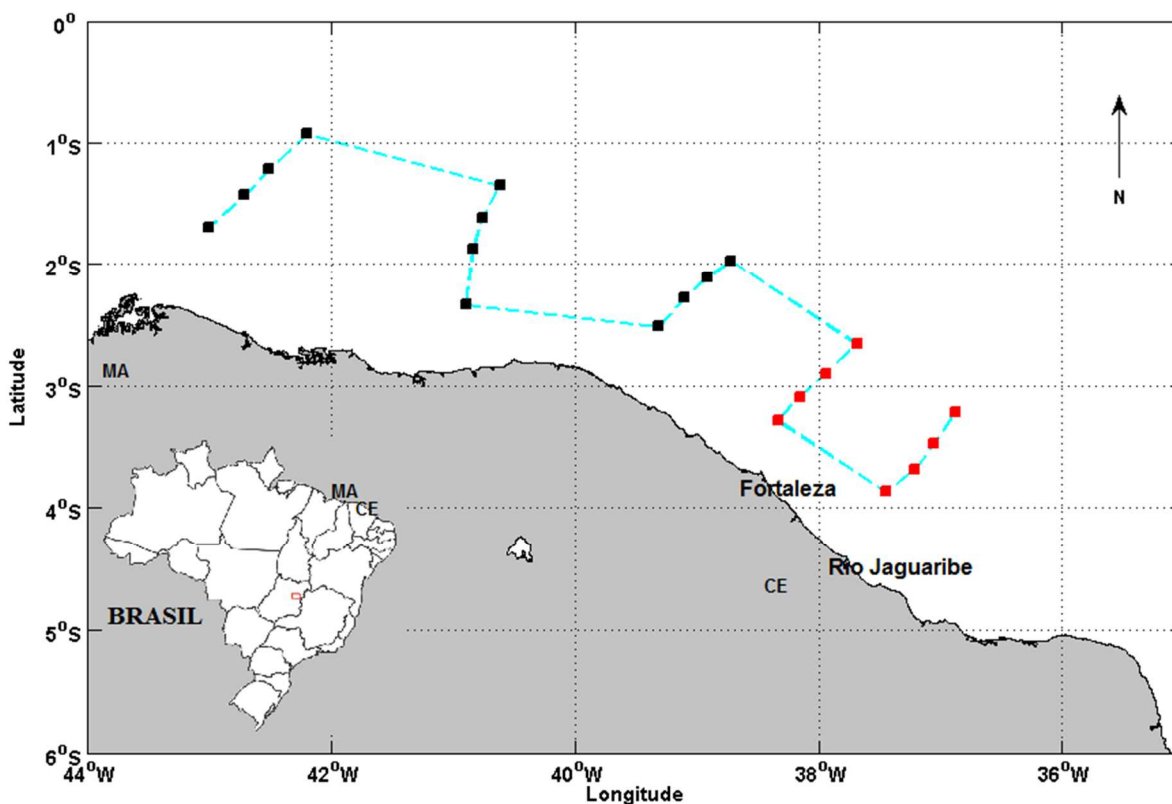
4.1.2 Campanha NHo. Cruzeiro do Sul (H-38)

A malha amostral da campanha oceanográfica a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul (H-38), teve por objetivo a mesma avaliação de variabilidade da fugacidade do CO₂ entre a plataforma interna e externa.

Entretanto, para ampliar a escala espacial e adequar o tempo de amostragem à disponibilidade de uso do navio, um novo traçado amostral foi desenhado. No total, foram realizadas vinte estações de amostragem distribuídas por 5 radiais ao longo da costa norte e nordeste brasileira, sendo o primeiro ponto de

coleta localizado na altura do rio Jaguaribe (CE) e o último na altura de São Luís (MA). A rota do navio partindo de Fortaleza no Estado do Ceará no dia 7 de setembro de 2014 e desembarcando em Belém no Estado do Pará no dia 14 de setembro de 2014. Nesta malha amostral, as duas primeiras radiais, mais a leste, coincidem com a rota do cruzeiro anterior, Corenav III, representadas na FIGURA 14 com pontos em vermelho, as demais radiais, avançando em direção oeste, estão representadas por pontos em preto na FIGURA 14.

Figura 14- Mapa de pontos da malha amostral da Campanha de Setembro de 2014 a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul. Em vermelho os pontos de coleta que coincidiram com a rota do Corenav III.



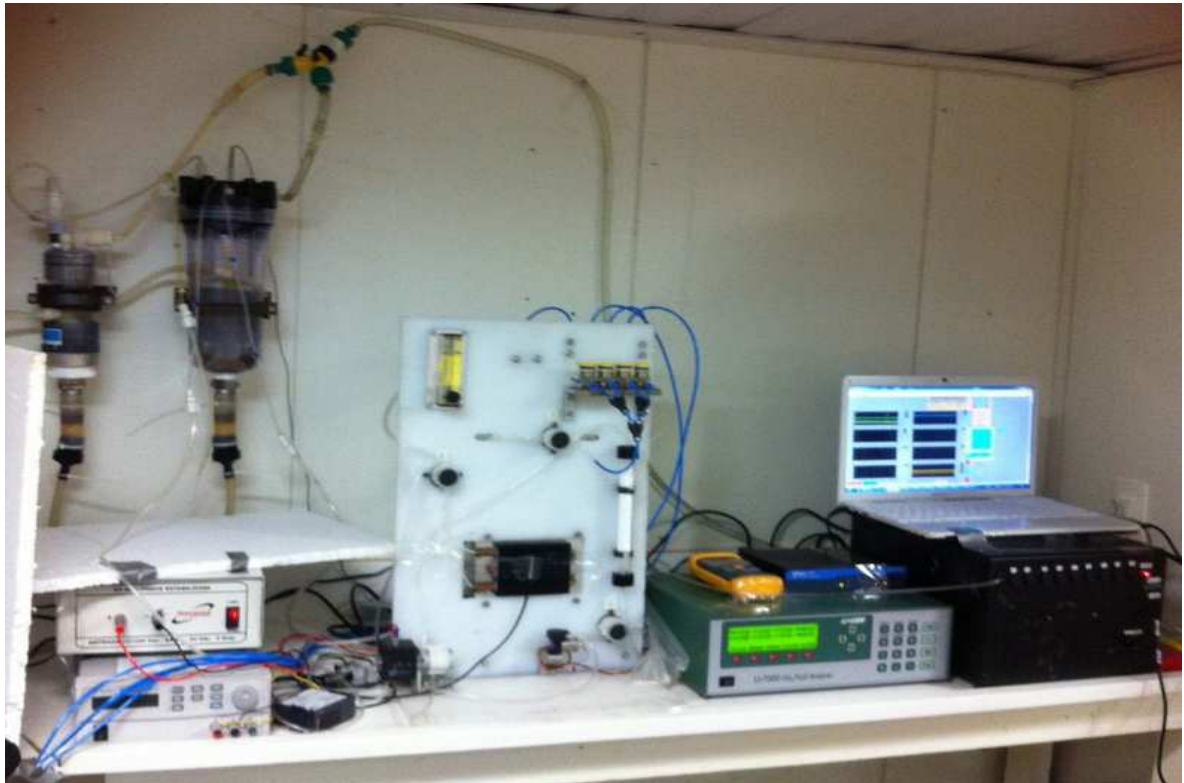
Fonte. Elaborado pelo autor

Esta Campanha foi realizada com o sistema de medição de CO₂ construído no Labomar/ INPE, similar ao modelo francês utilizado na campanha anterior (FIGURA 15).

Além disso, essa campanha contou com melhor logística, maior número de pesquisadores e infraestrutura a bordo da embarcação da Marinha do Brasil NHo.Cruzeiro do Sul. Foram coletadas amostras para análise de CO₂T e AT. Foi

realizada filtração de água superficial para análise de clorofila e foi realizada medida de OD a bordo pelo método de Winkler adaptado.

Figura 15-Foto do sistema de medição de CO₂ brasileiro a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul.



Fonte: Acervo pessoal.

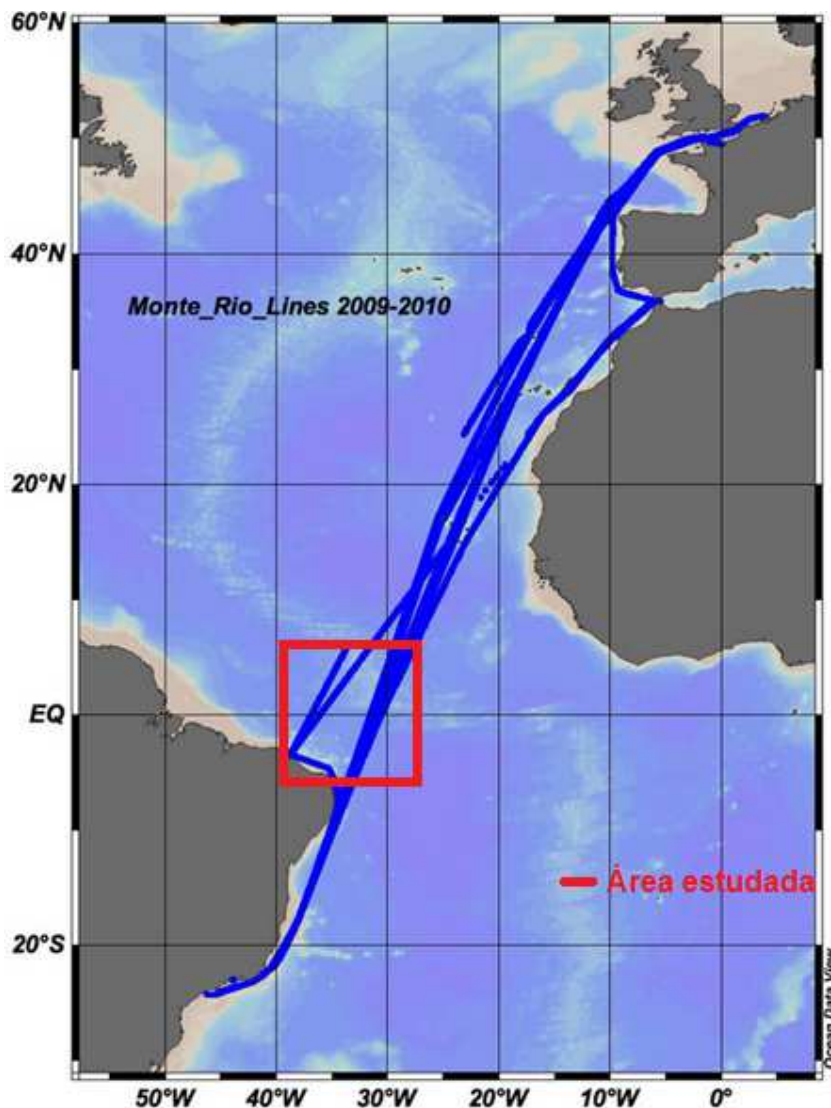
4.2 Navios Mercantes (MS)

Além das campanhas oceanográficas descritas acima, organizadas com finalidade científica, visando obter informações da região sobre a transferência de CO₂ na interface oceano-atmosfera, foram também avaliados dados de CO₂ obtidos por um equipamento de medição de CO₂ semelhante ao descrito por Pierrot *et al.*, (2009) instalado a bordo dos navios mercantes (MS Monte Oliva, MS Rio Blanco e MS Santa Cruz). Esses navios fizeram viagens nos anos de 2008 a 2012 percorrendo o Atlântico em áreas próximas às rotas dos cruzeiros oceanográficos Corenav III e Cruzeiro do Sul e ainda em áreas mais afastadas no oceano aberto.

Os resultados obtidos com as medidas realizadas a bordo dos navios Corenav III e NHo. Cruzeiro do Sul foram comparados com os valores da fugacidade

do CO₂ obtidos através das medidas realizadas pelos Navios Mercantes na rota entre as latitudes 1°S e 7°S (quadrado em vermelho, FIGURA 16).

Figura 16-Rota dos Navios MS Monte Olivia e MS Rio Blanco. Apenas os dados de fugacidade da água do mar (fCO₂), temperatura da superfície do mar (TSM) e salinidade da superfície do mar entre 1°S a 7°S foram usados nesse estudo.



. Fonte: Adaptado de CDIAC http://cdiac.ornl.gov/oceans/VOS_Program/Monte_Rio.jpg.

Os resultados obtidos com as medidas realizadas a bordo dos navios Corenav III e NHo. Cruzeiro do Sul foram comparados com os valores da fugacidade do CO₂ obtidos através das medidas realizadas pelos Navios Mercantes na rota entre as latitudes 1°S e 7°S.

Os dados foram trabalhados para obter uma visualização mais ampla do comportamento do CO₂ na região oceânica e para compará-los aos dados da região costeira equatorial a fim de avaliar a variabilidade dos fatores controladores da

fugacidade do CO₂ na interface oceano-atmosfera nestas regiões do oceano Atlântico (TABELA 1).

Tabela 1- Datas dos Cruzeiros, Rota e Nome do Navio. Em vermelho, as campanhas com rotas costeiras.

DATAS	ROTAS	NAVIO
2008		
JULHO	1°S a 7°S	MS Monte Olivia
AGOSTO	1°S a 7°S	MS Monte Olivia
OUTUBRO	1°S a 7°S	MS Monte Olivia
NOVEMBRO	1°S a 7°S	MS Monte Olivia
DEZEMBRO	1°S a 7°S	MS Monte Olivia
2009		
JANEIRO	1°S a 7°S	MS Monte Olivia
FEVEREIRO	1°S a 7°S	MS Monte Olivia
MARÇO	1°S a 7°S	MS Monte Olivia
ABRIL	1°S a 7°S	MS Monte Olivia
2010		
15-25 JANEIRO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
7-17 FEVEREIRO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
25 FEV.-8 MARÇO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
20-30 MARÇO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
5-18 MAIO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
26 MAIO – 10 JUNHO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
24 JUNHO – 15 JUNHO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
15- 29 JULHO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
12-25 AGOSTO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
2- 16 SETEMBRO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
30 SET – 13 OUTUBRO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
23 OUT- 4 NOVEMBRO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
17 NOV – 1 DEZEMBRO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
2011		
18-31 MARÇO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
15-26 ABRIL	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
6-19 MAIO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
1-14 JUNHO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
23 JUNHO – 7 JULHO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
20-30 JULHO	1°S a 7°S	MS Rio Blanco
2012		
10-21 MAIO	1°S a 7°S	MS Santa Cruz
3-12 JULHO	1°S a 7°S	MS Santa Cruz
28 JUL -10 AGOSTO	1°S a 7°S	MS Santa Cruz
19-26 OUTUBRO	3°S a 5°S	Corenav III
2014		
07-14 SETEMBRO	0°S a 4°S	N.Oc.Cruzeiro do Sul

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Descrição do sistema de medição de CO₂ utilizado a bordo

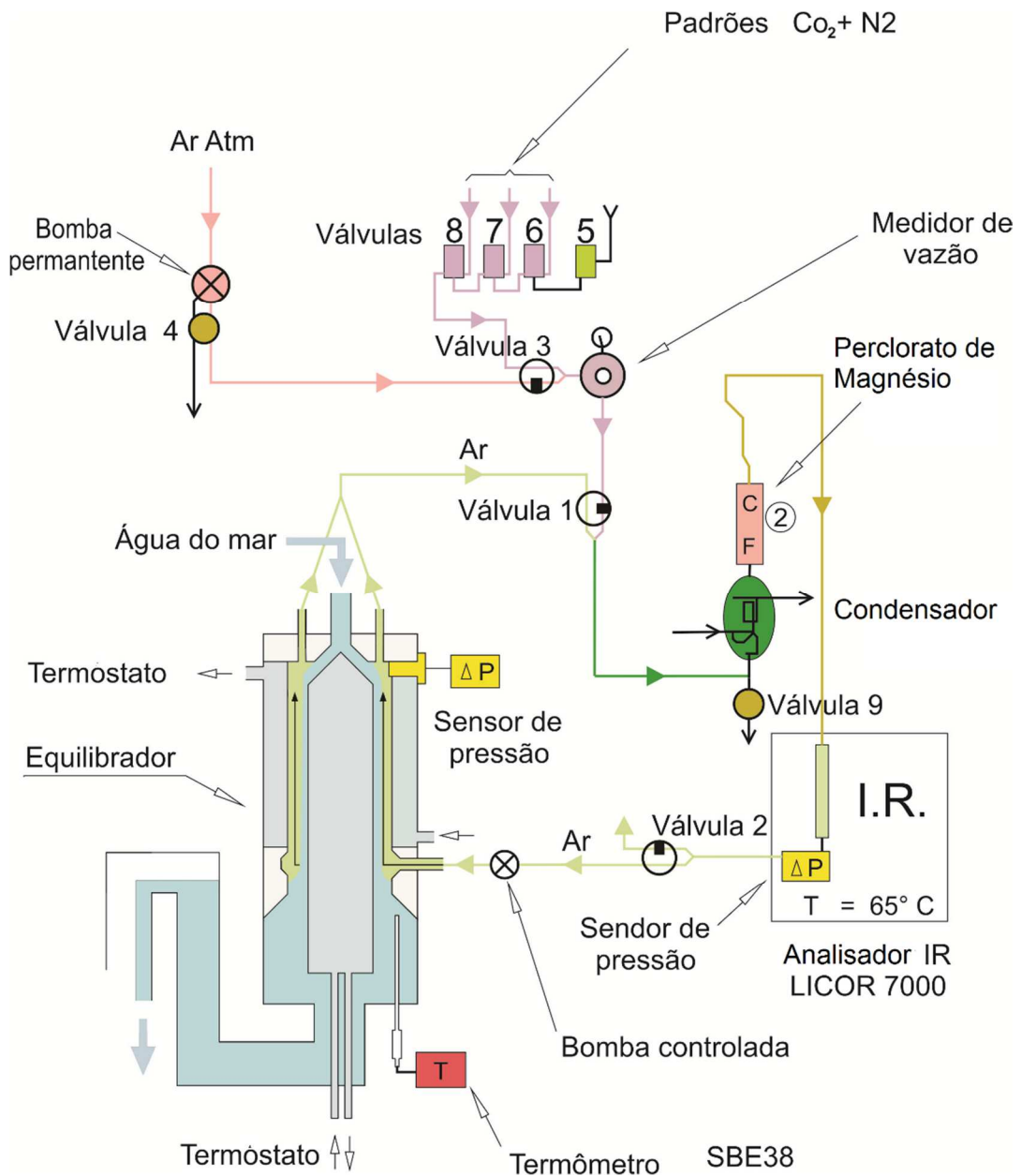
A metodologia para determinação da pressão parcial do dióxido de carbono adotada obedeceu a descrita por Dickson *et al.*, (2007) na qual um volume fixo de ar é equilibrado com um fluxo corrente de água do mar através do sistema denominado equilibrador. Como o volume de água do mar que flui através do equilibrador é infinitamente maior quando comparado ao volume de ar atmosférico, o conteúdo de CO₂ no ar equilibra com a água do ar sem alterar seu conteúdo de CO₂ significativamente. A detecção do gás se baseia na propriedade do CO₂ de absorção de radiação infravermelha. Então, após o equilíbrio, o gás circula por sistema que promove a secagem do fluxo gasoso, através da passagem por perclorato de magnésio, com a manutenção da temperatura em torno de 0°C, e a mensuração do fluxo para, finalmente, haver a detecção do CO₂ por meio de um analisador infravermelho não dispersivo que mede a pressão parcial do gás em micro atmosferas (μatm).

O equipamento de detecção é previamente calibrado com atmosferas padrão de CO₂. A $p\text{CO}_2$ é posteriormente convertida em fugacidade de CO₂, $f\text{CO}_2$, devido ao fato do CO₂ não ter um comportamento ideal e portanto, não seguir a Lei de Henry para gases ideais.

Dentre os componentes do sistema temos: o equilibrador do CO₂ nas fases ar-mar similar ao descrito por Poisson *et al.*, (1993), um detector de infravermelho não dispersivo (LiCor 7000 Inc., USA), um GPS e uma série de válvulas de controle de fluxo (FIGURA 17). Todas são monitoradas por um computador usando software escrito em linguagem Labview.

A água do mar chega ao equipamento a partir de bombeamento e circula continuamente para o equilibrador em um fluxo aproximado de $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Após ter valores de salinidade e temperatura mensurados por termossalinômetro da marca SBE (modelo SBE 21). Para melhor correção de temperatura, ainda é usado no equilibrador sensor de temperatura. As temperaturas do equilibrador, do Licor e da água do mar são monitoradas e arquivadas no sistema.

Figura 17-Esquema de parte do Sistema de medição de CO₂ francês utilizado no cruzeiro Corenav III, com o equilibrador, válvulas, analisador infravermelho (NDIR), conjunto de gases, condensador, perclorato de magnésio, etc.



Fonte: Cortesia de Nathalie Lefèvre

O analisador infravermelho é calibrado a cada ciclo de 6 horas com três padrões de CO₂ com concentrações baixa (286,4 ppm), média concentração (359,8ppm) e alta concentração (506,6ppm). O gás nitrogênio (N₂) é utilizado como valor zero do equipamento, por ser livre de CO₂ e vapor d'água.

4.4 Cálculos da Fugacidade do CO₂ e do Fluxo do CO₂

4.4.1 Cálculo da fugacidade

O equipamento de medição do CO₂ gera um arquivo com os seguintes dados cuja média é salva a cada cinco minutos: data e hora, posição do navio, velocidade do navio, fração molar do CO₂ no equilibrador (x_{CO_2eq}), quantidade de água no detector, temperatura da superfície do mar (TSM), salinidade da camada superficial do mar (SSM). Como o CO₂ é um gás com comportamento não-ideal, ou seja, capaz de interagir com as outras moléculas do ar atmosférico, não obedecendo a Lei de Henry dos gases ideais, não é utilizada a pressão parcial. Para tal, é calculada a fugacidade do CO₂, com melhor exatidão.

A pressão parcial do CO₂ no equilibrador é calculada a partir da fração molar do CO₂ no ar seco (x_{CO_2} em ppm) usando a seguinte fórmula (EQUAÇÃO 7):

$$p_{CO_2 eq} = x_{CO_2 eq} \cdot (P_{eq} - P_w(eq)) \quad (7)$$

P_{eq} é a pressão barométrica no equilíbrio (assumindo ser a mesma da pressão atmosférica na superfície do mar) e $P_w(eq)$ é a pressão do vapor d'água (em atm) calculada para a temperatura do equilibrador (WEISS; PRICE, 1980). A fugacidade do CO₂ (em μatm) foi calculada pela EQUAÇÃO 8 (DOE, 1994):

$$f_{CO_2 eq} = p_{CO_2 eq} \times \exp[(B + 2\delta)P_{atm}/RT] \quad (8)$$

O valor de $B = -1636,75 + (12,0408T) - (0,0327957T^2) + (0,0000316528T^3)$, T é a temperatura do equilibrador em Kelvin, $\delta = 57,7 - 0,118 T$ e $R = 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. A correção da temperatura é feita segundo Takahashi *et al.*, (1993) para converter a fugacidade do CO₂ no equilibrador para a fugacidade do CO₂ na temperatura da superfície do mar ($f_{CO_2 sw}$) como na EQUAÇÃO 9:

$$f_{CO_2 sw} = f_{CO_2 eq} \times \exp[0,0423 \times (SST - T_{eq})] \quad (9)$$

Para ar ambiente, assumindo 100% saturação de vapor d'água, a fugacidade do CO₂ na atmosfera ($f_{CO_2 ar}$) é calculada a partir da fração molar do CO₂ atmosférico ($x_{CO_2 ar}$) (EQUAÇÃO 10):

$$f_{CO_2 air} = x_{CO_2 air} \times (P_{atm} - P_w(SST)) \times \exp[(B + 2\delta)P_{atm}/RT] \quad (10)$$

P_{atm} é a pressão atmosférica e P_w (SST) é a pressão do vapor d'água na superfície. A acurácia do cálculo da fugacidade do CO_2 na água do mar e no ar é estimada a $\pm 2 \mu atm$.

Estes cálculos foram elaborados por um programa em linguagem FORTRAN 77, cedido pela Dra. Nathalie Lefèvre, e adaptado para os dados deste estudo.

4.4.2 Dados de Ventos

A componente zonal e meridional do vento a 10 metros (u_{10} e v_{10}) foram obtidas através do portal ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) (<http://data-portal.ecmwf.int/>) para os dias relativos a campanha do Corenav III de Outubro 2012 com resolução espacial de 1.5° de latitude por 1.5° de longitude.

Para a campanha de setembro de 2014, realizada a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul, da Marinha do Brasil, os dados de ventos foram obtidos pela própria estação meteorológica do navio, a intervalos diários de 30 minutos. Esses dados foram utilizados diretamente no cálculo do fluxo.

4.5 Cálculo do fluxo CO_2 ar-mar

As estimativas de fluxo foram calculadas através dos dados de fCO_2 no oceano e na atmosfera e dos dados de intensidade dos ventos.

O fluxo CO_2 líquido ar-mar (F , $mmol m^{-2} d^{-1}$) é calculado pela fórmula da EQUAÇÃO 11:

$$F = k \cdot K_0 (fCO_{2sw} - fCO_{2air}) \quad (11)$$

K_0 é a solubilidade do CO_2 em função da temperatura da superfície do mar e da salinidade da superfície do mar (WEISS, 1974). A velocidade de transferência do gás para o CO_2 (k) foi calculada usando a fórmula de Sweeney *et al.*, (2007) representada pela EQUAÇÃO 12:

$$k = 0,27 \text{ wsp}^2 (Sc/660)^{-0.5} \quad (12)$$

Sc é o número de Schmidt e 660 é o número de Schmidt do CO₂ na água do mar a 20°C (WANNINKHOF, 1992) e wsp é a velocidade do vento a 10m que é calculada pela raiz quadrada da soma ($u_{10}^2 + v_{10}^2$).

4.6 Análises de Carbono Inorgânico Total (CO₂T) e Alcalinidade Total (AT)

Para determinação da alcalinidade total (AT) e do carbono inorgânico total (CO₂T), foi utilizada a metodologia de titulação potenciométrica em célula fechada desenvolvida por Edmond (1970). As amostras de água do mar da camada superficial foram coletadas por garrafas Niskin e transferidas para frascos de borosilicato com cuidado para garantir a não formação de bolhas no frasco. Em seguida, a amostra foi fixada com a adição de 200µL de solução saturada de cloreto de mercúrio HgCl₂ e o frasco foi devidamente vedado e armazenado para análise posterior em laboratório.

As análises foram realizadas pelo laboratório do L'OCEAN (Laboratoire d'oceanographie et du climat) do Institut de Recherche pour le developement IRD, SNAPOCO₂ (Service Nacional d'analyse de paramètres océaniques du CO₂). O cálculo dos pontos de equivalência foram estimados por método de regressão não linear (DOE, 1994). Em visita ao L'OCEAN, foi realizado um treinamento nas análises de alcalinidade total e carbono inorgânico total.

Para calibração dos resultados, foi utilizado Material de Referência Certificado fabricado pelo Prof. A. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, San Diego, USA). A acurácia do CO₂T e AT foi estimada em $\pm 2\mu\text{molkg}^{-1}$. Utilizando esses dois parâmetros, CO₂T e AT com a salinidade nos pontos de coleta, a pCO₂ foi estimada através do programa CO2sys do CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center) que utiliza esses dados juntamente com a temperatura e a salinidade para calcular a pCO₂ para que em seguida pudesse ser feita a comparação com o valor mensurado. O programa CO2sys encontra-se disponível em: <http://cdiac.ornl.gov/oceans/co2rprt.html> (Acesso em: 21/03/2015) em versão Matlab e Excel.

4.7 Clorofila-a

A clorofila-a é utilizada como receptor de luz solar pelo plâncton marinho e pelas macrófitas para a realização da fotossíntese. Na fotossíntese, esses organismos, obtém glicose através de luz solar, e para isso utilizam CO₂ e água. Esse

processo é portanto responsável pelo consumo do CO₂ dissolvido e por isso, a estimativa da quantidade de clorofila a presente na água do mar irá ser um bom indicador da atividade biológica na região. Quanto maior a presença da clorofila na água maior a atividade biológica e maior o consumo do CO₂.

A análise de clorofila-a seguiu a metodologia para determinação de clorofila-a em água do mar de Jeffrey e Humphrey (1975). A água foi coletada em garrafas de polipropileno com capacidade de 5,0L e armazenadas em freezer e protegidas da luz até o momento da filtração a bordo. As amostras de água foram filtradas em ambiente protegido de luz utilizando filtro Millipore® AP40 e o volume filtrado foi anotado. Após a filtração, os filtros foram armazenados em tubos falcon® identificados, protegidos da luz e mantidos refrigerados até o momento da extração em laboratório para a análise por espectrofotometria (equipamento Micronal model *AJX-6100-PC*).

A extração de clorofila-a foi feita através da adição de 10 ml de solução de acetona 90% nos tubos contendo os filtros que em seguida retornaram ao refrigerador. O tempo de extração foi de 24h. Em seguida, os tubos foram centrifugados por 10 minutos. Foi retirada uma alíquota de 3,6 mL da amostra centrifugada e colocado na cubeta para a leitura no equipamento dos seguintes comprimentos de onda: 480, 530, 630, 645, 647, 663, 664, 665 e 750 nm. Foi feita a correção com a subtração da leitura de brancos e da turbidez (comprimento de onda de 750nm).

As equações utilizadas para o cálculo das concentrações dos pigmentos ($\mu\text{g/mL}$) foram (EQUAÇÕES 13-14):

$$\text{Clorofila-a: } 11,85 \times \text{Abs}_{664} - 1,54 \times \text{Abs}_{647} - 0,08 \times \text{Abs}_{630} \quad (13)$$

A Equação para a concentração da clorofila a ($\mu\text{g/L}$), única fração avaliada no estudo, foi:

$$\text{Clorofila-a (ug/L)} = \frac{[\text{pigmento (ug/L)} \times \text{Vol.Acetona (ml)}]}{\text{Comp.Óptico da cubeta (cm)} \times \text{Vol Filtrado}} \quad (14)$$

4.8 Oxigênio Dissolvido (OD)

A concentração do oxigênio dissolvido na água do mar é controlada por fluxos entre o oceano e a atmosfera e pelos processos de fotossíntese através da produção de oxigênio e consumo pela respiração. O oxigênio dissolvido é um

parâmetro não conservativo que funciona como bom indicador processos químicos e biológicos (GRASSHOFF *et al.*, 1999).

O oxigênio dissolvido foi medido a bordo pelo método inicialmente proposto por Winkler (1888), segundo a metodologia descrita por Hansen, H.P. *in*: Grasshoff *et al.*, (1999).

Amostras superficiais de água do mar foram coletadas com garrafa Niskin e, em seguida, transferidos cuidadosamente para frascos de vidro transparente até transbordar e sem que houvesse a formação de bolhas e, tampados com tampa de vidro esmerilhada. As amostras foram fixadas com sulfato de manganês e azida e foram armazenadas em local protegido da luz, por 30 minutos. Após esse tempo, 1mL de ácido sulfúrico 50% foi adicionado as amostras deixando reagir por 7 minutos. Em seguida, foi feita a titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,02N utilizando solução de amido 1% como indicador.

Os volumes das titulações foram anotados e utilizados no cálculo da concentração de oxigênio dissolvido (EQUAÇÃO 15).

$$\text{Concentração de OD (mg/L)} = \left(\frac{V_t \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 8 \times 1000}{50 \times [V - 4/V]} \right) \quad (15)$$

Onde V_t é o volume titulado, $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ é a normalidade do tiosulfato de sódio utilizado na titulação. O fator 8 é o valor em equivalente grama do oxigênio e, o 1000 para transforma a unidade para litros. A variável V corresponde ao volume do frasco utilizado na coleta.

Os dados do sensor de oxigênio obtidos pelo CTD foram comparados com os dados de OD obtidos pelo método descrito acima.

4.9 Temperatura e Salinidade

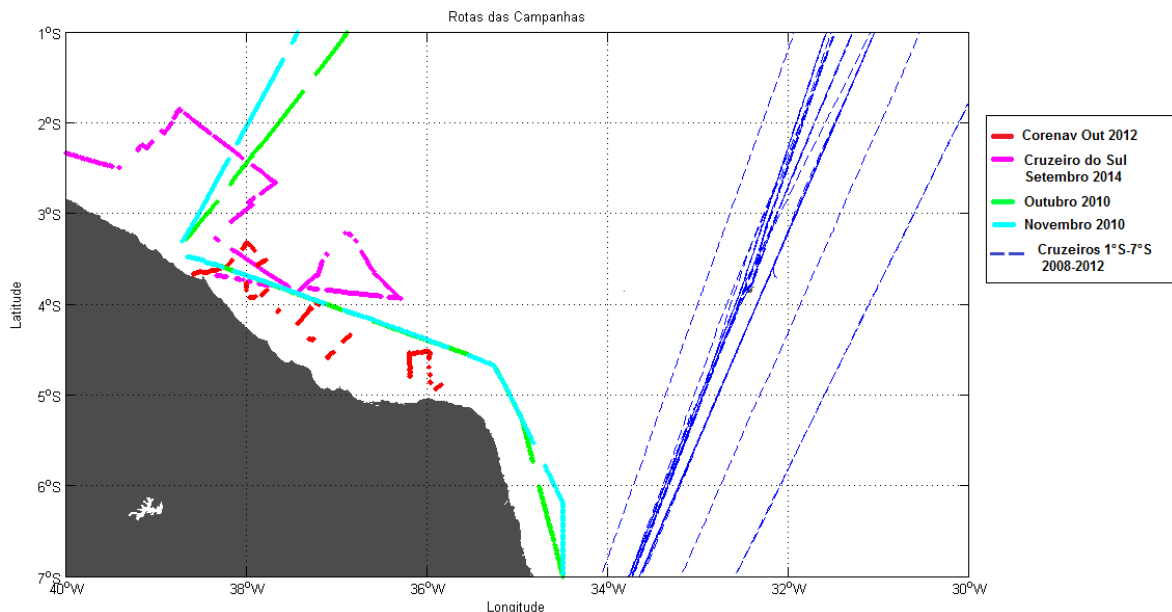
Os dados da temperatura e salinidade da superfície do mar foram obtidos através do termossalinômetro (SBE 21 SeaCAT Thermosalinograph). Este equipamento promove a determinação acurada da temperatura da superfície do mar e da condutividade que posteriormente é utilizada para o cálculo da salinidade. Os dados são gravados simultaneamente na memória e transmitidos para uma porta serial do computador, permitindo o registro de dados independente e aquisição de dados em tempo real.

4.10 Tratamento dos Dados

4.10.1 Navios Mercantes

Os dados dos navios mercantes usados neste trabalho compreendem um total 31 viagens ao longo de transectos 1°S - 7°S (pontilhado em azul na FIGURA 18). Além dessas 31 pernas, duas viagens, em outubro e novembro de 2010, aproximaram-se da costa, passando próximo aos pontos dos cruzeiros oceanográficos Corenav de outubro de 2012 (em vermelho, FIGURA 18) e Cruzeiro do Sul de Setembro de 2014 (em magenta, FIGURA 18).

Figura 18-Rotas de parcela 1°S - 7°S das campanhas dos Navios Mercantes e dos cruzeiros Corenav e Cruzeiro do Sul.

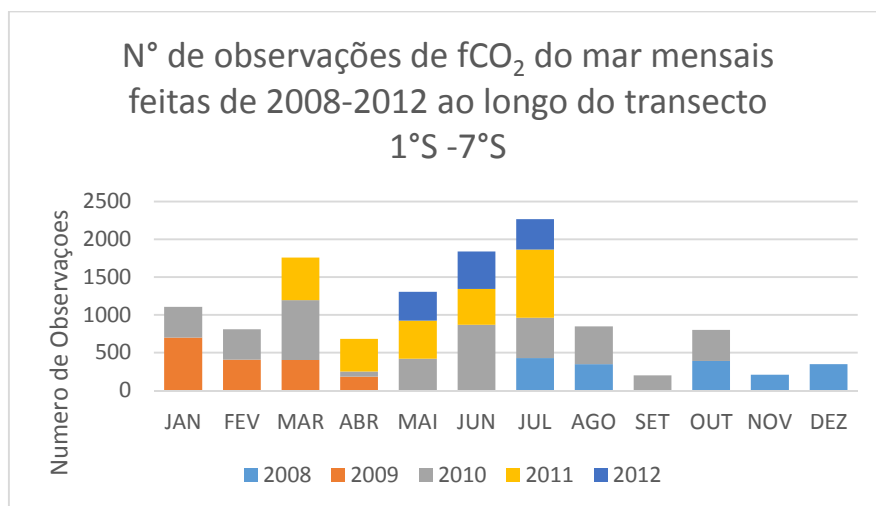


Fonte: Elaborado pelo autor.

Em 2008, foram trabalhados dados de 5 campanhas, que compreenderam os meses de julho, agosto, outubro, novembro e dezembro. Em 2009, foram 5 campanhas com dados dos meses de janeiro, fevereiro, março e abril. Juntando os dados de 2008 e 2009, podemos obter um registro de um ano quase completo de dados e visualizar um comportamento anual da região. Em 2010, foram realizadas 12 campanhas em 10 meses, que foram de janeiro a outubro, também possibilitando uma visualização do comportamento do CO_2 ao longo de aproximadamente um ano. Em 2011, tivemos dados de 6 campanhas em 3 meses diferentes e em 2012 foram 3 campanhas em 3 meses diferentes, totalizando mais de 12.000 observações ao longo

dos anos de 2008 a 2012, apenas de dados obtidos pelos navios mercantes (GRÁFICO 3).

Gráfico 3-Volume de dados coletados através de campanhas realizadas por Navios Mercantes entre 2008-2012 ao longo do transecto 1°S-7°S.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os anos de 2011 e 2012 são os com menor volume de dados. Em 2011, temos a sequência de meses que vai de março a julho e, em 2012, um trimestre que vai de maio a julho.

Os parâmetros medidos pelos navios de 1°S-7°S: fugacidade do CO₂ na água do mar (fCO_{2mar}), temperatura da superfície do mar (TSM) e salinidade da superfície do mar (SSM) permitiram avaliar o comportamento interanual e sazonal da região em relação ao CO₂. Com esse grande volume de dados, foram estudadas relações entre os parâmetros envolvidos com a fugacidade do CO₂ a fim de encontrar uma relação válida para a região do Atlântico Equatorial.

Os dados dos navios mercantes e das campanhas oceanográficas foram tratados utilizando os softwares Excel, para organizar os dados e elaborar gráficos de dispersão, em seguida o programa Statistica 8, para análises exploratórias dos dados, verificar a normalidade, cálculo de coeficientes de correlação e regressão e análises de agrupamento (Cluster Analysis) utilizando o método de Ward que agrupa as variáveis de acordo com a menor distância de ligação entre elas e usa para isso a distância euclidiana quadrática, e o programa Matlab foi utilizado para a elaboração de figuras, interpolação de dados de fugacidade, temperatura e salinidade na área de estudo e análises de regressão linear.

Primeiramente serão discutidos os dados dos 31 cruzeiros em oceano aberto e posteriormente, os dados dos cruzeiros costeiros, em seguida será uma comparação entre essas duas regiões.

4.10.2 Dados Costeiros

Os dados das campanhas oceanográficas costeiras passaram por um tratamento mais minucioso. Uma vez que os dados brutos foram gerados pelo programa em linguagem Labview, foi feita a limpeza desses dados, retirando os dados gerados em momentos em que o equipamento não estava funcionando em condições ótimas, de acordo com as observações feitas pelos operadores do sistema durante a campanha oceanográfica. Em seguida, esses dados foram organizados de acordo com o seu tipo: dados de medidas da atmosfera, dados de medidas da água do mar, dados de medidas dos gases padrões.

Em seguida, pode ser realizado o cálculo da fugacidade e do fluxo de acordo com os itens anteriores (4.4.1 e 4.4.2).

4.10.3 Desenvolvimento de algoritmo regional

Através dos dados dos navios mercantes, em virtude de seu maior volume, é possível encontrar relações entre os três parâmetros medidos, fugacidade do CO₂, temperatura e salinidade para o desenvolvimento de um algoritmo regional como uma forma de aplicar os dados existentes da região de oceano aberto para o prognóstico da fCO₂ na região costeira.

Essa relação foi obtida através de regressão linear, utilizando a fugacidade do CO₂ como variável dependente e os principais fatores que a controlam como as variáveis independentes.

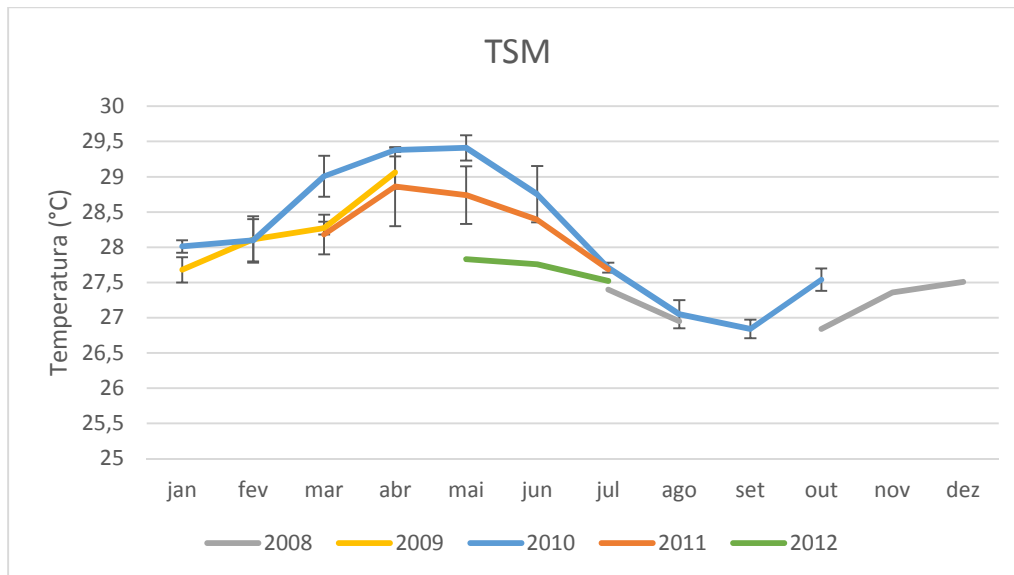
Ao encontrar uma boa relação entre esses fatores, esse algoritmo foi testado com os dados para a região costeira a fim de verificar se o mesmo é válido ou não também para essa região. Uma vez que a região costeira possui um volume menor de dados e uma variabilidade maior, o que dificulta encontrar relações entre a fugacidade do CO₂ e seus fatores controladores através de dados costeiros.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Temperatura e salinidade da superfície do mar e fugacidade do CO₂ para as campanhas dos Navios Mercantes 1°S-7°N no período de 2008-2012.

As medidas realizadas pelos navios mercantes 1°S-7°S mostraram que as médias mensais de TSM apresentaram um comportamento anual bem regular, apresentando um ciclo sazonal bem definido, com o primeiro semestre, geralmente, com médias mensais de temperatura mais elevadas que o segundo semestre. De acordo com as amostragens de 2008 e 2010, a TSM começou a aumentar entre os meses de setembro e outubro. Analisando as amostragens do primeiro semestre, ela foi crescendo até março, caracterizando o verão austral, atingindo o seu máximo nos meses de abril e maio, quando foram reportadas as maiores médias pluviométricas da região. Em seguida, em junho, a TSM começou a diminuir e atingiu os valores mínimos nos meses de agosto e setembro, durante o inverno austral. Pode-se observar pelo gráfico (GRÁFICO 4) que todos os anos apresentaram tendência similar em relação a TSM.

Gráfico 4-Gráfico das médias mensais da TSM ao longo dos anos de 2008-2012.



Fonte: Elaborado pelo autor

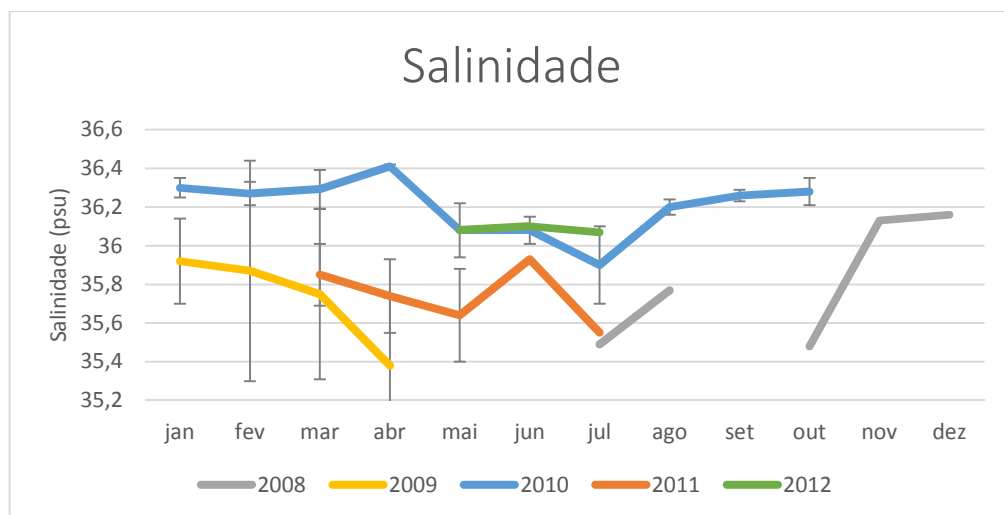
O comportamento da TSM é bastante regular, pois depende basicamente da incidência dos raios solares sob a superfície do oceano e no Equador essa incidência é bastante homogênea.

Em 2010, no entanto, foi observado um aumento mais pronunciado da temperatura, devido à forte anomalia de temperatura ocorrida neste ano. Eventos

climáticos anômalos ocorreram no período de janeiro e fevereiro de 2010, conforme indícios observados na atmosfera global e registrados em diversos estudos (BARRIOPEDRO *et al.*, 2011; KRISHNAN *et al.*, 2011) e centros mundiais de análise meteorológica. Essas estatísticas, foram consolidadas pela Organização Meteorológica Mundial (OMM) que se baseia em dados de três centros diferentes: o Escritório Meteorológico do Centro Hadley, no Reino Unido; o Centro Nacional de Dados Climáticos dos Estados Unidos (NCDC) e da NASA. De acordo com o National Climatic Data Center (NCDC), a temperatura dos oceanos bateu o recorde quadrimestral do século 20, com 0,57°C acima da média de 16,0°C. Neste período, o aquecimento foi mais pronunciado nas porções equatoriais dos oceanos, com destaque para o oceano Atlântico. Abril foi caracterizado, pelos centros climáticos mundiais, por condições muito quentes nos oceanos e, os dados de TSM obtidos pelos navios mercantes, ao longo de 2010, demonstraram essa condição climática diferenciada, com médias mensais mais elevadas ao longo de todo o primeiro semestre.

O comportamento da salinidade da superfície do mar (SSM) não foi tão bem definido como o da temperatura. A SSM apresentou maiores variações interanuais, mas foi possível identificar tendências parecidas de aumento e diminuição dos valores de salinidade entre os anos avaliados (GRÁFICO 5).

Gráfico 5-Gráfico do comportamento das medias mensais entre 2008-2012.



Fonte: Elaborado pelo autor.

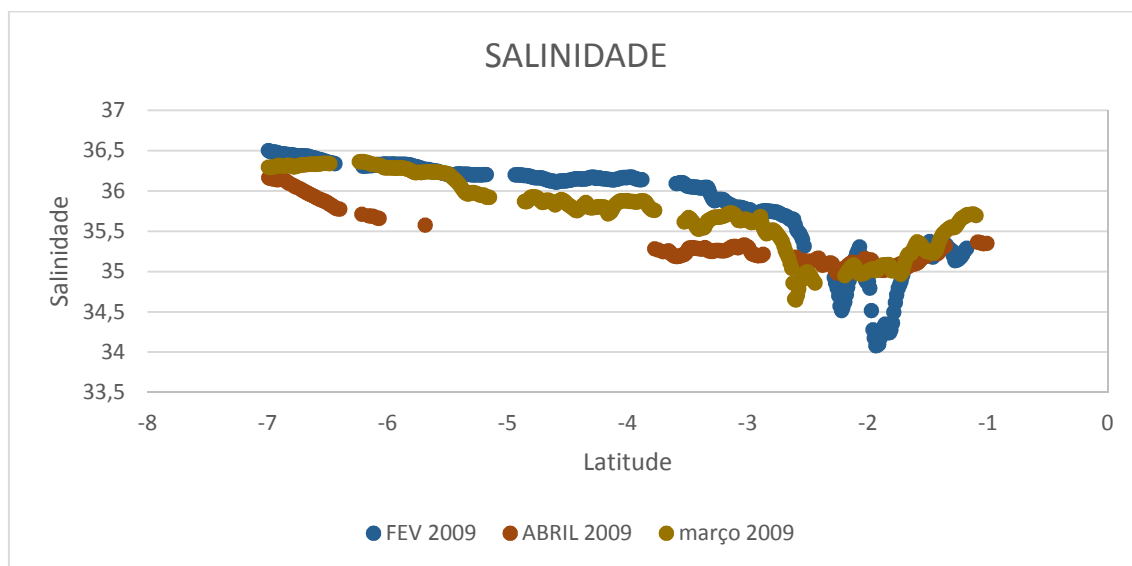
A salinidade na região Equatorial foi fortemente influenciada pela presença da ZCIT que por sua vez é um dos mecanismos causadores de chuvas na região e,

portanto, define a estação chuvosa que pode variar significativamente de um ano para o outro (MOLION; BERNARDO, 2002).

Em geral, os meses do segundo semestre apresentaram tendência de aumento da salinidade, após julho, com a escassez das chuvas. No primeiro semestre, a partir de fevereiro, a salinidade diminuiu, em virtude do aparecimento das chuvas.

Em 2009, as médias mensais de salinidade atingiram valores mais baixos devido à forte presença da ZCIT nos meses amostrados, aumentando a incidência de chuvas na região. Durante a estação chuvosa de 2009, foram observadas as maiores variações da amplitude mensal da fCO_2 (TABELA 2) e essas variações são explicadas, principalmente pela variabilidade da salinidade causada pela presença da ZCIT em aproximadamente $2^{\circ}S$ - $3^{\circ}S$ (GRÁFICO 6).

Gráfico 6-Salinidade da superfície do mar durante os cruzeiros $1^{\circ}S$ - $7^{\circ}S$ de fevereiro a abril de 2009.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento da salinidade foi um pouco diferente em 2010, em virtude desse ano ter sido um ano atípico, observou-se um aumento da média mensal da salinidade em abril, enquanto que nos outros anos a tendência é de diminuição da salinidade nesse mês.

Tabela 2 – Dados TSM, SSM e fCO₂ das campanhas realizadas pelo navio mercante MS Monte Olívia nos anos de 2008 e 2009.

Período	TSM máx.	TSM mín.	Amplitude	Média	SSM máx.	SSM mín.	Amp.	Média	fCO ₂ máx.	fCO ₂ mín.	Amp.	Média
jul/08	28	27,05	0,5	27,4±0,15	35,68	35,15	0,53	35,49±0,16	390,1	368,9	21,2	381,78±5
ago/08	27,46	26,17	1,29	26,95±0,39	35,9	35,6	0,3	35,77±0,08	404,4	378,5	25,9	388,15±5,81
out/08	27	26,69	0,31	26,84±0,08	35,65	35,36	0,29	35,48±0,07	399,4	385,3	14,18	393,86±4
nov/08	27,55	27,25	0,3	27,36±0,09	36,19	36,1	0,09	36,13±0,02	403,3	394,5	8,8	399,73±2,85
dez/08	27,71	27,34	0,37	27,51±0,12	36,31	36	0,31	36,16±0,07	408,4	400,8	7,6	404,47±1,8
jan/09	28,2	27,32	0,88	27,65±0,18	36,32	35,30	1,02	36,06±0,22	421,3	390	31,3	407±6,11
fev/09	28,51	27,17	1,34	28,11±0,33	36,5	34,08	2,42	35,87±0,57	422	370,7	51,3	409,22±12,7
mar/09	28,45	28	0,45	28,27±0,09	36,37	34,65	1,72	35,75±0,44	420,4	392,8	27,6	409,12±7,53
abr/09	29,46	28,4	1,06	29,06±0,23	36,17	34,98	1,19	35,38±0,35	413,2	387,4	25,8	402,29±7,62

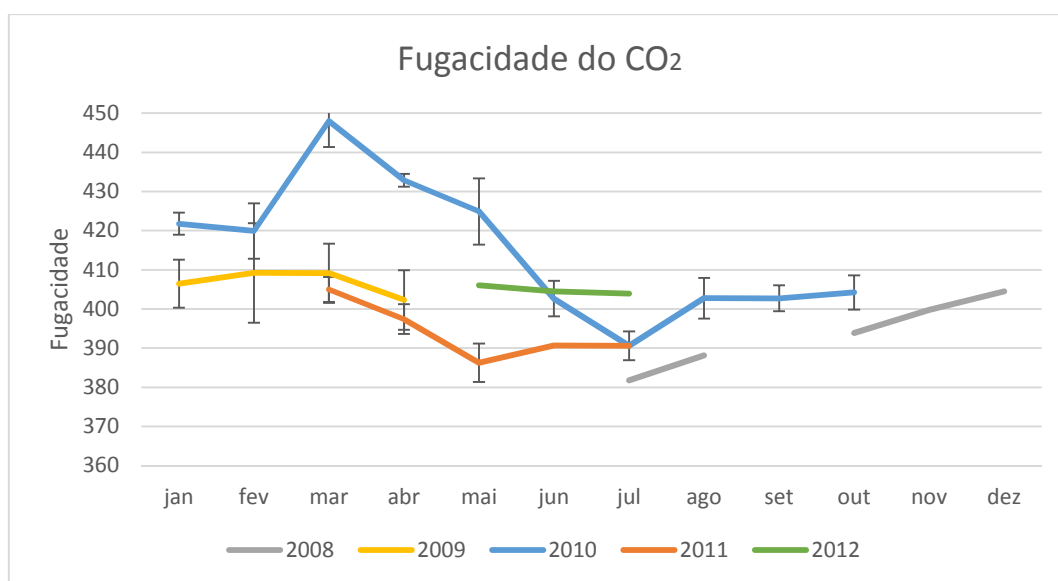
Fonte: Elaborado pelo autor com os dados fornecidos pelo CDIAC.

Provavelmente, como a salinidade está intimamente relacionada com o equilíbrio entre precipitação e evaporação, o aumento da temperatura nesse ano pode ter resultado em aumento da evaporação e causado essa elevação na salinidade. Nos demais anos, podemos observar que a salinidade diminui nos meses de fevereiro, março e abril, meses em que ocorrem as chuvas e, a salinidade aumenta no período seco do ano, no segundo semestre.

Em relação à fugacidade do CO₂, pode-se observar através do gráfico das médias mensais ao longo dos anos de 2008-2012, que existe um padrão sazonal, que acompanha as variações de temperatura e salinidade.

Em 2010, entre os meses de março e abril a fugacidade foi bastante elevada, devido, provavelmente, ao aumento da temperatura. Nos outros anos a fugacidade também é mais elevada no primeiro semestre mas não de forma tão acentuada, diminui nos meses de março a junho e volta a aumentar em julho até dezembro (GRÁFICO 7).

Gráfico 7-Gráfico das médias mensais de fCO₂ entre 2008-2012.



Fonte: Elaborado pelo autor.

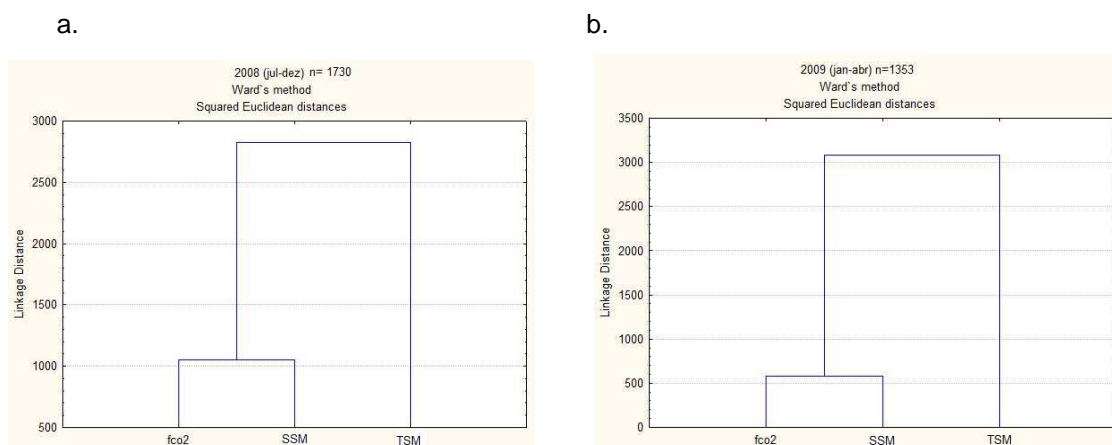
5.1.2 Avaliação estatística da variabilidade interanual e sazonal da fugacidade do CO₂, temperatura e salinidade da superfície do mar dos navios mercantes 1°S-7°N no período de 2008-2012.

Ao agrupar as variáveis fCO₂, salinidade e temperatura, através da análise de agrupamento, foi demonstrada a relação entre a fCO₂ e essas duas

variáveis termodinâmicas, isto é, a variabilidade da fugacidade do CO₂ da água do mar nessa região significativamente relacionada com as variações da temperatura e da salinidade da superfície do mar.

Analisando os anos de 2008 e 2009, podemos verificar que, nesse período, a fCO₂ esteve mais relacionada com a salinidade, provavelmente por este ter sido o parâmetro que mais variou e que portanto, comandou a variabilidade da fCO₂ (GRÁFICO 8).

Gráfico 8-Análise de Agrupamento das variáveis fCO₂, TSM e SSM nos anos de (a) 2008 (b) 2009.



Fonte: Elaborado pelo autor

Utilizando a análise de correlação entre a fCO₂ e a salinidade, para o ano de 2008, encontrou-se uma correlação significativa ($p < 0,01$) com $R_{\text{Spearman}} = 0,66$. A correlação da temperatura com a fCO₂ apresentou um $R_{\text{Spearman}} = 0,23$. Esses resultados corroboram com o agrupamento apresentado acima que aponta uma maior relação entre a fCO₂ e a salinidade para o ano de 2008.

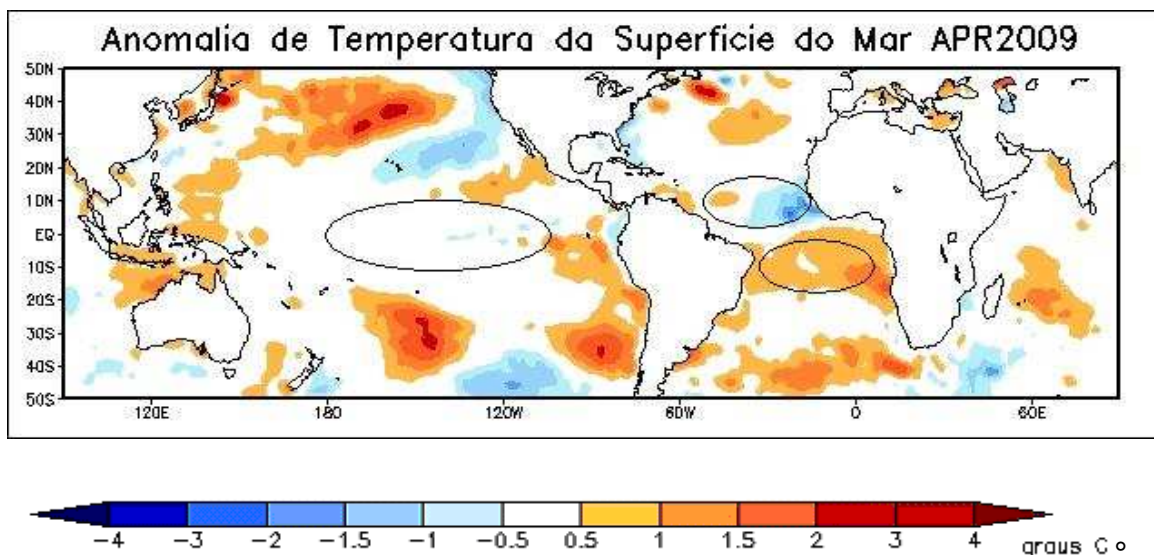
Para 2009, a correlação entre fCO₂ e salinidade foi também significativa ($p < 0,01$) com $R_{\text{Spearman}} = 0,58$ e a relação fCO₂ e temperatura apresentou $R_{\text{Spearman}} = 0,23$ que corrobora também com o agrupamento para esse ano. De fato, existem outros fatores não avaliados aqui, que juntamente com a salinidade e a temperatura ocasionam a variabilidade da fugacidade do CO₂, porém, com os dados do presente estudo, somente foi possível avaliar a contribuição desses dois principais.

Os anos de 2008 e 2009 foram marcados por um intenso período chuvoso no nordeste do Brasil. Com o aumento das chuvas, a salinidade

provavelmente pode ter sido a variável que mais se alterou e que mais causou variabilidade interanual na fugacidade do CO₂.

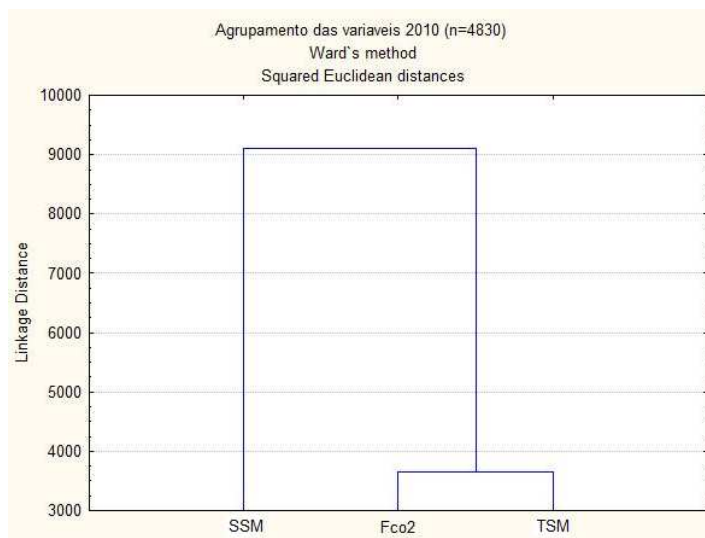
Em 2009, nos meses de março, abril e maio, representados por abril na Figura 25, a condição de La Niña, no Pacífico Tropical, desintensificou-se, porém no Atlântico tropical, a situação térmica evoluiu para um quadro associado à ocorrência de chuvas mais intensas no Nordeste do Brasil, com anomalias de TSM positivas (representado na cor laranja) no setor sul da bacia, e negativas (azul) e em torno da média (branco) no setor norte desta, característica que persistiu até maio de 2009. Essas características térmicas foram responsáveis pela descida e localização da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) sobre o norte da região Nordeste, causando chuvas intensas nessa região e no estado do Ceará (FIGURA 19).

Figura 19-Anomalia de TSM em ABRIL 2009.



Fonte: Funceme

Em 2010, ao relacionar as mesmas variáveis, a relação muda e dessa vez, o agrupamento mostra que é a temperatura que está mais relacionada à fugacidade do CO₂ (GRÁFICO 9). A análise de correlação da fCO₂ com a temperatura foi significativa ($p < 0,01$) e o R_{Spearman} calculado para esses dois parâmetros foi de 0,59 enquanto que para a relação da fCO₂ com a salinidade ($p < 0,01$) o R_{Spearman} foi de apenas 0,15 confirmando o agrupamento feito pelo método de Ward para 2010.

Gráfico 9-Análise de Agrupamento das variáveis fCO₂, TSM e SSM em 2010.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse ano, diferentemente de 2009, as chuvas foram abaixo da média e as temperaturas da superfície do mar bastante elevadas, podem ter causado variação na variabilidade da fCO₂ ao longo do ano.

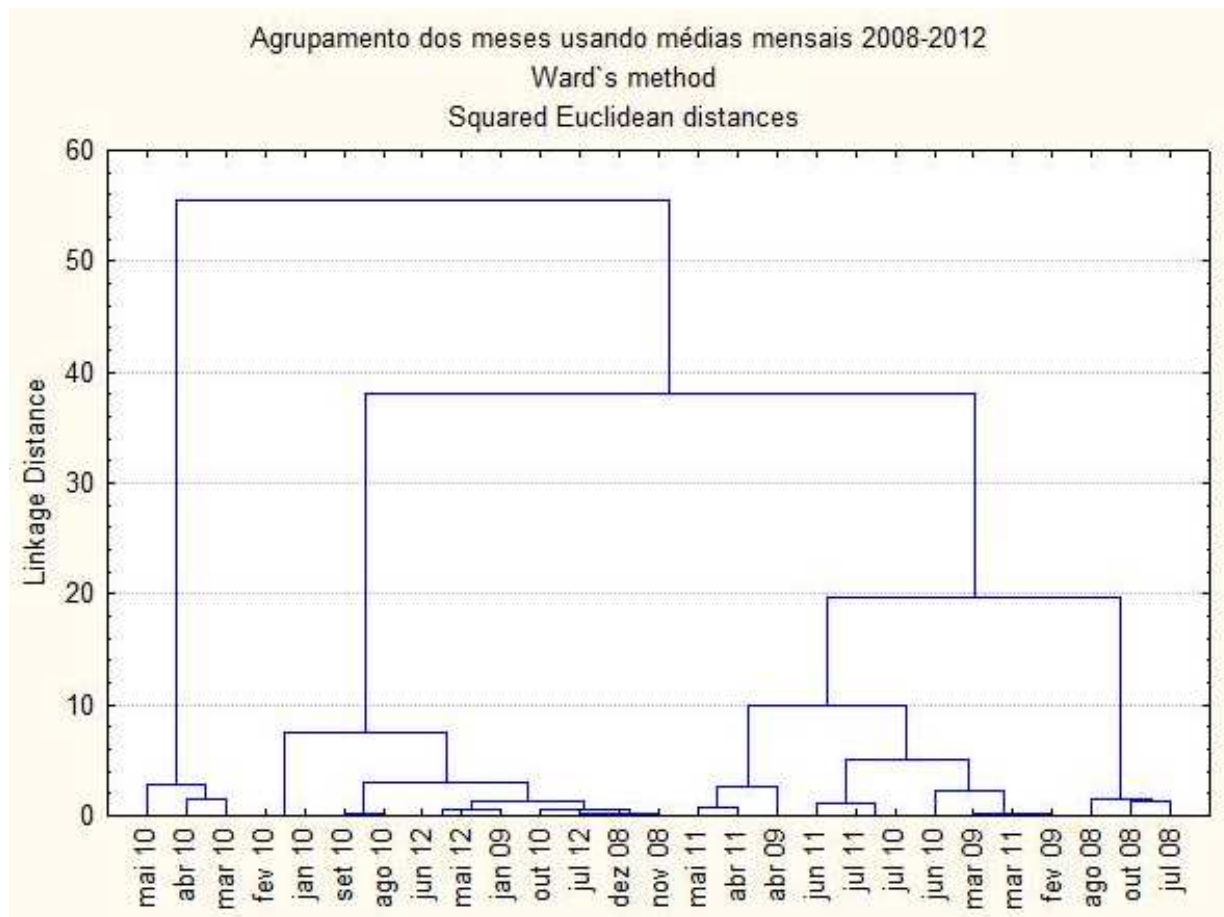
Em 2011, o agrupamento seguiu a tendência de 2010 ainda com maior influência da temperatura, porém a correlação entre a fugacidade do CO₂ e as variáveis não foram muito distintas e em 2012 a fCO₂ não apresentou correlação significativa com a temperatura e apresentou correlação muito pequena com a salinidade para os meses amostrados.

Ao agrupar os meses amostrados de 2008 a 2012, pode-se observar que existe um variabilidade interanual e sazonal. A variabilidade interanual parece ser maior que a sazonal, isso pode ser observado pois, os anos agruparam-se quase que separadamente devido às diferenças ocorridas entre eles. Apenas alguns meses iguais ou próximos de anos diferentes formam grupos (GRÁFICO 10).

O ano de 2008 se dividiu em dois grupos, um com os meses de julho, agosto e outubro e outro com os meses de novembro e dezembro agrupando com anos diferentes. Em 2009, os meses do ano não se agruparam, eles se separam para agrupar com outros meses similares em anos diferentes. Em 2010, os meses de janeiro a maio ficaram mais próximos no agrupamento, talvez por esse ter sido um ano mais diferente dos demais, sendo a variação interanual maior nesse período do primeiro semestre. Poucos de meses de 2010, como por exemplo junho e julho, agruparam com meses semelhantes em anos diferentes,

nesse caso a sazonalidade foi maior. Em 2011 e 2012, meses subsequentes ficaram mais próximos.

Gráfico 10-Variabilidade Interanual e sazonal da fCO₂. Agrupamento das médias mensais das variáveis ao longo dos meses amostrados par os anos de 2008-2012.



Fonte: Elaborado pelo autor.

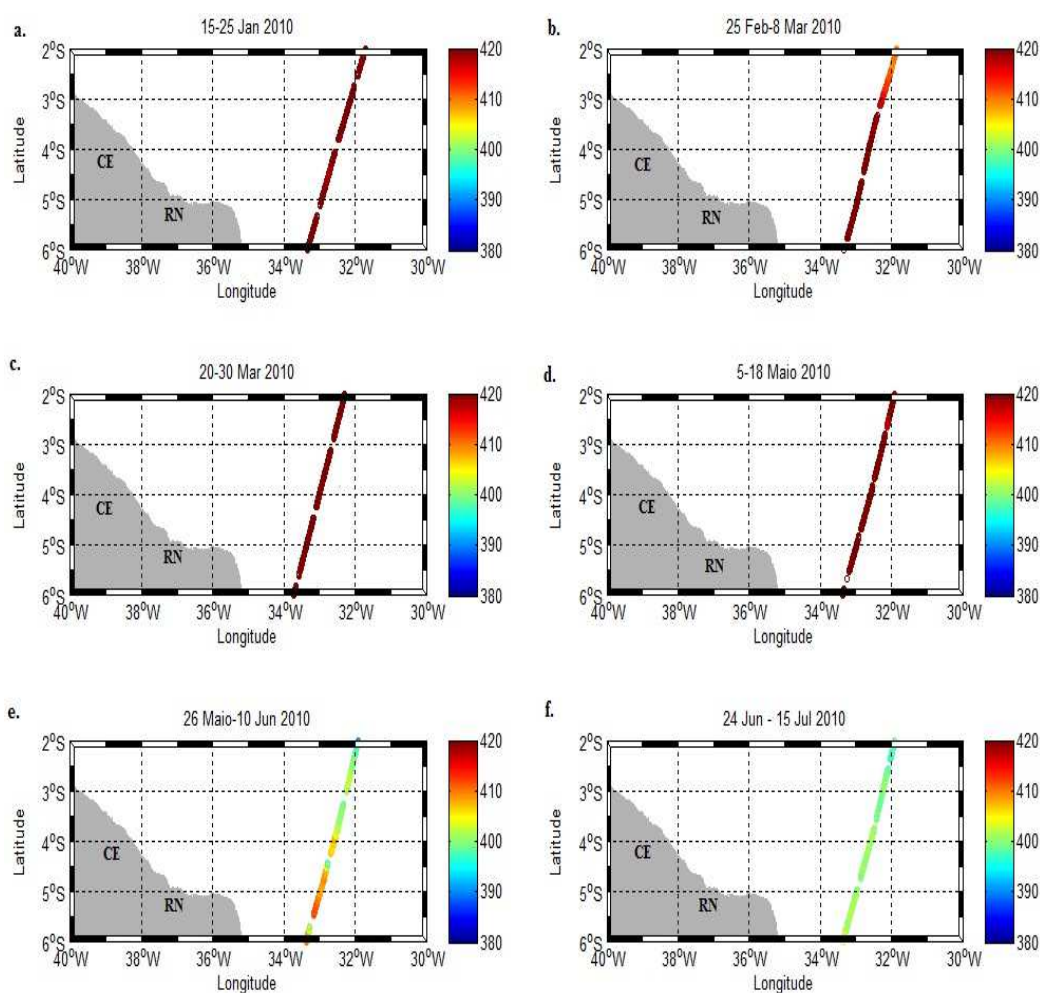
5.2 Avaliação comparativa da variabilidade da fCO₂ na região costeira e oceânica em 2010.

Como 2010 apresentou um comportamento sazonal marcante, foi analisado separadamente e, as campanhas realizadas no mês de outubro de 2010 foram utilizadas para comparar os dados costeiros obtidos em outubro de 2012 pelo Corenav III. Para este ano, os dados da fugacidade do CO₂ ao longo do primeiro semestre (FIGURA 20) mostram que os meses de janeiro a maio (20.a, 20.b, 20.c e 20.d) apresentaram os maiores valores de fugacidade do CO₂. A variabilidade da fCO₂ durante esse período (janeiro a maio) foi muito pequena,

a $f\text{CO}_2$ foi em média $429,5 \pm 11,5$ μatm . O maior média mensal durante todo o ano foi registrada em março, $448,2 \pm 7,4$ μatm .

Esses valores foram diminuindo do final de maio para junho (20.e) e na perna junho-julho (20.f) foram ainda mais baixos, apresentando uma diminuição gradativa nos valores até chegar aos menores valores obtidos ao longo do ano no mês de julho. Em agosto (Figura 20.b), esses valores voltaram a aumentar. Os elevados valores de $f\text{CO}_2$ se deveram, provavelmente, ao aumento da TSM que apresentou valores bastante elevados durante esse período, correspondente ao verão austral.

Figura 20-Fugacidade do CO_2 no primeiro semestre de 2010 obtida pelos navios mercantes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A FIGURA 20 mostra as seis pernas, que representam o primeiro semestre de 2010. Os valores máximos e mínimos para os parâmetros medidos encontra-se na TABELA 3.

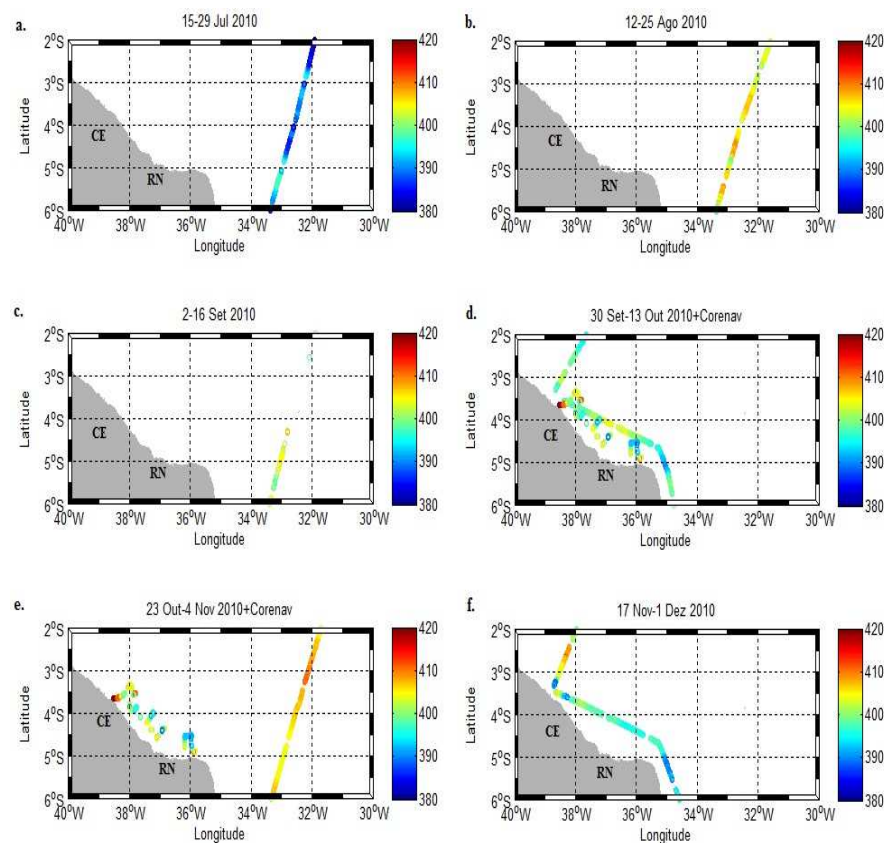
Tabela 3 - Dados TSM, SSM e fCO₂ das campanhas realizadas pelo navio mercante MS Rio Blanco no ano de 2010.

Período	TSM máx.	TSM mín.	Amp.	Média	SSM máx.	SSM mín.	Amp.	Média	fCO ₂ máx.	fCO ₂ mín.	Amp.	Média
jan/10	28,29	27,77	0,52	28,01±0,09	36,4	36,22	0,18	36,3±0,05	427	406,6	20,4	421,78±2,79
fev/10	28,63	27,62	1,01	28,1±0,3	36,4	36,19	0,21	36,27±0,06	433,1	408,6	24,5	419,94±7,08
mar/10	29,57	28,22	1,35	29,01±0,29	36,69	35,97	0,72	36,29±0,1	458,00	425,40	32,6	447,97±6,61
abr/10	29,43	29,31	0,12	29,38±0,03	36,44	36,38	0,06	36,41±0,01	435,1	424,5	10,6	432,85±1,62
mai/10	29,71	28,91	0,8	29,41±0,18	36,29	35,56	0,73	36,08±0,14	441,5	407,4	34,1	424,9±8,43
jun/10	29,59	28,26	1,33	28,75±0,4	36,51	35,93	0,58	36,09±0,07	413,00	390	23	402,64±4,54
jul/10	27,86	27,55	0,31	27,71±0,07	36,13	35,37	0,76	35,9±0,2	398,6	379,1	19,5	390,6±3,67
ago/10	27,43	26,64	0,79	27,05±0,2	36,28	36,13	0,15	36,2±0,04	409,6	385,5	24,1	402,75±5,18
set/10	27,05	26,68	0,37	26,84±0,13	36,36	36,2	0,16	36,26±0,03	407,4	390,7	16,7	402,73±3,28
out/10	27,78	27,13	0,65	27,54±0,16	36,47	36,19	0,28	36,28±0,07	411,1	392,7	18,4	404,22±4,36
mar/11	29,34	29	0,34	28,18±0,08	36,54	35,23	1,31	35,85±0,37	412,3	398,7	13,6	405±3,09
abr/11	29,08	28,51	0,57	28,86±0,15	36,26	35,27	0,99	35,74±0,29	406,2	383,1	23,1	397,42±6,89
mai/11	29,5	28,11	1,39	28,74±0,28	36,08	35,31	0,77	35,64±0,16	394,4	379,2	15,2	386,24±3,17
jun/11	29,02	27,15	1,87	28,39±0,56	36,295	35,67	0,63	35,93±0,19	399,4	383	16,4	390,64±3,77
jul/11	28,17	26,6	1,57	27,68±0,41	36,32	35,292	1,03	35,96±0,24	402,20	381,1	21,1	390,61±4,92
mai/12	28,13	27,31	0,82	27,83±0,25	36,22	35,97	0,25	36,08±0,08	418	390,9	27,1	406,06±8,56
jun/12	27,96	27,42	0,54	27,76±0,1	36,23	35,96	0,27	36,1±0,05	413,4	396,6	16,8	404,46±3,85
jul/12	27,85	26,6	1,25	27,52±0,3	36,34	35,75	0,59	36,07±0,14	417,7	392	25,7	403,92±6,03

Fonte: Elaborado pelo autor com os dados fornecidos pelo CDIAC.

Durante o segundo semestre de 2010, uma variabilidade maior na fugacidade do CO₂ no oceano pode ser observada. Na segunda quinzena de julho os valores para fCO₂ são os menores registrados ao longo do ano, chegando a $390,6 \pm 3,7 \mu\text{atm}$. Nos meses de agosto, setembro e outubro, esses valores aumentaram um pouco mas, em média, são valores menores que os do primeiro semestre. As campanhas de 30 de setembro a 13 de outubro e de 17 de novembro a 1 de dezembro fizeram percursos contornando a costa. Nessas duas campanhas podemos observar uma maior variabilidade. Ou seja, ao se aproximar da costa a variabilidade da fugacidade do CO₂ aumentou (FIGURA 21).

Figura 21-Fugacidade do CO₂ no segundo semestre de 2010, com registros em oceano aberto pelos navios mercantes e próximos à costa pelo navios mercantes e pelo cruzeiro Corenav III.



Fonte: Elaborado pelo autor.

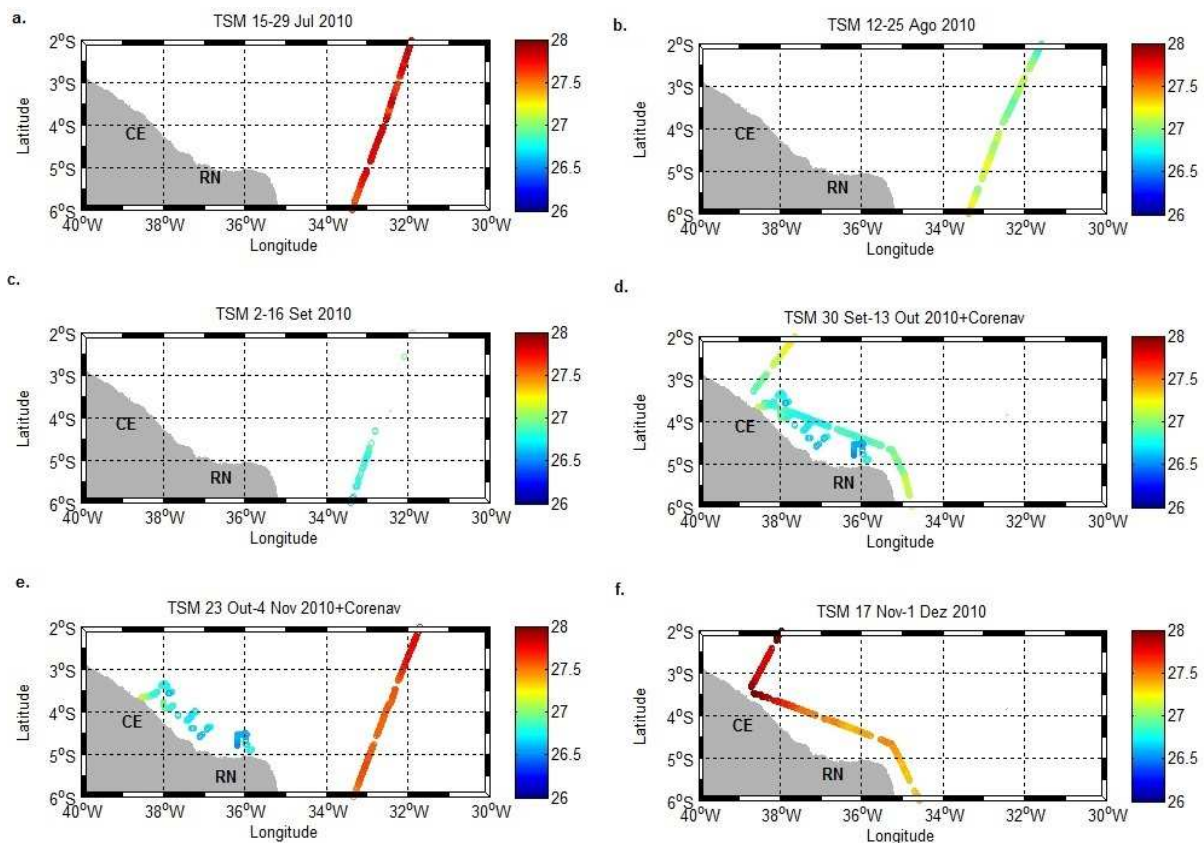
A campanha do Corenav III de 2012 foi plotada junto com as campanhas de Outubro (21.d e 21.e). Na figura 19.d a média dos valores obtidos no navio mercante são de $397,9 \pm 3,4 \mu\text{atm}$ e na campanha Corenav III, dois anos mais tarde obteve média de $401,7 \pm 8,6 \mu\text{atm}$ para a fCO₂ no oceano. Os valores obtidos em 2010 e 2012, foram bem próximos, mesmo tendo sido usados equipamentos distintos. Este fato demonstra que o controle analítico dos dados foi eficaz, como será discutido

posteriormente. A campanha do Corenav III obteve alguns valores mais elevados ao se aproximar mais da costa. Na figura 21.e pode ser observada uma diferença maior entre os valores registrados próximo à costa e mais afastados da costa. Enquanto os valores de $f\text{CO}_2$ em oceano aberto começam a aumentar, a variabilidade na costa provavelmente se mantém.

A TSM sofreu pouquíssima variação ao longo do primeiro semestre. Manteve uma média elevada ao longo dos meses que correspondem ao verão austral, com temperaturas que chegaram a máxima de $29,7^\circ\text{C}$ em maio e mínima de $27,6^\circ\text{C}$ em fevereiro.

No semestre é que foram observadas maiores variações da TSM em 2010 (FIGURA 22).

Figura 22-TSM nas campanhas do segundo semestre de 2010.



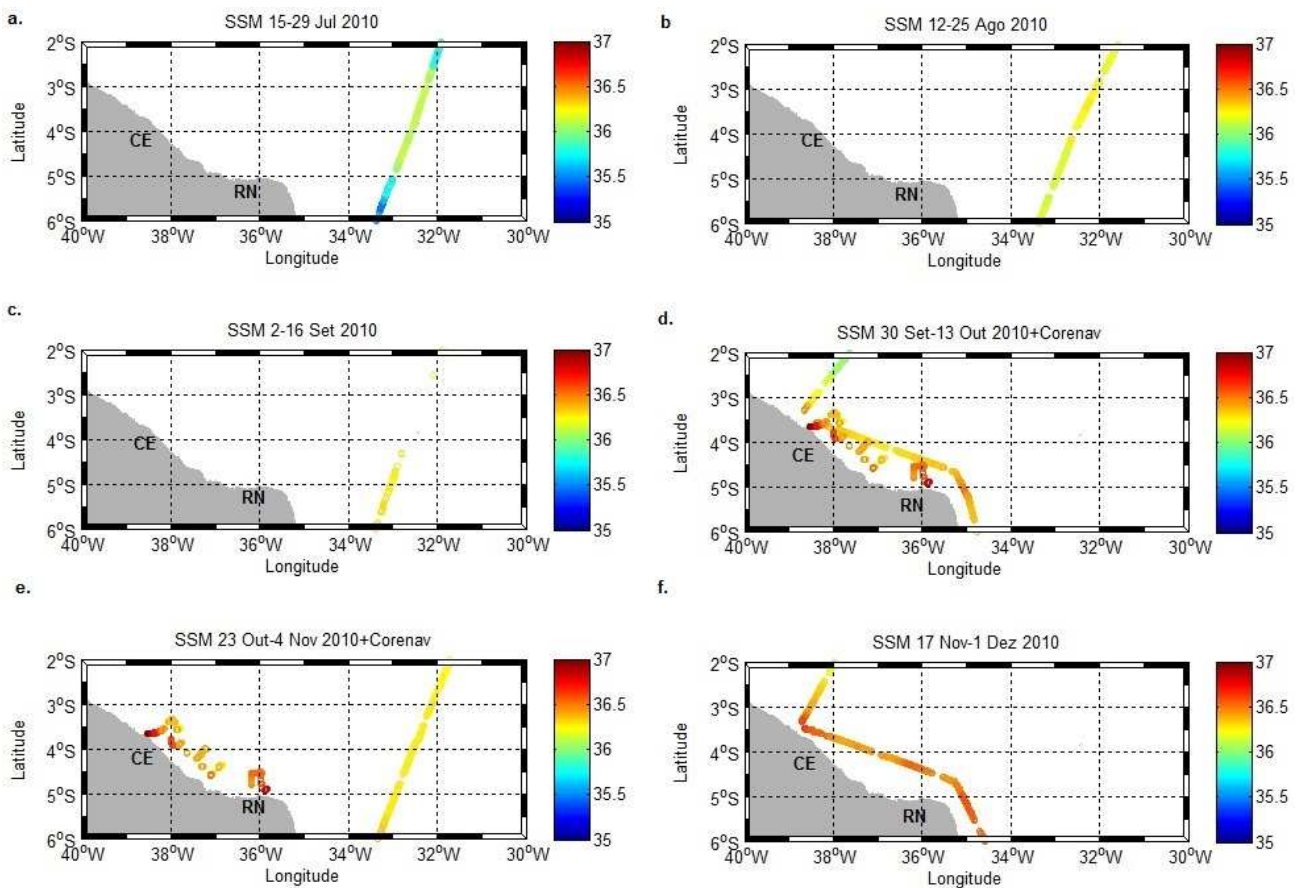
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 22.d quando temos a rota do navio mercante de 2010 próxima a costa junto à rota feita pelo Corenav em 2012, os valores de temperatura medidos pelos dois são parecidos, mesmo entre anos diferentes. No entanto, na figura 22.e pode-se conferir que os valores de oceano aberto estão bem diferentes dos costeiros, mostrando que a variabilidade da TSM entre a costa e o oceano aberto também é

diversa. Na figura 22.f observa-se que a temperatura da costa foi elevada. A condição da TSM foi alterada de um mês para o outro em 2010 como mostram 22.d e 22.f e, embora este comportamento seja similar em outros anos, ressalta-se que neste (2010) as temperaturas foram mais elevadas durante todo o ano, comparado aos demais anos, como discutido anteriormente.

No primeiro semestre de 2010, a salinidade apresentou valores elevados e com baixa variabilidade até março, com valores que variaram entre 36,7 e 35,9. A salinidade apresentou pouca variabilidade no segundo semestre de 2010 (FIGURA 23), mostrando que, provavelmente a temperatura assumiu o controle da fCO_2 .

Figura 23-SSM nas campanhas do segundo semestre de 2010.



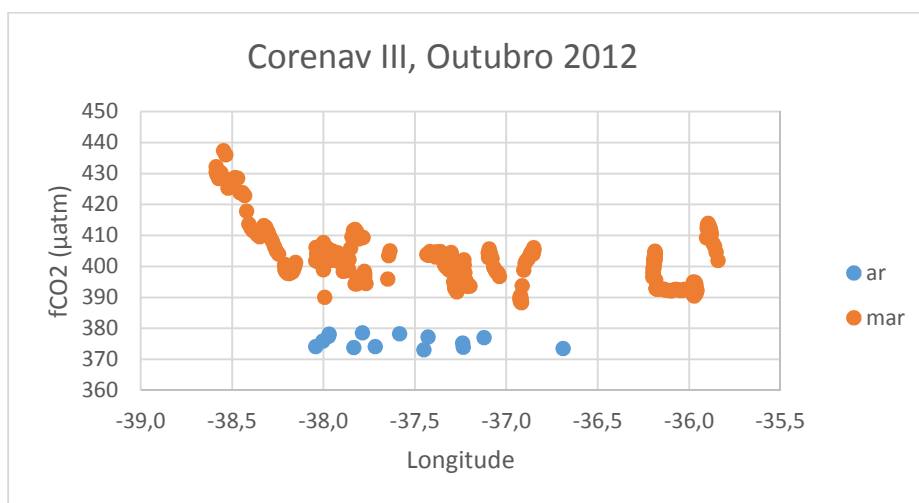
Fonte: Elaborado pelo autor.

Novamente, foi possível, também com a salinidade, observar maior variabilidade na região costeira em comparação ao oceano aberto, ainda que as médias dos valores sejam parecidas (23.e). A distribuição dos dados de oceano aberto parece mais homogênea e as variações mais graduais, em virtude da variação de latitude, enquanto que na costa parece haver uma maior dinâmica de fatores envolvidos.

5.3 Distribuição da Fugacidade do CO₂, temperatura, salinidade, CID e AT na Campanha Corenav III.

Durante o cruzeiro Corenav III, ocorrido em Outubro de 2012, a média dos valores de fugacidade do CO₂ atmosférico foi $375,8 \pm 2,0 \mu\text{atm}$, apresentando valores sempre abaixo dos valores obtidos para a fugacidade do CO₂ da água do mar que foram em média de $401,7 \pm 8,6 \mu\text{atm}$ (GRÁFICO 11).

Gráfico 11- Fugacidade do CO₂ na água do mar e na atmosfera durante o período do cruzeiro Corenav III, ocorrido em Outubro de 2012.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esses valores indicam que a região funcionou como fonte de CO₂ para a atmosfera ao longo desse período. O Atlântico tropical é, em geral, uma fonte de CO₂ para a atmosfera devido ao *upwelling* equatorial que fornece águas ricas em CO₂ para a superfície que são transportadas em direção ao oeste pela Corrente Sul Equatorial (CSE) (LEFÈVRE *et al.*, 2010). Segundo Andrié *et al.* (1986), o aquecimento das águas superficiais fluindo da costa africana em direção à costa americana é responsável pelo aumento da fCO₂ no Atlântico oeste. Altos valores de fCO₂ tem sido encontrados por diversos estudos (OUDOT *et al.*, 1987, LEFÈVRE *et al.*, 2013). Na região costeira, próximo à influência de descargas fluviais, espera-se que haja alguma alteração nesse padrão que gere variabilidade. No entanto, nesta época do ano, não foi possível verificar nenhuma alteração que fosse capaz de causar subsaturação de CO₂ do oceano em relação à atmosfera.

Poucos cruzeiros conseguiram medir concentrações de CO₂ na água do mar abaixo dos níveis atmosféricos na região oeste do Atlântico tropical e quando isso

acontece, esses valores são explicados pela influência exercida pelas águas provenientes do Rio Amazonas, que consegue alcançar a região próxima à 55°O como foi verificado por Lefèvre *et al.*, (2010).

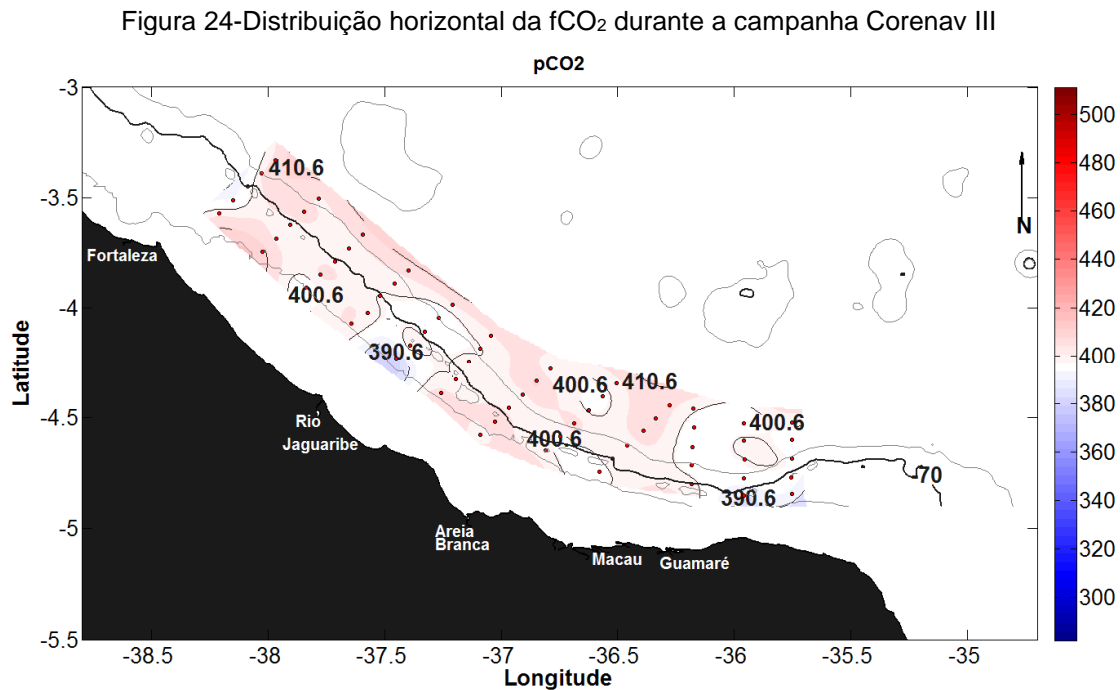
A retroflexão da Corrente Norte do Brasil (CNB) pode transportar águas do Amazonas mais a leste representando uma contribuição enorme para a retirada de CO₂ atmosférico para o oceano. Quando as águas do Amazonas se misturam com as águas oceânicas, a turbidez diminui e a produtividade biológica aumenta, diminuindo o carbono inorgânico dissolvido, a salinidade e a fCO₂. Há ainda outro fator que explica fCO₂ na água do mar abaixo da atmosférica nesta região, é a presença da zona de convergência intertropical (ZCIT) em determinadas épocas do ano associada com eventos de altas precipitações e conseqüentemente baixa salinidade, provavelmente afetando o balanço do CO₂ no Atlântico tropical (LEFÈVRE *et al.*, 1998, TERNON *et al.*, 2000, KÖTZINGER, 2003).

Lefèvre *et al.*, 2010 conseguiram medir a subsaturação de CO₂ do oceano em relação à atmosfera em regiões do Atlântico tropical (5°S-10°N, 65-35°O) com valores de fCO₂ que variaram de 120 a 425 µatm, associadas a variações de salinidade de 17 a 36,5 e de temperaturas da superfície do mar de 26 a 30°C. A variabilidade da salinidade na região apresentou-se muito mais forte em comparação à variabilidade da temperatura, e foi associada ao imenso aporte de água doce proveniente do rio Amazonas em fevereiro e março, período de maior descarga, e também em agosto, mas desta vez não relacionada ao período de altas descargas do Amazonas, mas às correntes superficiais, o início da retroflexão da CNB que é capaz de transportar as águas do Amazonas para longe da costa.

A distribuição horizontal da fugacidade do CO₂ da água do mar na região durante o cruzeiro é representada na FIGURA 24. O valor máximo de fCO₂ chegou a 411,3 µatm e o mínimo 382,4 µatm. A média obtida foi de 401,9±4,9 µatm. Os pontos onde foram observados os menores valores da pCO₂ se encontram na radial próxima à Fortaleza, na região próxima ao Rio Jaguaribe e no extremo leste do mapa amostral, após Guamaré. Sendo que o menor valor esteve situado no primeiro ponto da radial próxima ao Rio Jaguaribe.

Vários fatores podem ser responsáveis pelas variações na fugacidade do CO₂, dentre eles fatores físicos e biológicos. Há muita discussão em torno da variabilidade do CO₂ em regiões próximas à costa. Elas representam interfaces dinâmicas de circulação de carbono orgânico entre os ambientes marinho, terrestre e

estuarino (BAUER *et al.*, 2013; CHEN; BORGES, 2009), podendo apresentar uma grande variedade de processos influenciando a dinâmica do CO₂. Há um grande debate a respeito do papel dos oceanos costeiros como fonte ou sumidouro de CO₂ atmosférico e se a produtividade primária nesses ambientes é exportada ou reciclada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No caso da região que foi amostrada neste estudo, os mecanismos que podem estar atuando nessa região são resultado de uma influência continental bastante limitada na plataforma continental, pelo menos durante o período observado, que ocorreu durante a estação seca. O que foi amostrado, na verdade, foi a predominância de águas oceânicas na plataforma continental, uma vez que a origem de CO₂ nessa região, na estação seca, vem de águas oceânicas tropicais supersaturadas em CO₂ e não do aporte continental. Como não existem na região as ressurgências de plataformas continentais, nem aportes fluviais significativos nessa época do ano, seus ambientes são menos produtivos e tendem a ser oligotróficos. A influência dos fluxos de matéria orgânica terrestre para o oceano através dos rios observados em várias regiões do mundo por LUDWIG *et al.*, 1996 não ocorreram aqui, onde a influência dos rios depende de uma estação chuvosa expressiva e nem sempre presente.

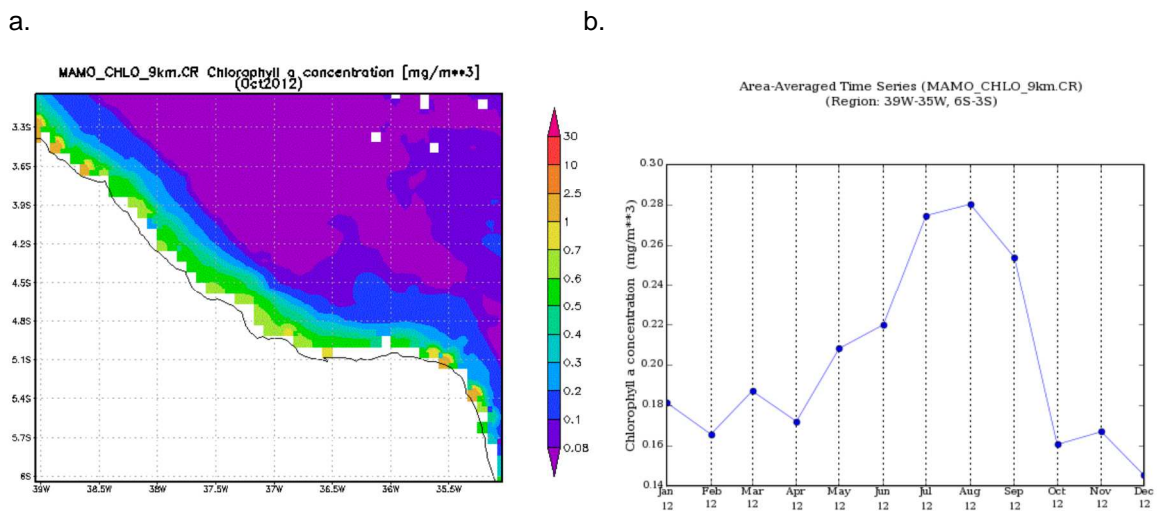
Dias *et al.*, (2013), durante o período de máxima descarga fluvial do Rio Jaguaribe mediu uma pluma estuarina de 6Km, cuja influência se estende apenas à porção interna da plataforma continental, isso indica que a intrusão de águas oceânicas na plataforma continental é mais forte que a influência continental não tendo portanto, ainda sido observada variabilidade entre a costa e o oceano aberto de uma forma significativa na região.

No entanto, como o ponto onde a $f\text{CO}_2$ apresentou menor valor localizou-se mais próximo à contribuição do Rio Jaguaribe, isso indica que talvez, durante uma estação chuvosa mais expressiva, o rio seja capaz de transportar matéria orgânica suficiente para incrementar a atividade biológica e provavelmente até alterar o comportamento do CO_2 localmente.

5.3.1 Fatores biológicos e físicos e suas influências na variabilidade da $f\text{CO}_2$.

A baixa concentração da clorofila a durante todo o período do cruzeiro demonstra que não houve atividade biológica capaz de consumir CO_2 de maneira suficiente para alterar o ciclo do carbono causando variações em seu comportamento na região. Imagens de satélite MODIS aqua 9Km obtidas para a região apontam baixos valores de concentração de clorofila (FIGURA 25) que foram confirmados pelas análises laboratoriais de espectrofotometria.

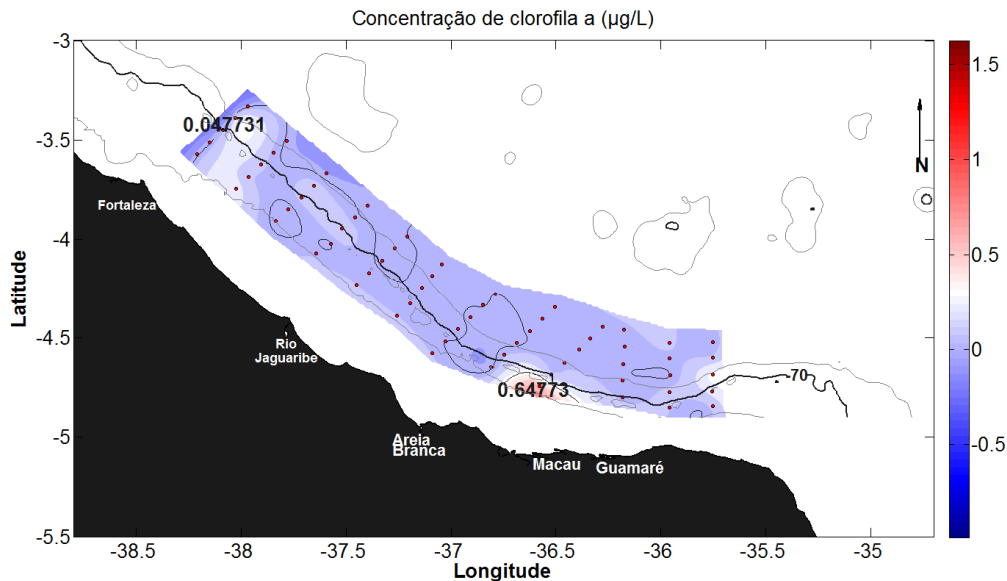
Figura 25-a. Imagens do satélite MODIS para concentração de clorofila ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) no período de Outubro de 2012 na região da campanha Corenav III b. Gráfico das médias mensais de Clorofila na região da campanha Corenav III para o ano de 2012.



Fonte: Giovanni Nasa. Disponível em :(<http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/giovanni>) Acesso em 3/12/14.

A média da concentração de clorofila nos pontos amostrados durante a campanha após a análise por espectrofotometria foi de $0,09 \pm 0,09 \mu\text{g/L}$. E a distribuição foi bastante homogênea em toda a área de amostragem (FIGURA 26). Esta oligotrofia das águas marinhas, em grande parte, pode explicar os altos valores de fCO_2 .

Figura 26-Distribuição da clorofila-a utilizando dados obtidos através das análises das amostras coletadas durante o cruzeiro Corenav III de outubro de 2012.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O perfil típico de clorofila para regiões tropicais mostra picos na sub superfície e baixas concentrações nas águas superficiais. Este pico é denominado clorofila máximo de sub superfície e se encontra a uma profundidade ótima para o desenvolvimento do fitoplâncton, combinando a interação entre a disponibilidade de nutrientes e disponibilidade de luz (CAMACHO, 2006; FENNEL; BOSS, 2003).

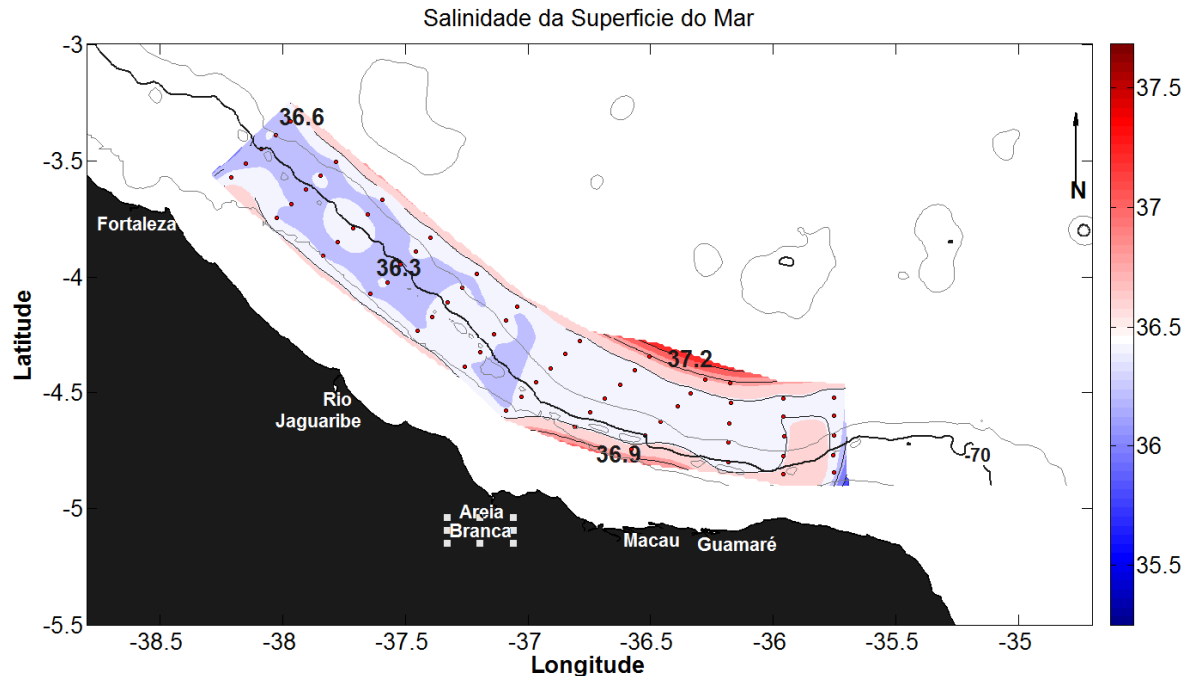
Além dos processos biológicos (fotossíntese e respiração), processos físicos (mistura de massas d'água, trocas gasosas, aquecimento/resfriamento superficial, evaporação/precipitação) podem afetar a dinâmica do CO_2 oceano-atmosfera.

Ao longo da campanha Corenav III, os valores de temperatura da superfície do mar (TSM) e Salinidade da superfície do mar (SSM) apresentaram pouca variabilidade. A temperatura variou em torno de $26,73 \pm 0,14 \text{ }^\circ\text{C}$ e para a salinidade essa variação foi de $36,45 \pm 0,24$.

Apesar da pouca variabilidade encontrada, podemos observar que as maiores salinidades encontradas se concentraram mais a leste, na plataforma

continental do Rio Grande do Norte. E as menores salinidades foram encontradas na plataforma continental do Ceará. A distribuição horizontal da salinidade da superfície do mar pode ser observada na FIGURA 27.

Figura 27-Distribuição horizontal da SSM durante a campanha Corenav III de Outubro de 2012.



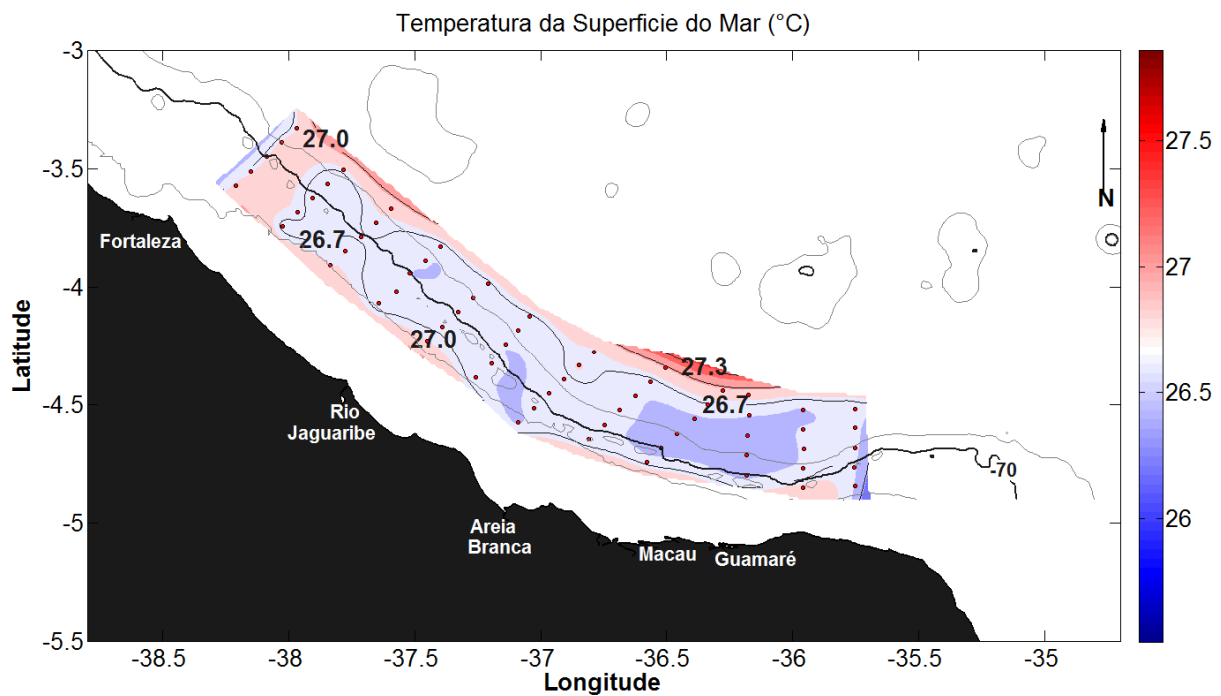
Fonte: Elaborado pelo autor.

A distribuição horizontal da temperatura da superfície do mar foi bastante homogênea ao longo da campanha, no entanto, é possível observar que os pontos de maior temperatura se concentraram nas proximidades de Fortaleza e os menores valores de TSM encontram-se entre Macau e Guamaré, próximo ao litoral, e no extremo leste os valores voltam a aumentar. A distribuição da TSM pode ser observada na FIGURA 28.

O que observamos, portanto, foi uma distribuição de temperatura e salinidade bastante homogênea mas que, entretanto, permitem caracterizar duas regiões na área de estudo. Uma de águas mais quentes e menos salinas no extremo leste e uma de águas menos quentes e um pouco mais salinas mais a oeste.

A salinidade da superfície do mar (SSM) e a temperatura da superfície do mar (TSM) são afetadas pelos processos físicos de evaporação e transpiração que estão diretamente ligados ao clima da região. O aporte de água doce proveniente do continente também é um fator importante para os processos costeiros.

Figura 28-Distribuição horizontal da TSM na campanha Corenav III.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No período amostrado, são registrados os mais baixos índices pluviométricos da região, sendo portanto, pouco expressiva a contribuição fluvial, gerando a baixa variabilidade.

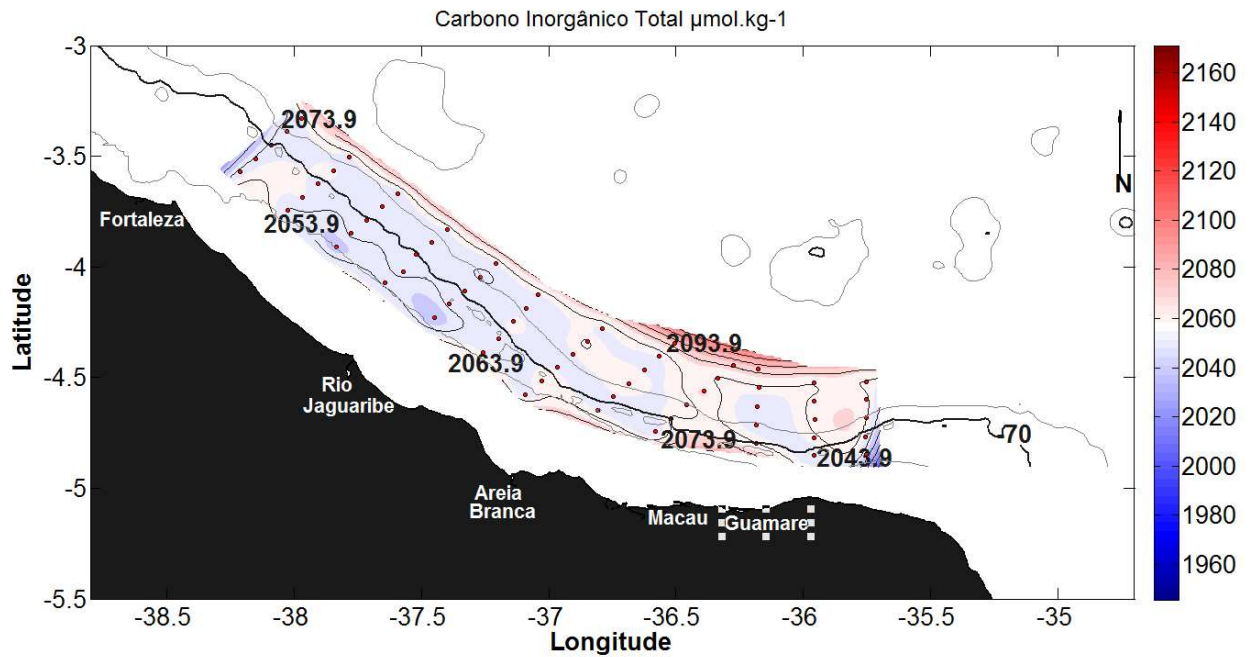
A distribuição da $f\text{CO}_2$ pode estar sendo influenciada tanto pela salinidade como pela temperatura. Para verificar esta influência podemos ter sido feita a regressão linear para verificar qual fator exerce maior influência na variabilidade da $f\text{CO}_2$.

Ao examinar a relação da TSM com a $f\text{CO}_2$, verifica-se que a temperatura foi capaz de explicar aproximadamente 50% ($r^2=0,5036$) da variabilidade da $f\text{CO}_2$ no mar. A correlação foi mais forte para valores menores de temperatura. A medida que os valores passam de 27°C a $f\text{CO}_2$ aumenta muito fugindo da tendência da temperatura, o que indica que outro fator pode estar atuando controlando a $f\text{CO}_2$ juntamente com a temperatura.

A salinidade foi responsável por apenas aproximadamente 37% ($r^2=0,3713$) da variabilidade da $f\text{CO}_2$ na região. Isso indica que apesar da TSM e a SSM serem os principais fatores causadores de variabilidade da $f\text{CO}_2$, ainda existe uma parcela pequena (aproximadamente 13%) da variabilidade não explicada por esses dois parâmetros. Como as medições realizadas na zona costeira implicam em uma complexidade maior de fatores que interagem entre si, é provável que outras variáveis do equilíbrio carbonato não avaliadas neste estudo estejam afetando a $f\text{CO}_2$.

Os outros parâmetros que ajudam a interpretar a distribuição da $f\text{CO}_2$ são o carbono inorgânico total (CO_2T) e a alcalinidade total (AT). Os valores obtidos pela análise do carbono inorgânico total foram, em média, de $2059,2 \pm 4,5 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$, sendo os menores valores encontrados próximos à costa na Plataforma Continental do Ceará (PCCE) e os maiores valores foram encontrados mais afastados da costa e na região da Plataforma Continental do Rio Grande do Norte (PCRN) (FIGURA 29).

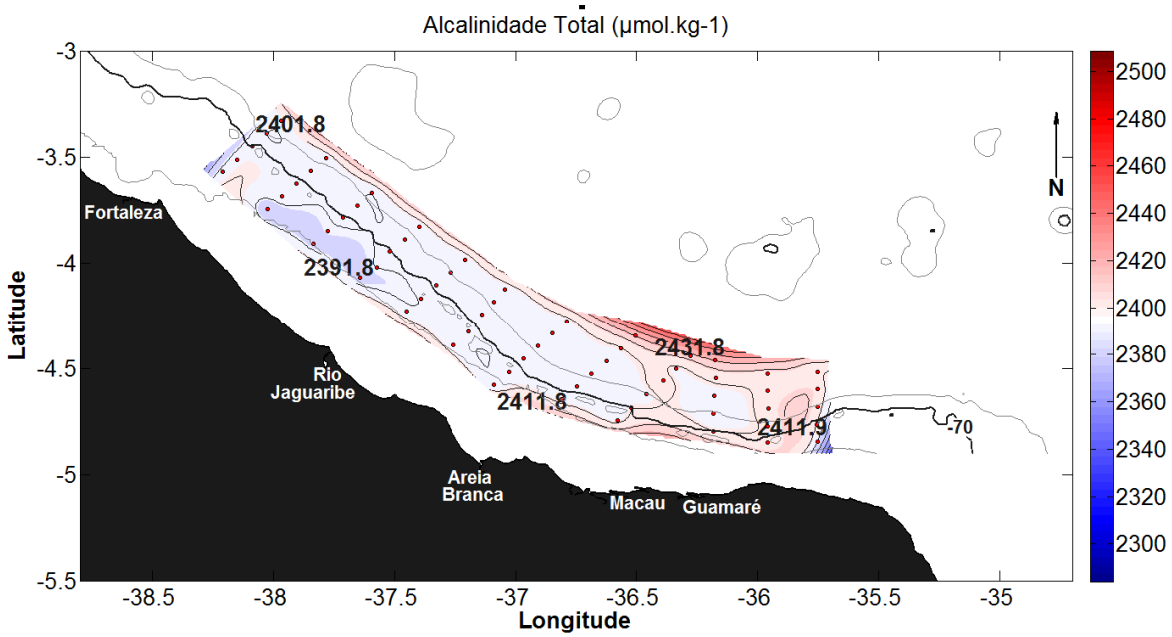
Figura 29-A distribuição horizontal dos valores obtidos para CO_2T .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para alcalinidade total, os valores foram, em média, de $2397,7 \pm 5,3 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$. A distribuição seguiu um padrão parecido ao do CO_2T , com os valores menores próximos à costa e nos pontos de amostragem ao largo da PCCE e os maiores valores na PCRN (Figura 30). A variabilidade dos dois parâmetros no entanto foi bastante pequena.

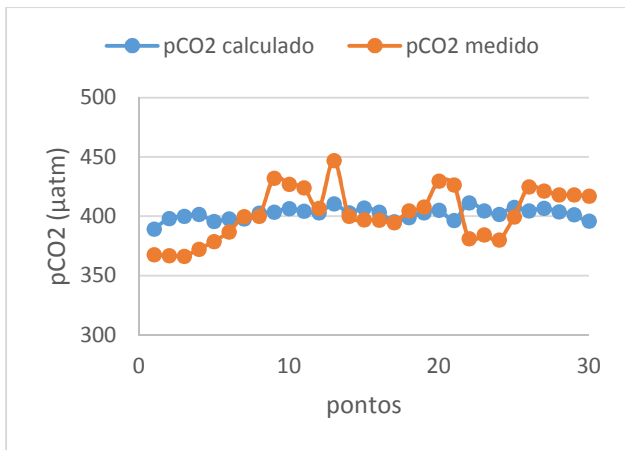
Figura 30-Distribuição horizontal da Alcalinidade Total na campanha Corenav III.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos valores de AT e CO₂T, temperatura e salinidade, foi calculada a pCO₂ e esse valor foi comparado ao valor medido pelo equipamento. Esta comparação é realizada com o objetivo de comparar as mensurações do sistema de medição de pCO₂ em fluxo contínuo (GRÁFICO 12).

Gráfico 12 - Comparação dos valores de pCO₂ obtidos pelas medidas contínuas realizadas pelo equipamento francês e pelo cálculo realizado com resultados das análises de CO₂T e AT.



Método	pCO ₂ medido	pCO ₂ cálculo
Máximo	447,1	411,3
Mínimo	366,5	389,2
Média	403	402,2
Desvio	21,5	4,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores não são totalmente coincidentes. Este fato se deve, muito provavelmente à variabilidade entre uma medida realizada em tempo real, em fluxo contínuo, e a medida realizada com coleta de amostra para análise em sistema

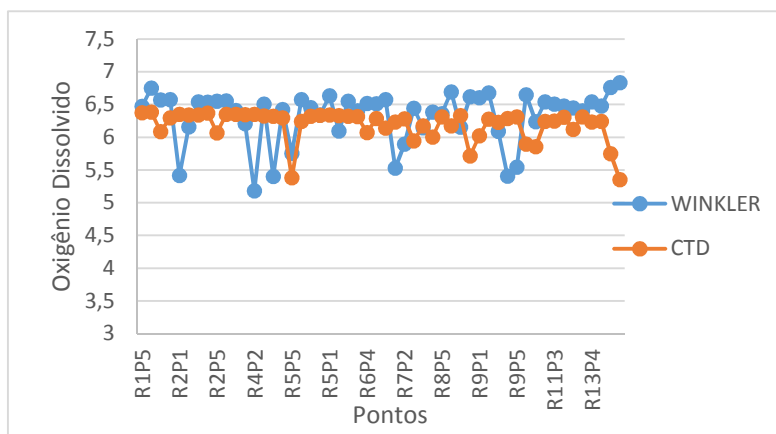
fechado e com uso de preservante (HgCl_2) para estocagem da amostra, por longo período (meses). Esta diferença das técnicas, muito provavelmente, implica em alterações dos resultados (GRASSHOFF, 1999).

A garantia da qualidade de medição em fluxo contínuo, pode ser observada também pela manutenção da calibração do equipamento que é realizada a cada ciclo de 6 horas de leituras contínuas de água do mar durante todo o período amostral.

A TABELA 4, na página seguinte, traz os valores obtidos pelo equipamento francês durante a campanha Corenav III. O gás N_2 é considerado o branco da amostra, com valor 0ppm de CO_2 . Os demais gases são padrões com concentração de CO_2 conhecidas (286,4ppm, 359,8ppm e 506,6ppm). Os valores das leituras dos padrões são considerados no cálculo da fugacidade do CO_2 da água do mar e da atmosfera e efetuam a correção dos valores lidos pelo equipamento.

Os valores de oxigênio dissolvido na superfície do mar foram em média $6,33 \pm 0,39 \text{ mg.L}^{-1}$. Esses valores foram obtidos pela análise pelo método de Winkler adaptado e, foram comparados aos dados obtidos pelo CTD e os resultados obtidos pelos dois métodos foram considerados parecidos, na maioria dos pontos, com correlação significativa ($p < 0,05$ e $R = 0,40$) (GRÁFICO 13).

Gráfico 13 - Comparação das medidas de OD medidas pelo método de Winkler e obtidas pelo sensor do CTD.



Método	WINKLER mg/l	CTD mg/l
Máximo	6,84	6,38
Mínimo	5,18	5,35
Média	6,33	6,19
Desvio	0,39	0,23

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4- Valores obtidos pelo equipamento francês durante a campanha Corenav III para as leituras dos gases N₂ (0ppm de CO₂) e de concentração padrão de CO₂ (286,4 ppm, 359,8ppm e 506,6ppm)

CALIBRAÇÃO	N₂ (0ppm)	Padrão (286,4 ppm)	Padrão (359,8 ppm)	Padrão (506,6 ppm)
1	22,55	288,47	362,54	497,16
2	37,06	296,28	362,97	498,19
3	26,46	298,78	361,21	496,29
4	7,91	284,04	351,13	487,18
5	18,52	269,76	334,57	460,96
6	27,50	268,17	332,66	459,02
7	1,86	268,67	338,22	469,47
8	24,49	269,91	336,38	466,50
9	4,82	268,94	332,42	461,05
10	49,24	261,44	311,44	426,68
11	-18,85	252,75	331,50	472,59
12	-19,63	251,40	327,16	470,35
13	-23,08	249,31	324,03	464,85
14	-25,38	249,30	323,71	461,36
15	-14,08	266,55	342,78	482,50
16	-7,41	275,03	350,81	492,29
17	-8,60	281,39	359,51	505,29
18	-9,17	280,22	357,54	503,31
19	-5,49	285,89	365,69	511,68
20	-0,73	292,51	372,14	519,69
21	3,24	297,79	377,84	526,40
22	2,59	297,13	377,22	525,23
23	4,47	300,11	380,58	528,84
24	6,29	302,26	382,84	531,49
25	9,97	308,19	389,40	539,02
26	11,14	309,55	390,36	540,52
27	10,84	308,89	389,60	539,87
28	10,24	307,84	388,52	538,56
29	4,03	277,31	350,16	484,34
30	3,36	276,37	348,90	482,97
31	4,48	278,38	351,79	485,62
32	6,54	281,06	354,13	488,67
33	6,19	280,48	353,56	488,10
34	-1,05	269,45	341,80	474,17
35	-4,44	266,79	337,93	469,78
36	63,59	321,28	387,14	506,22
37	64,24	321,71	387,56	506,71
38	-5,69	284,10	361,63	505,70
39	-5,61	284,91	362,75	506,82
40	-5,32	285,02	362,76	506,92
41	-5,66	281,18	359,34	506,44
MÉDIA	6,62	282,89	356,44	494,85
DESVIO	20,20	18,55	21,17	26,82

Fonte: Elaborado pelo autor

O oxigênio também apresentou uma distribuição horizontal bastante homogênea ao longo da área de amostragem da campanha. Apenas alguns pontos de baixa concentração de oxigênio foram encontrados na região. O valor mínimo de oxigênio obtido foi de $5,18 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$

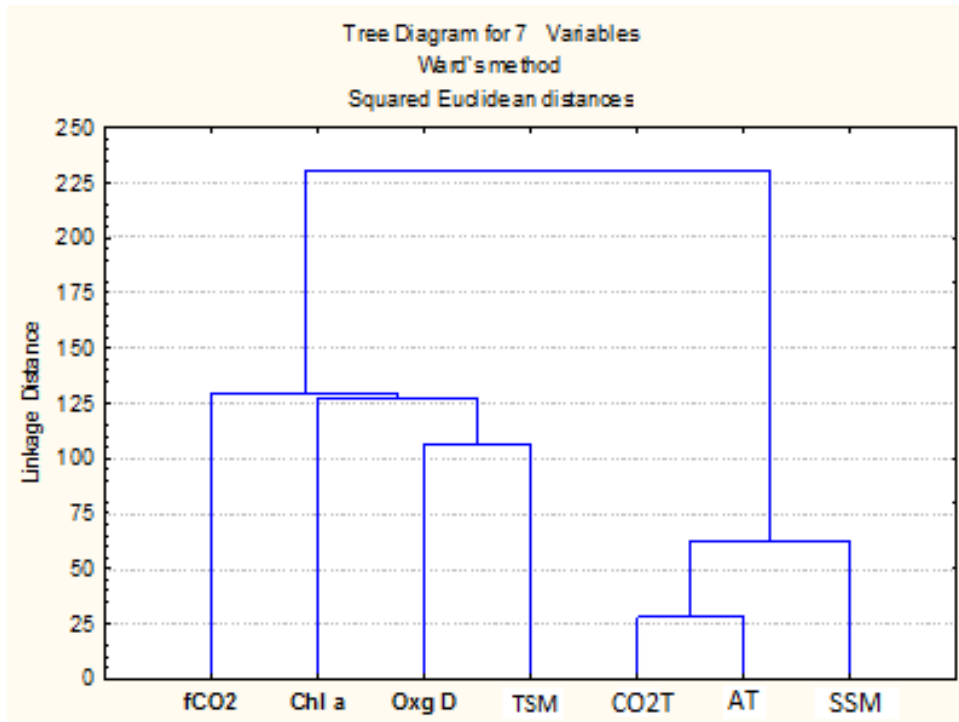
Dados de correntes superficiais na região da campanha Corenav III foram analisados e não foi detectada a presença de pluma fluvial na plataforma continental durante o período amostrado. Foram detectadas a presença de 3 massas d'água na região e a massa d'água superficial amostrada nessas análises foram caracterizadas como sendo Água Tropical (AT) da superfície até 150m. A presença de uma única massa d'água na região justifica a homogeneidade da maioria dos parâmetros amostrados. Entretanto, águas de maiores profundidades mostraram a presença de outras massas d'água na região (em fase de elaboração)¹.

5.3.2 Agrupamento das variáveis Corenav III

A análise de agrupamento das sete variáveis avaliadas durante a campanha costeira Corenav III, utilizando o método de Ward, mostrou a formação de dois grandes grupos de variáveis. O primeiro grupo contém a variável $f\text{CO}_2$, relacionada à clorofila, oxigênio dissolvido e temperatura da superfície do mar. E, o segundo grupo formado pelas variáveis carbono inorgânico dissolvido, alcalinidade total e salinidade. De fato, esperava-se uma associação entre essas três últimas variáveis pois elas estão intimamente correlacionadas. Como já foi explicado a alcalinidade total expressa o somatório dos principais íons dissolvidos na água do mar, dentre eles temos os íons carbonato e bicarbonato que juntamente com o CO_2 formam o conjunto do carbono inorgânico total dissolvido e a salinidade também expressa esse conjunto de íons dissolvidos na água do mar (GRÁFICO 14).

¹ F.J.S. Dias *et al.* Water masses and its deep ocean connections of the equatorial margins. A ser publicado pela Continental Shelf Research.

Gráfico 14- Agrupamento de todas as variáveis medidas pela campanha Corenav III: fco2, clorofila a, oxigênio dissolvido, temperatura da superfície do mar, carbono inorgânico total, alcalinidade total e salinidade da superfície do mar.



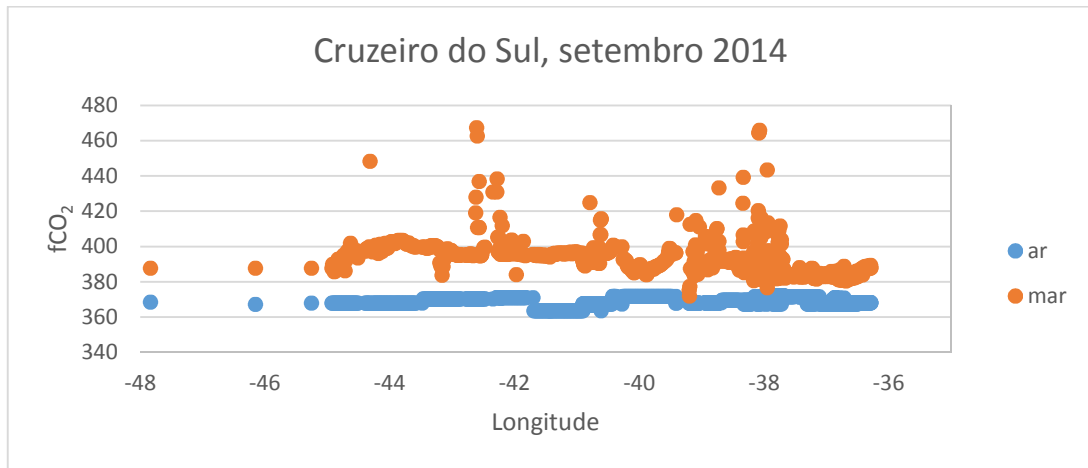
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 Fugacidade do CO₂, temperatura e salinidade da superfície do mar durante a campanha oceanográfica a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul.

Durante a campanha oceanográfica a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul, em setembro de 2014, os valores de fugacidade do CO₂ obtidos apresentaram maior variabilidade, muito provavelmente em virtude da maior extensão longitudinal da plataforma amostrada (-48°O a -36°O), abrangendo regiões costeiras de comportamentos distintos. Os valores de fugacidade do CO₂ na água do mar foram em média de $392,3 \pm 9,6 \mu\text{atm}$. Sendo os menores valores de fugacidade obtidos na plataforma continental do Ceará e os maiores foram observados na plataforma continental do Maranhão. O valor mínimo de fugacidade obtido foi igual a $372 \mu\text{atm}$ e o valor máximo obtido para a fugacidade do CO₂ na água do mar foi de $467,5 \mu\text{atm}$. Não houve, durante o período amostrado, alteração do comportamento da região, que funcionou como fonte de CO₂ para a atmosfera. Os valores para a fugacidade do CO₂ da atmosfera estiveram sempre abaixo dos da água do mar assim como durante a campanha Corenav III (GRÁFICO 15). A média dos valores obtidos para a atmosfera

foi de $368,8 \pm 2,16 \mu\text{atm}$, sendo o valor máximo obtido $371,9 \mu\text{atm}$ e o mínimo $363,5 \mu\text{atm}$.

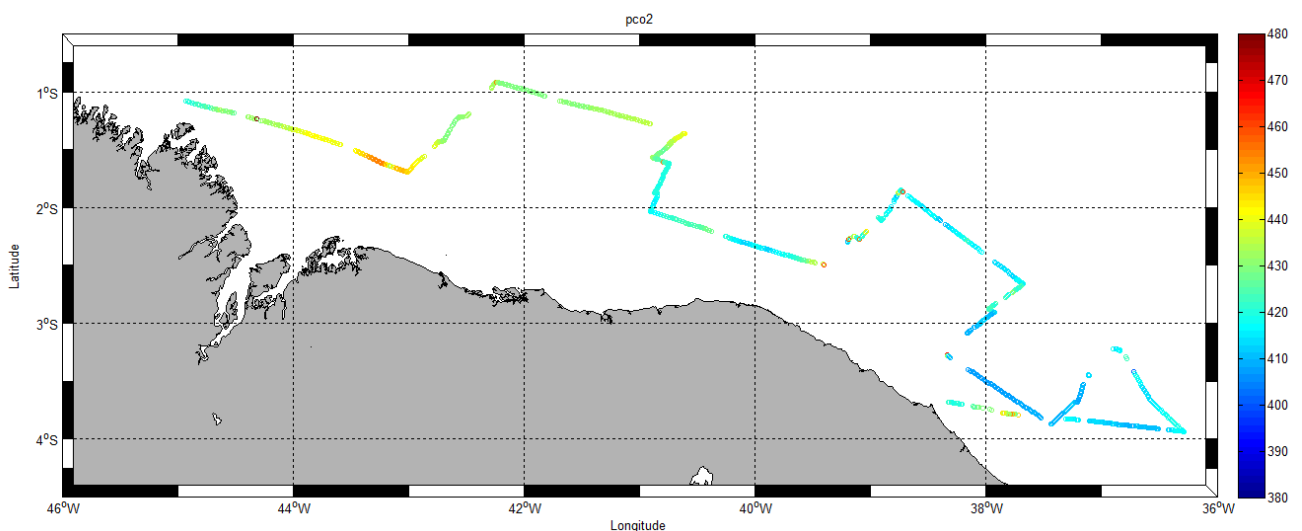
Gráfico 15-Fugacidade do CO_2 na água do mar e na atmosfera ao longo da campanha oceanográfica a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul em setembro de 2014.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A distribuição dos valores de $f\text{CO}_2$ pode ser observada na FIGURA 31. Entre aproximadamente 43°O e 44°O pode-se observar os maiores valores de fugacidade do CO_2 , provavelmente associados a influência da Baía de São Marcos no Maranhão. Após 45°O , os valores voltaram a diminuir. E os menores valores foram obtidos na região entre 40°O e 36°O .

Figura 31- Distribuição da $f\text{CO}_2$ ao longo do percurso realizado durante a campanha oceanográfica a bordo do NHo. Cruzeiro do Sul em setembro de 2014.



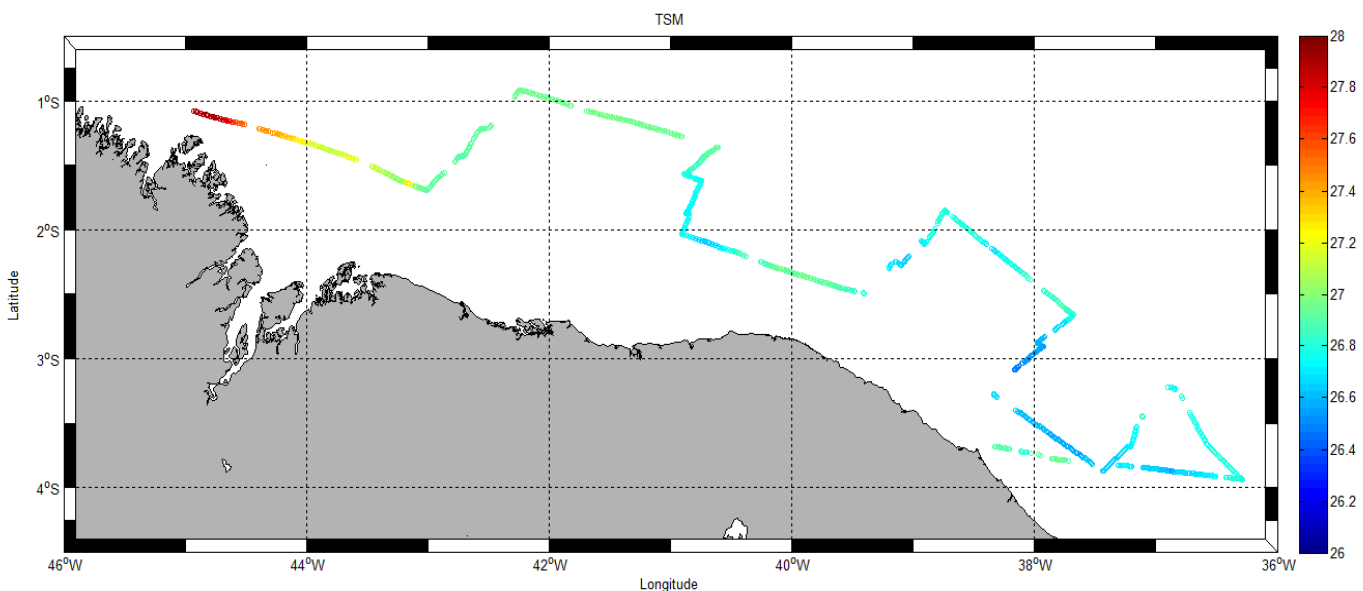
Fonte: Elaborado pelo autor.

A temperatura da superfície do mar apresentou um comportamento bastante homogêneo durante quase todo o percurso amostrado, com média de $26,8 \pm 0,2^\circ\text{C}$. No entanto, a oeste de 43°O , os valores obtidos foram mais altos chegando ao valor máximo de 28°C em aproximadamente 45°O . O mínimo valor obtido chegou a $26,5^\circ\text{C}$.

A salinidade da superfície do mar também foram maiores na extremidade mais a oeste da rota do cruzeiro, e os menores valores mais a leste. A média da salinidade durante todo o percurso foi de $36,1 \pm 0,2$. A partir de aproximadamente 39°O a salinidade começou a aumentar chegando ao valor máximo de $36,7$. O mínimo valor de salinidade obtido chegou a $34,3$.

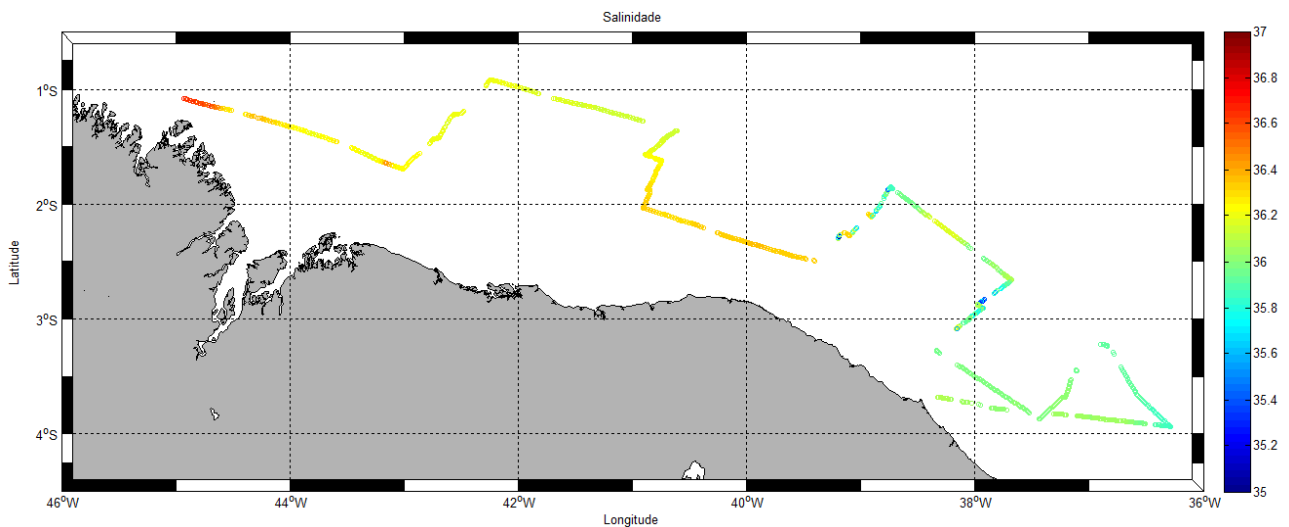
A distribuição dos valores de TSM e SSM para a campanha Cruzeiro do Sul descritos acima, estão apresentados nas FIGURAS 32 e 33, respectivamente, mostrando regiões mais quentes e salinas e com maior $f\text{CO}_2$ nas proximidades da costa maranhense e por outro lado regiões menos quentes e menos salinas e, com menores valores de $f\text{CO}_2$ na costa cearense.

Figura 32-Distribuição da temperatura da superfície do mar (TSM) medida pelo termossalinômetro ao longo da rota percorrida pelo NHo. Cruzeiro do Sul em setembro de 2014.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33-Distribuição da salinidade da superfície do mar (SSM) medida pelo termossalinômetro, ao longo da rota percorrida pelo NHO. Cruzeiro do Sul em setembro de 2014.



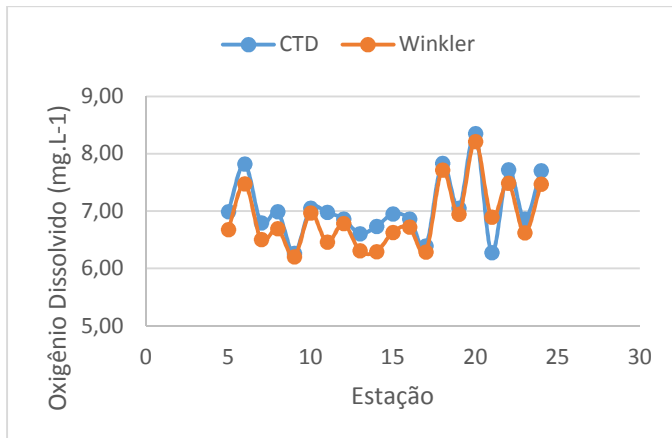
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.1 Clorofila, Oxigênio Dissolvido, Nutrientes, CO₂T e AT para a campanha Cruzeiro do Sul.

As análises de clorofila a para as amostras superficiais coletadas durante a campanha oceanográfica Cruzeiro do Sul apresentaram concentrações baixas em todos os pontos, a média dos valores foi de $0,12 \pm 0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$. Portanto, a oligotrofia observada pelas análises da Campanha Corenav III foi também observada mesmo em regiões mais a oeste da plataforma continental, só devendo, possivelmente, ser quebrada nas proximidades do rio Amazonas, como apontado em outros estudos de variabilidade da $f\text{CO}_2$ (LEFÈVRE *et al.*, 2010).

As análises químicas da concentração de oxigênio dissolvido, pelo método de Winkler, apontaram concentração média de $6,87 \pm 0,54 \text{mg.L}^{-1}$. Já os valores obtidos pela sonda CTD revelaram valores, em média $7,06 \pm 0,56 \text{mg.L}^{-1}$. Os resultados apresentaram boa comparação, mostrando que os dois métodos são bons para medidas de oxigênio dissolvido. Os valores obtidos pelo método de Winkler ficaram um pouco abaixo dos valores obtidos pela sonda do CTD, porém os valores mostraram correlação significativa ($p < 0,05$ e $R = 0,92$) (GRÁFICO 16).

Gráfico 16- Comparação dos valores de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) obtidos pelo método de Winkler adaptado e pela sonda CTD.



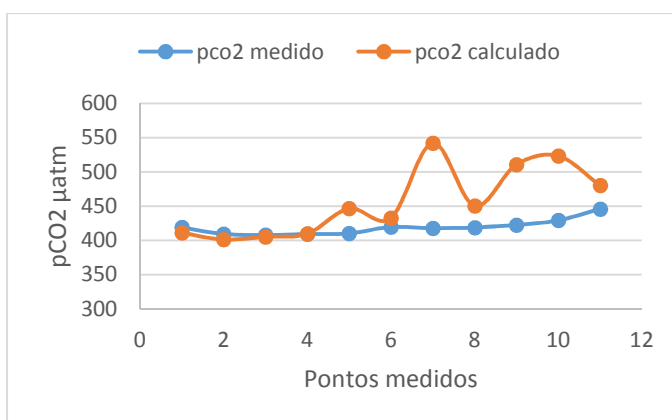
Método	WINKLER mg/l	CTD mg/l
Máximo	8,22	8,35
Mínimo	6,20	6,26
Média	6,87	7,06
Desvio	0,54	0,56

Fonte: Elaborado pelo autor.

As análises de CO_2T e AT, apresentaram resultados em média de $2085,07 \pm 27,7 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$ e $2370,7 \pm 14,08 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$, respectivamente. A reprodutibilidade do método, testada com 8 amostras de água do mar padrão (batch 139, <http://andrew.ucsd.edu/co2qc/batches.html>) para CO_2T foi de média $2023,23 \pm 3,8 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$ e para AT foi de $2250,81 \pm 2,8 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$.

O cálculo da pCO_2 utilizando os dados de CO_2T e AT foi realizado para comparação com os valores medidos pelo equipamento. Em alguns pontos os valores calculados da pCO_2 foram superestimados em relação aos medidos pelo equipamento. Os valores medidos apresentaram maior constância e os valores calculados apresentaram alta variabilidade e valores muito elevados em alguns pontos (GRÁFICO 17).

Gráfico 17 - Comparação dos valores de pCO_2 (μatm) obtidos pelo equipamento e calculados pelo programa CO_2sys a partir dos dados de AT e CO_2T .



Método	pCO_2 medido	pCO_2 cálculo
Máximo	446	542,4
Mínimo	408	401,2
Média	419,2	455,8
Desvio	11,1	50,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta variabilidade foi maior do que a observada pelo equipamento francês de medida da fugacidade do CO₂. Entretanto, os valores medidos pelo equipamento brasileiro são similares aos encontrados por Lefèvre *et al.*, 2010. Ou seja, a garantia da qualidade do método do equipamento de medida em fluxo contínuo através da medida de AT e CO₂T de uma amostra preservada, e estocada por meses, não demonstra ser uma avaliação exata da confiabilidade do método e deve ser revista.

Segundo A.G.Dickson (comunicação pessoal), existem alguns erros inerentes à amostragem ou à titulação assim como erros na localização do ponto de equivalência que podem comprometer o método de determinação da alcalinidade total da água do mar usando célula fechada (Guia de boas práticas para medições de CO₂ no oceano - SOP 3a). O método mais adequado para a medição da AT é, portanto, o estabelecido por Dickson *et al.*, 2007 no item SOP 3b descrito no Guia de boas práticas para medições de CO₂ no oceano, que utiliza célula aberta, por este ser um método mais simples e com algoritmos mais robustos para estabelecimento do ponto de equivalência, e não o utilizado neste estudo.

Entretanto, a precisão das medidas dos padrões de CO₂ ao longo de toda a campanha podem atestar a confiabilidade do método. Ao todo foram realizadas 32 calibrações do equipamento e os valores obtidos para a leitura dos padrões foram muito próximos dos valores certificados. Na TABELA 5, esses valores podem ser observados, assim como as médias e os desvios para cada padrão.

Dentre os nutrientes analisados, o que apresentou maior concentração foi o silicato, com concentração média de $3,72 \pm 2,36 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em comparação aos demais, nitrito e fosfato com respectivamente, $0,15 \pm 0,13 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $0,21 \pm 0,34 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Os baixos valores de nutrientes e clorofila, apontam uma baixa atividade biológica atuando na região, o que sugere que a variabilidade da fCO₂ existente, deve-se, muito provavelmente, aos parâmetros físicos temperatura e salinidade.

Tabela 5- Valores obtidos pelo equipamento brasileiro durante a campanha Cruzeiro do Sul para as leituras dos gases N2 (0ppm de CO₂) e de concentração padrão de CO₂ (286,4 ppm, 359,8ppm e 506,6ppm)

CAMPANHA CRUZEIRO DO SUL				
CALIBRAÇÃO	N2 (0ppm)	Padrão (286,4 ppm)	Padrão (359,8 ppm)	Padrão (506,6 ppm)
1	1,06	284,08	360,10	499,95
2	-1,20	284,14	360,51	501,11
3	0,49	286,42	363,03	503,58
4	1,23	287,08	363,55	504,19
5	1,28	286,96	363,59	504,07
6	1,23	287,37	363,89	504,50
7	1,28	286,66	363,04	503,20
8	0,38	284,49	360,63	499,95
9	0,67	284,60	361,03	499,65
10	1,48	284,68	362,32	499,92
11	0,98	284,84	*	499,96
12	0,08	284,45	*	499,72
13	0,48	284,22	*	499,22
14	0,40	284,56	*	499,59
15	0,77	284,20	*	498,81
16	0,36	284,53	*	499,87
17	1,06	284,67	*	499,52
18	1,08	284,47	*	499,40
19	1,16	285,01	*	500,14
20	1,25	284,73	*	499,88
21	1,12	284,61	*	499,79
22	-0,16	286,87	*	507,22
23	1,83	290,72	*	510,02
24	2,29	290,79	*	509,88
25	0,41	287,47	*	505,68
26	0,83	287,98	*	506,36
27	0,59	288,28	*	506,70
28	0,39	287,84	*	505,98
29	0,70	288,06	*	506,37
30	0,80	288,16	*	506,45
31	1,12	288,56	*	506,96
32	0,90	288,89	*	507,51
MÉDIA	0,82	286,26	362,17	502,97
DESVIO	0,62	1,99	1,46	3,54

*As leituras do padrão CO₂ (359,8 ppm) foram interrompidas devido à problema de vazamento deste gás e a calibração seguiu apenas com os padrões de CO₂ (286,4 e 506,6) sem comprometimento das medições e dos cálculos.

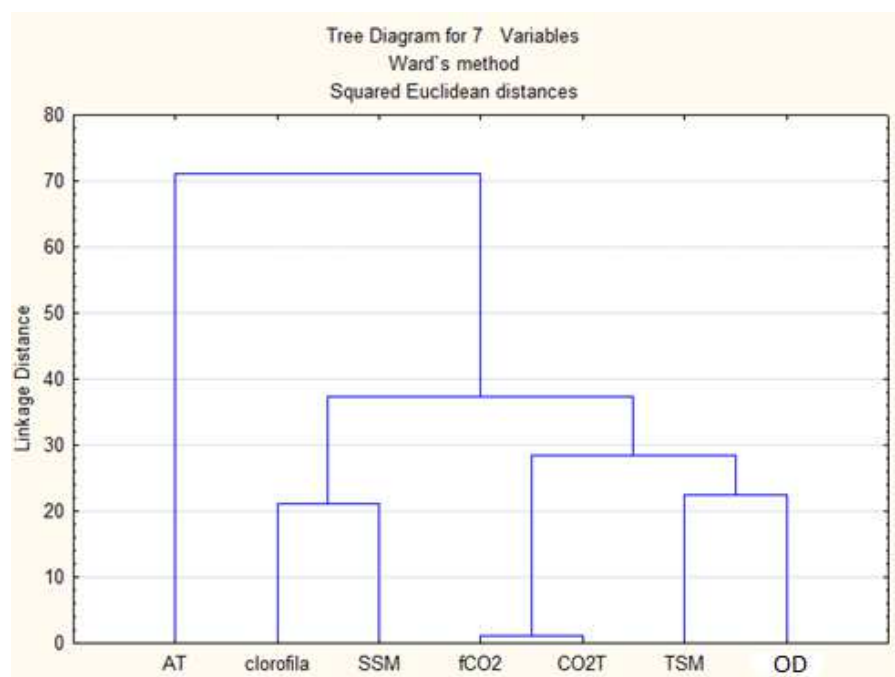
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.2 Agrupamento das variáveis analisadas durante a campanha Cruzeiro do Sul.

Foi realizado o agrupamento dos dados dos parâmetros: alcalinidade total, clorofila a, carbono inorgânico (CO₂T), oxigênio dissolvido, temperatura e salinidade da superfície do mar, medidos na campanha Cruzeiro do Sul.

Assim como observado no agrupamento da campanha Corenav III, o OD agrupou com a TSM. A fCO₂ e o CO₂T se agruparam, o que é esperado, porém não foi observado agrupamento dessas variáveis com a AT e salinidade (GRÁFICO 18).

Gráfico 18-Agrupamento das variáveis medidas pela campanha Cruzeiro do Sul: AT, Clorofila a, SSM, fCO₂, CO₂T, TSM e OD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Este fato também mostra que, muito provavelmente, as medidas de AT apresentaram erros significativos não qualificados.

5.5 Estimativa do Fluxo de CO₂ ar-mar na região costeira Equatorial

O fluxo de CO₂ ar-mar reflete a variabilidade da velocidade do vento e da diferença de CO₂ entre a interface oceano-atmosfera. Como a região é caracterizada pelo regime constante e bastante regular dos ventos alísios, a variabilidade do fluxo se deve principalmente às diferenças entre fCO₂ da água do mar e da atmosfera.

5.5.1 Campanha Corenav III

O fluxo obtido pelos cálculos foi positivo, indicando que a região funciona como fonte de CO₂ durante o período medido.

A média dos fluxos obtida para o período da campanha foi $+3,53 \pm 1,15$ mmol.m⁻²d⁻¹. O maior valor de fluxo chegou a $+7,79$ mmol.m⁻²d⁻¹ e ocorreram nas radiais mais próximas à Fortaleza. O menor valor foi de $+1,78$ mmol.m⁻²d⁻¹.

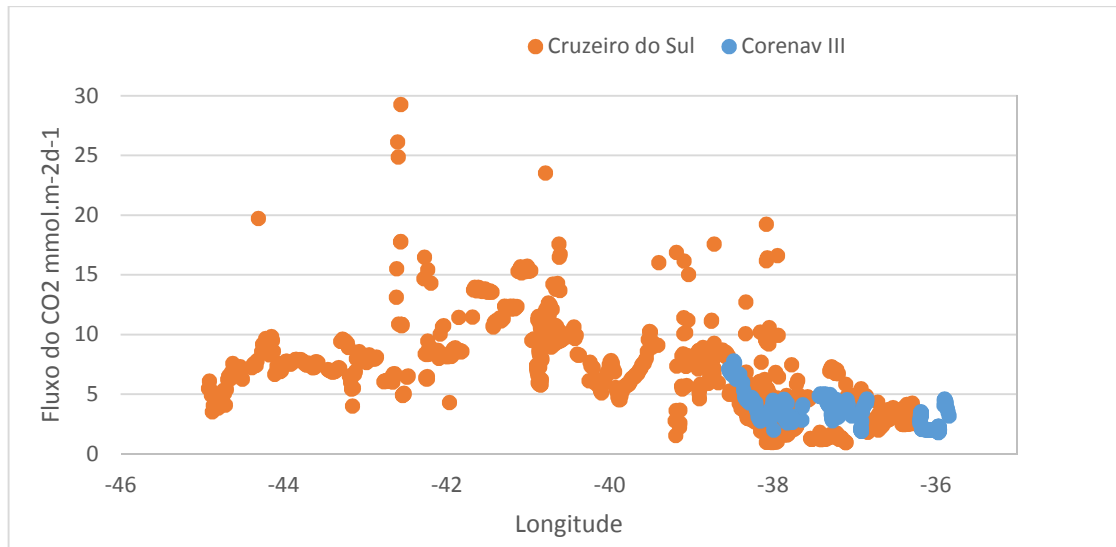
5.5.2 Campanha Cruzeiro do Sul

O fluxo estimado para a campanha Cruzeiro do Sul foi também positivo ao longo de todo o trajeto do cruzeiro e o valor obtido foi em média de $6,65 \pm 3,74$ mmol.m⁻²d⁻¹. Uma maior variabilidade dos fluxos foi observada ao longo dessa campanha, e os valores apresentaram picos que atingiram valor máximo de $29,25$ mmol.m⁻²d⁻¹ e o valor mínimo de $0,96$ mmol.m⁻²d⁻¹.

Ao plotar os valores de fluxos das duas campanhas juntos (GRÁFICO 19) observa-se que os valores obtidos para a campanha Corenav III estão na mesma faixa que os obtidos nas mesmas longitudes durante a campanha Cruzeiro do Sul, exceto por alguns picos.

A estação meteorológica do NHo.Cruzeiro do sul disponibilizou dados horários de intensidade do vento ao longo de toda a campanha, com isso, foi possível inserir uma maior variabilidade nos cálculos de fluxo devido aos dados de ventos mais precisos, na campanha Corenav III, os dados de ventos obtidos foram médias diárias dos ventos na região da campanha, disponibilizados pelo portal ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) como exposto no item 4.4.2 deste trabalho.

Gráfico 19-Fluxos de CO₂ das campanhas Corenav III (equipamento francês) e Cruzeiro do Sul (equipamento brasileiro).



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.6 Desenvolvimento de algoritmo regional para fCO₂

A maior parte da amplitude mensal da fCO₂ ($\Delta f\text{CO}_2$) pode ser explicada por processos termodinâmicos. Encontrando a relação entre as amplitudes mensais da fCO₂ e a amplitude acumulada da salinidade e da temperatura ($\Delta_{\text{tsm,ssm}}$), verificamos que elas são diretamente proporcionais (EQUAÇÃO 16).

$$\Delta f\text{CO}_2 = 12,22 + 4,18 \Delta_{\text{tsm,ssm}} \quad r^2 = 0,95 \quad (16)$$

Isso sugere que a variabilidade mensal da fCO₂, entre 7°S e 1°S é explicada principalmente pelas variações de temperatura e salinidade. A termodinâmica da água do mar dita que para cada aumento de 1°C na temperatura, a pCO₂ aumenta 4%, ou aproximadamente 16 μatm . Após aplicar a relação termodinâmica de 4% para cada grau Celsius ao mínimo valor de fCO₂ a fim de remover o efeito da temperatura, a amplitude da fCO₂ é diretamente proporcional às variações de salinidade (EQUAÇÃO 17):

$$\Delta f\text{CO}_2 = 10,94 \Delta \text{SSM} + 3,05 \quad r^2 = 0,91 \quad (17)$$

Isso corresponde a um aumento na fCO₂ de aproximadamente 4%/psu.

Usando 9 viagens do navio mercante Monte Olivia entre 2008 e 2009, que totalizaram 3083 medições de $f\text{CO}_2$ para a região compreendida entre 1°S - 7°S , foi determinado um algoritmo regional para prognosticar a $f\text{CO}_2$.

Como foi visto pelo comportamento da variabilidade da $f\text{CO}_2$, pode-se assumir que a $f\text{CO}_2$ é afetada principalmente pelas variações de temperatura e salinidade. Usando esses dois parâmetros, 63% da variação da $f\text{CO}_2$ é explicada (EQUAÇÃO 18):

$$f\text{CO}_2(\pm 7,3) = -478,8(\pm 12,9) + 10,08(\pm 0,21)\text{TSM} + 16,76(\pm 0,34)\text{SSM} \quad (18)$$

No entanto, ainda restam 37% de variação não explicada por essa relação, o que implica que existem outras variáveis importantes para o estudo da variabilidade da $f\text{CO}_2$ que não foram incluídas.

Signorini *et al.*, (2013), usou observações in situ da $p\text{CO}_2$ na superfície juntamente com dados de satélite de TSM, clorofila a e SSM para o desenvolvimento de um algoritmo regional para analisar a variabilidade sazonal e interanual da $p\text{CO}_2$ na plataforma continental leste norte americana. Além das variáveis temperatura, salinidade e clorofila eles usaram ainda a variável dia (dia juliano) que corresponde a (EQUAÇÃO 19):

$$\text{Dia}' = \cos\left(\frac{2\pi(\text{dia} - \gamma)}{365}\right) \quad (19)$$

O dia juliano foi normalizado sinusoidalmente através da função cosseno (Dia') para enfatizar o ciclo sazonal e permitir que o mês de Janeiro esteja próximo de ambos Dezembro e Fevereiro. O valor de γ (fase do Dia' em dias) é otimizado via iteração (variando de 0 a 365) até que o menor desvio padrão seja obtido.

Para este conjunto de dados, foi calculada a fase do dia que apresentou menor desvio padrão foi para 10 dias. E foi observado que com a inclusão dessa variável a relação melhorou significativamente ($r^2 = 0,79$) (EQUAÇÃO 20):

$$f\text{CO}_2(\pm 5,5) = -195,2(\pm 11,6) + 7,5(\pm 0,16)\cos\frac{2\pi(\text{dia}-10)}{365} + 7,11(\pm 0,17)\text{TSM} + 11,08(\pm 0,29)\text{SSM} \quad (20)$$

O algoritmo encontrado foi testado com dados costeiros não utilizados para a sua construção e foi satisfatório (TABELA 6).

Tabela 6 - Validação da relação empírica entre $f\text{CO}_2$, o dia, a temperatura da superfície do mar e a salinidade em cruzeiros costeiros. Para cada cruzeiro, o desvio padrão, o MBE (“mean bias error”) e o número de dados.

CRUZEIRO	RMSE(μatm)	MBE(μatm)	N
Campanha Corenav III	6,2	0,16	303
MS Rio Blanco - Out 2010	4,2	0,03	531
MS Rio Blanco - Nov 2010	13,2	-12,2	612

Fonte: Elaborado pelo autor

6 CONCLUSÕES

Este estudo apresentou os esforços das primeiras medições da $f\text{CO}_2$ e demais parâmetros na região da plataforma continental do Atlântico Equatorial (1°a 7°S de latitude e 43°O a 35°O de longitude).

Dentre os principais esforços para o avanço do conhecimento nessa área, este estudo contribuiu com a realização de testes e desenvolvimento do equipamento de medição contínua da $p\text{CO}_2$ superficial na interface oceano-atmosfera. Os testes realizados foram bastante satisfatórios nas duas campanhas oceanográficas propostas por este estudo e, os dados obtidos tanto pelo equipamento francês como pelo brasileiro obtiveram boa comparação para uma mesma região amostrada e dentro da faixa de estudos similares no Atlântico Tropical. A leitura dos gases padrões de CO_2 (280ppm, 360ppm e 500ppm), medidos continuamente pelo equipamento durante as duas campanhas oceanográficas realizadas, garantiu a qualidade da medição e a confiabilidade do método.

A variabilidade sazonal e interanual para os dados avaliados de 1°S-7°S para o período de 2008 a 2012 mostraram que a $f\text{CO}_2$ é fortemente controlada por fatores termodinâmicos nessa região e que existiu um ciclo sazonal, mas que pode ser modificado por eventos extremos como o ocorrido em 2010 com a anomalia da temperatura que fez com que o controle da $f\text{CO}_2$ passasse a ser controlado pela TSM, em vez de ser controlado principalmente pela salinidade como ocorreu nos outros anos, provavelmente, devido à influência da presença da ZCIT. Ou seja, a variabilidade da $f\text{CO}_2$ interanual pode ser maior que a sazonal e eventos de aquecimento das águas na região contribuem para a menor absorção de CO_2 pelas águas oceânicas tropicais.

Em outubro de 2012, durante a primeira campanha oceanográfica, Corenav III, a plataforma continental do Ceará (PCCE) apresentou comportamento de fonte de CO_2 para atmosfera com fluxo médio calculado de $3,53 \pm 1,15 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Na campanha de setembro de 2014, os dados de fluxo mostraram, mais uma vez, a região costeira atuando como fonte de CO_2 na região. O fluxo calculado dessa vez apresentou valores bastante variáveis e em média de $6,65 \pm 3,74 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$.

Foi observada maior influência de fatores físicos em detrimento dos fatores biológicos, uma vez que não foi observada influência fluvial significativa nos períodos

amostrados e foram encontradas baixas concentrações de clorofila a na região costeira. Apesar dos dados de CO₂ para região da plataforma continental terem sido coletados apenas durante a estação seca, as condições hidrológicas, biológicas e climáticas da região sugerem que o comportamento anual do CO₂ tende a não variar entre os dois períodos, tendo em vista estudos anteriores sobre plumas de bacias do semiárido que não são pronunciadas em direção ao oceano. Entretanto, estes resultados são ainda referentes a poucos anos amostrais.

O algoritmo determinado para águas equatoriais utilizando os dados de oceano aberto, foi validado para águas costeiras, devido às condições climáticas, hidrológicas e à oligotrofia e, a relação encontrada entre a fCO₂ e os parâmetros: salinidade, temperatura e dia, considerando as variabilidades interanuais, pode ser expressa por:

$$fCO_2(\pm 5,5) = -195,2(\pm 11,6) + 7,5(\pm 0,16)\cos\frac{2\pi(\text{dia}-10)}{365} + 7,11(\pm 0,17)\text{TSM} + +11,08(\pm 0,29)\text{SSM}$$

Maior número de dados de campo precisam ser coletados na região até que se encontre um algoritmo mais robusto e que exprima melhor a variabilidade regional da fCO₂ visto que a região tem uma variabilidade climática de extremos entre períodos de seca e chuva e da duração destes eventos. No entanto, este trabalho representa os primeiros passos em busca de um estudo da região costeira em relação ao comportamento do CO₂, visto que os modelos globais geralmente não representam essas áreas e, utilizou em sua última campanha equipamento nacional para a determinação da fCO₂ construído em parceria Labomar-UFC/INPE/Rede Clima-MCTI/INCT TMCOcean-CNPq e IRD(FR), em esforço de independência inovadora tecnológica.

REFERÊNCIAS

ANDRIÉ, C. *et al.* CO₂ fluxes in the tropical Atlantic during FOCAL cruises. **Journal of Geophysical Research**. 91, 11741-11755. 1986.

BARRIO PEDRO, D. *et al.* The Hot Summer of 2010: Redrawing the Temperature Record Map of Europe. **Science**, v. 332, n. 6026, p. 220-224, 2011. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/content/332/6026/220/suppl/DC1>. Acesso em: 9 abril 2015.

BAUER, J.E. *et al.* The changing carbon cycle of the coastal ocean. **Nature**, v. 504, p. 61-70, dez. 2013.

BORGES, A.V. ; DELILLE, B.; FRANKIGNOULLE, M.. Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. **Geophysical Research Letters**, VOL. 32, L14601, doi:10.1029/2005GL023053, 2005

CAMACHO, A. On the occurrence and ecological features of deep chlorophyll maxima (DCM) in Spanish stratified lakes. **Limnetica**, v. 25, n.1-2, p. 453-478, 2006.

CAMPOS, J. N. B. *et al.* Hydrological Transformations in Jaguaribe River Basin during 20th Century. Proceedings of the 20th Annual American Geophysical Union. Fort Collins, Co: **Hydrology Days Publications**, v.1. p:221-227. 2000.

CANADELL, J.G. *et al.* Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. **Proceedings of the National Academy of Sciences of USA**, 104 (47). 18866–18870. PNAS. v.104, n.47, nov. 20, 2007.

CHEN, C.-T.A. *et al.* Air–sea exchanges of CO₂ in the world’s coastal seas. **Biogeosciences**, v.10, p.6509–6544, 2013.

CHEN, C.-T.A.; BORGES, A.V. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂. **Deep-Sea Research II**. v.56, p. 578–590, 2009.

DA SILVEIRA, I. C. A.; BROWN, W. S.; FLIERL, G. Dynamics of the North Brazil Current retroflection region from the WESTRAX Observations. **Journal of Geophysical Research**. v. 99, p. 28559–28583, 2000.

DA SILVEIRA, I. C. A.; MIRANDA, L. B.; BROWN, W. S. On the origins of the North Brazil Current. **Journal of Geophysical Research**. v. 105, p. 22501–22512, 1994.

DIAS, F.J.S. **Hidrodinâmica das descargas fluviais para o estuário do Rio Jaguaribe (CE)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

DIAS, F.J.S.; LACERDA, L.D. ;MARINS, R.V. Comparative analysis of rating curve and estimates of instantaneous water discharge through estuaries in two contrasting Brazilian rivers. **Hydrological Processes**, p. 2188-2201, 2011.

DIAS,F.J.S.; CASTRO,B.M.; LACERDA,L.D. Continental shelf water masses off the Jaguaribe River (4S), northeastern Brazil. **Continental Shelf research** v.66, p.123-135.2013.

DICKSON, A.G. ; SABINE, C.L. ; CHRISTIAN, J.R. (Eds.) **Guide to best practices for ocean CO₂ measurements**. PICES Special Publication 3, p.191, 2007.

DOE,1994. Dickson, A.G.; Goyet, C. (Eds). **Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water**. ORNL/CDIAC-74.

DONEY,S.C. *et al.* Acidification:The Other CO₂ Problem. **Annual Review of Marine Science**. v.1, p.169–92, 2009. Disponível em: www.annualreviews.org Access provided by Universidade Federal do Ceara. Acesso em: 01/21/15.

EDMOND, J.M. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of seawater by potentiometric titration. **Deep Sea Research**, v. 17, p.737-750,1970.

FARIS, Stephan. **Mudança climática forecast**: as alterações do clima e as consequências diretas em questões morais, sociais e políticas. Rio de Janeiro. Elsevier, 209p. 2009.

FEELY, R.A., *et al.* Impact of Anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ System in the oceans. **Science**, v.305, p.362, 2004.

FENEL, K.; BOSS, E. Subsurface maxima of phytoplankton and chlorophyll: Steadystate solutions from a simple model. **Limnology and Oceanography**, v. 48, n. 4, p. 1521-1534, 2003.

FUNG, I.Y. *et al.* Evolution of carbon sinks in a changing climate. **Proceedings of the National Academy of Sciences of USA**. v. 102, n. 32, p.11201–11206. 2005.

FURTADO, J.G.C. **Estudo de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na baía de São Marcos: correlações e níveis de background**. 2007. 74 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Faculdade de João Pessoa, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

GRASSHOFF,K.; KREMLING,M.; EHRHARDT,M., (Eds.). **Methods of Seawater Analysis**, 3rd ed., WILEY-VCH. 632p.1999.

ITO *et al.* Distribution of surface fCO₂ and air–sea fluxes in the Southwestern subtropical Atlantic and adjacent continental shelf. **Journal of Marine Systems**, v.56, p.227– 242, 2005.

HANSEN, H. P. Determination of oxygen. *In* : GRASSHOFF,K.; KREMLING,M.; EHRHARDT,M., (Eds.). **Methods of Seawater Analysis**, 3rd ed., WILEY-VCH. 632p.1999.

JEFFREY, S.W.; HUMPHREY, G.F. New spectrophotometric equations for determining chlorophyll a, b c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. **Biochemie und Physiologie der Pflanzen**, v.167, p.191-194, 1975.

JIANG *et al.* Influence of terrestrial inputs on continental shelf carbon dioxide. **Biogeosciences**, 10, 839–849, 2013.

KOFFI *et al.* Surface CO₂ parameters and air–sea CO₂ flux distribution in the eastern equatorial Atlantic Ocean. **Journal of Marine Systems**, v.82, p.135–144, 2010.

KÖRTZINGER, A. A significant sink of CO₂ in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon River plume. **Geophysical Research Letters**, 2003

KRISHNAN, P. *et al.* Elevated sea surface temperature during May 2010 induces mass bleaching of corals in the Andaman. **Current Science**, v.100 (1), p. 111-117, 2011.

LE QUERE, C. *et al.*, *et al.* Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. **Nature Geoscience** v.2, p.831–836, 2009.

LE QUERE,C. *et al.* Saturation of the Southern Ocean CO₂ Sink Due to Recent Climate Change. **Science**, v. 316, p.1735-1737, 2007.

LEFÈVRE N.; TAYLOR, A. Estimating pCO₂ from sea surface temperatures in the Atlantic gyres. **Deep-Sea Research I**, v.49, p.539–554, 2002.

LEFÈVRE, N. *et al.* Variability of CO₂ in the tropical Atlantic in 1995. **Journal of Geophysical Research**, v.619 103(C3), p.5623–5634, 1998.

LEFÈVRE, N.; MOORE, G.F. Distribution of the CO₂ partial pressure along an Atlantic Meridional transect. **Progress in Oceanography**, v.45, p.401–413, 2000.

LEFÈVRE,N. *et al.* Impact of physical processes on the seasonal distribution of the fugacity of CO₂ in the western tropical Atlantic. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v.119, 2014.

LEFÈVRE,N. *et al.* Origins of co₂ undersaturation on the Atlantic.**TELLUS**, v. 62B, p.595–607, 2010.

LIBES,S.M.(2009). **An Introduction to Marine biogeochemistry**.Academic Press, p.928.

LOVENDUSKI, N. S.; GRUBER,N.; DONEY, S.C. Toward a mechanistic understanding of the decadal trends in the Southern Ocean carbon sink. **Global Biogeochemical Cycles**, v.22, GB3016, 2008.

- LOVENDUSKI, N.S.; ITO, T. The future evolution of the Southern Ocean CO₂ sink. **Journal of Marine Research**, v.67, p.597–617, 2009.
- LUDWIG, W.; PROBST, J.-L. ; KEMPE, S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion, **Global Biogeochemical Cycles**, v.10, p.23 – 41, 1996.
- LUMPKIN, R.; GARZOLI, S.L. Near-surface circulation in the Tropical Atlantic Ocean. **Deep-Sea Research I**, v.52, p.495–518, 2005.
- MILLERO, F. J. **Chemical Oceanography**, 3rd Edition, CRC Press 2006. 536pp.
- MOLION, L.C.B.; BERNARDO, S.O. Uma revisão da dinâmica das chuvas no Nordeste Brasileiro. **Revista Brasileira de Meteorologia** v.17, n1,1-10, 2002.
- ORR *et al.*, 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. **Nature**, v.437, p.681-686, 2005.
- OUDOT, C.; ANDRIE, C.; MONTEL, Y. Evolution du CO₂ océanique et atmosphérique sur la période 1982–1984 dans l’Atlantique tropical. **Deep-Sea Res.**, 1987
- PIERROT *et al.* Recommendations for autonomous underway pCO₂ measuring systems and data-reduction routines. **Deep-Sea Research II**, v. 56, p. 512–522, 2009.
- POISSON, A. *et al.* Variability of sources and sinks in the weastern Indian and Southern oceans during the year 1991. **Journal of Geophysical Research**, v. 98, p.22759-22778, 1993.
- RIBAS-RIBAS, M.; GÓMEZ-PARRA, A.; FORJA, J.M. Air–sea CO₂ fluxes in the northeastern shelf of the Gulf of Cádiz (southwest Iberian Peninsula). **Marine Chemistry**, v.123 (1–4), p.56–66, 2011.
- SABINE, C.L. *et al.* The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂. **Science**, v. 305 n. 5682, p. 367-371, 2004.
- SIGNORINI *et al.* Surface ocean pCO₂ seasonality and sea-air CO₂ flux estimates for the North American east coast. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 118, p.1–22, 2013.
- SWEENEY, C., *et al.* Constraining global air-sea gás Exchange for CO₂ with recent bomb ¹⁴C measurements. **Global Biogeochemical Cycles**, v.21, 2007.
- TAKAHASHI, T. *et al.* Climatological mean and decadal changes in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. **Deep-Sea Research II**, v.56, p.554-577, 2009.
- TAKAHASHI, T. *et al.* Global sea–air CO₂ flux basedon climatological surface ocean pCO₂, andseasonal biological andtemperature effects. **Deep-Sea Research II**, v.49, p.1601–1622, 2002.

TAKAHASHI, T.; OLAFSSON, J.; GODDARD, J.G.; CHIPMAN, D.W. Seasonal Variation of CO₂ and Nutrients in the High-Latitude Surface Oceans : A Comparative Study. **Global Biogeochemical Cycles**, v.7, p.843-878, 1993.

TERNON, J. F.; OUDOT, C.; DESSIER, A.; DIVERRES, D. A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic ocean: the role of the Amazon River discharge. **Marine Chemistry**, v.68, p.183-201, 2000.

VOLK, T. HOFFERT, M.I. Ocean carbon pumps: Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. - The Carbon Cycle and Atmospheric CO: Natural ..., 1985.

WAINER I.; SOARES, J. North northeast Brazil rainfall and its decadal-scale relationship to wind stress and sea surface temperature. **Geophysical Research Letters**, v. 24, 1997.

WANNINKHOF, R.H. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. **Journal Geophysical Research**, v.97, p.7373-7382, 1992.

WEISS, R.F. CO₂ in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas. **Marine Chemistry**, v.2, p.203-215, 1974.

WEISS, R.F.; PRICE, B.A. Nitrous oxide solubility in water and seawater. **Marine Chemistry**, v.8, p.347-359, 1980.

ZENG, N., MARIOTTI, A.; WETZEL, P. Terrestrial mechanisms of interannual CO₂ variability, **Global Biogeochemistry Cycles**, 19, GB1016, 2005.

ZHU, Y; SHANG,S.; ZHAI,W.; DAI,M. Satellite-derived surface water pCO₂ and air-sea CO₂ fluxes in the northern South China Sea in summer. **Progress in Natural Science**, v.19, p.775-779, 2009.