



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

RAISA DE SIQUEIRA ALVES CHIELLE

FUGACIDADE DO CO₂ NO DELTA DO RIO PARNAÍBA, BRASIL

FORTALEZA

2019

RAISA DE SIQUEIRA ALVES CHIELLE

FUGACIDADE DO CO₂ NO DELTA DO RIO PARNAÍBA, BRASIL

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de Concentração: UTILIZAÇÃO E MANEJO DE ECOSISTEMAS MARINHOS E ESTUARINOS

Orientadora: Profa. Dra. Rozane Valente Marins

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C461f Chielle, Raisa de Siqueira Alves.
Fugacidade do CO₂ no Delta do Rio Parnaíba, Brasil / Raisa de Siqueira Alves Chielle. –
2019.
88 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar,
Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2019.
Orientação: Profa. Dra. Rozane Valente Marins.
1. Estuário. 2. pCO₂. 3. Eutrofização. 4. Manguezal. I. Título.

CDD 551.46

RAISA DE SIQUEIRA ALVES CHIELLE

FUGACIDADE DO CO₂ NO DELTA DO RIO PARNAÍBA, BRASIL

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de Concentração: UTILIZAÇÃO E MANEJO DE ECOSISTEMAS MARINHOS E ESTUARINOS

Aprovada em: 05 de Fevereiro de 2019

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rozane Valente Marins (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Luiz Carlos Cotovicz Junior
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda
Universidade Federal do Ceará

Ao oceano.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por abrir uma janela, depois de tantas portas fechadas. Seu caminho é certo, sempre.

À minha família, minha fortaleza. À minha mãe, sempre me acompanhando nos quatro cantos desse mundo. A meu pai, por todas as conversas científicas. Aos meus irmãos, pelo amor e carinho de sempre. E aos meus sobrinhos pela paz e diversão em meio a tantas preocupações.

À meu marido, Douglas. Meu companheiro da vida, obrigada por ter me acompanhado até aqui. Por toda ajuda, paciência e amor sempre.

Aos meus queridos amigos, os quais a distância geográfica separou, mas os carrego no coração por onde eu vou: Cristina, Carol, Rafael, Júlia, Tanise, Giuliana, Renata e Érika.

Aos novos amigos que esse mestrado me proporcionou: Mary, Belle, Ingra, Jéssyca, Bia, Victor, César e Thays. Obrigada por me acolherem, pelos conselhos científicos, ajuda na preparação e execução dos campos e lanches da tarde! Obrigada especial à Mary, por toda ajuda, ensinamento e amizade, em meio a essa correria que é nossa vida acadêmica. E a todos os companheiros do Laboratório de Biogeoquímica Costeira que me ajudaram na execução desse projeto.

Ao mecatrônico Bruno Henrique, sem o qual este trabalho não seria concluído. Obrigada por todos os ensinamentos técnicos e todo o apoio em campo e fora dele.

À minha orientadora, prof^ª Dr^ª Rozane Valente Marins, por ter me aceitado nessa empreitada (e nas futuras também). Obrigada por todo conhecimento compartilhado e paciência.

Ao prof^o Dr Luiz Drude de Lacerda e ao Dr Luiz Carlos Cotovicz Junior pelas contribuições dadas a esse trabalho no exame de qualificação.

À Funcap pela bolsa de transferência tecnológica durante meu treinamento,
e também pelo financiamento desse projeto. Ao CNPq pela bolsa de pós-graduação.

O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano. Mas o que seria o oceano se não infinitas gotas?

(Isaac Newton)

RESUMO

Os estuários são importantes fontes de CO₂ para atmosfera, emitindo cerca de 0,1 Pg C ano⁻¹. Essa supersaturação de CO₂ ocorre, principalmente, devido à intensa heterotrofia desses ambientes e descarga de águas ricas em CO₂ provenientes dos rios. Entretanto, há uma variabilidade intrínseca ao uso das bacias de drenagens e a diversidade dos ecossistemas estuarinos, porém há escassez de dados para o balanço global do carbono relacionados aos ambientes tropicais equatoriais. O delta do Parnaíba é o maior delta de mar aberto das Américas e sua bacia hidrográfica é fundamental no desenvolvimento socioeconômico da região, oferecendo desde potencial turístico até a riqueza de sua biodiversidade. A área amostrada no presente estudo compreendeu 4 dos 5 canais do delta, além de alguns canais secundários. As amostragens em tempo real da pCO₂ foram realizadas em período chuvoso (Abril/2017 e Março/2018). Além disso, foram realizadas amostragens discretas em 21 pontos fixos para análise de carbono dissolvido, alcalinidade total, composição isotópica, clorofila-a e nutrientes, e determinados *in situ* oxigênio dissolvido, pH, temperatura e salinidade. A variabilidade espacial da pCO₂ entre os diferentes canais e baías amostrados demonstra que a dinâmica do carbono no delta possui controles distintos. Em 2017, no canal principal do rio e secundários foram observados altos valores de COD, com significativa e forte correlação da pCO₂ com o oxigênio dissolvido ($r = -0,81$) e clorofila-a ($r = -0,80$) que indicaram que os processos de decomposição da matéria orgânica e produção primária foram predominantes. As baixas salinidades (Mín = 0,03 Máx = 17,51) encontradas ao longo do canal principal mostraram a influência fluvial no estuário durante a época chuvosa, e o estabelecimento do gradiente estuarino avançando em direção ao oceano. Em 2018 nos canais do delta amostrados e na foz do canal principal do delta, foram observadas as maiores salinidades, e o controle do equilíbrio carbonático e o poder de diluição da água marinha foram significantes no comportamento da pCO₂. Estes processos resultaram em diferentes fluxos de CO₂ ao longo do delta do Parnaíba. A supersaturação das águas do delta em relação a atmosfera

resultou no fluxo médio de CO₂ de 179,13 ± 210,38 mmol.m⁻².d⁻¹, valor acima do estimado para estuários tropicais do hemisfério sul.

Palavras-chave: Estuário. pCO₂. Eutrofização. Manguezal

ABSTRACT

Estuaries are important sources of CO₂ to the atmosphere, emitting about 0.1 Pg C yr⁻¹. This CO₂ supersaturation occurs mainly due to the intense heterotrophy of these environments and discharge of CO₂ enriched fluvial waters. However, there is an intrinsic variability to the use of drainage basins and the diversity of estuarine ecosystems, but there is a lack of data for the global carbon balance related to tropical equatorial environments. The Parnaíba Delta is the largest open ocean delta in the Americas, with its watershed being fundamental in the socioeconomic development of the region, offering from tourist potential to the richness of its biodiversity. The area sampled in the present study comprised 4 of the 5 delta channels, as well as some secondary channels. Real time samples of pCO₂ were collected during the rainy season (April / 2017 and March / 2018). Also, 21 discrete samples were taken for analysis of dissolved carbon, total alkalinity, isotopic composition, chlorophyll-*a* and nutrients, together with the measurement *insitu* of dissolved oxygen, pH, temperature and salinity. The spatial variability of pCO₂ between the different channels and bays sampled shows that there were distinct controls on the delta carbon dynamics. In 2017, along the main river channel and in secondary ones, DOC values together with the significant and strong correlation of pCO₂ with dissolved oxygen ($r = -0.81$) and chlorophyll-*a* ($r = -0.80$) indicated that the processes of organic matter decomposition and primary production were predominant. The low salinity (Min = 0.03 Max = 17.51) found along the main channel shows the influence of the fluvial waters in the estuary during the rainy season, and the establishment of the estuarine gradient advancing towards the ocean. In 2018, along the delta channels sampled and at the mouth of the estuary, higher salinity values were observed, and the control of the carbonate equilibrium and the dilution of the marine water were significant in the pCO₂ behaviour. These processes resulted in different fluxes of CO₂ along the Parnaíba river delta. The mean flux of CO₂ was $179.13 \pm 210.38 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$, a value above that estimated for tropical estuaries in the southern hemisphere.

Keywords: Estuary. pCO₂. Eutrophization. Magroves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo simplificado do ciclo global do carbono. Os números se referem estoque de carbono nos reservatórios em Pg C e os fluxos de troca anuais em Pg C.ano ⁻¹	23
Figura 2 – Processos que controlam a dinâmica do carbono em estuários.	27
Figura 3 – Precipitação acumulada na estação meteorológica automática de Parnaíba - PI (OMM: 82287): média acumulada mensal de 1971 à 2018 (em azul), acumulada mensal de 2017 (em cinza) e 2018 (verde).	35
Figura 4 – Vazão média na estação fluviométrica de Luzilândia (34879500): média mensal de 1982 à 2018 (em azul), mensal de 2017 (em laranja) e 2018 (cinza).	36
Figura 5 – Delta do Parnaíba e pontos de amostragem discreta.	38
Figura 6 – Sistema de Medição Contínua de CO ₂ em campo, destacando os gases padrão para calibração e o termossalinômetro acoplado ao sistema.	40
Figura 7 – Detalhe do sistema de Medição Contínua da fração mola de CO ₂ utilizando o detector de infravermelho LI-COR 7000	41
Figura 8 – Anemômetro da Davis [®] , modelo S-WCF-M003.	45
Figura 9 – HiPerTOC Analyser.	46
Figura 10 – Dados contínuos da pCO ₂ separados pelas localidades amostradas em Abril/2017 no Delta do Parnaíba. Os dados estão apresentados em ordem de amostragem.	52
Figura 11 – Variação espacial de pCO ₂ no Estuário do Rio Parnaíba (em μ atm) em 2017	53
Figura 12 – Boxplot da pCO ₂ para cada localidade amostrada: Canal Principal, Canal de Tatus e Iguarapé dos Periquitos, indicando mínimo, máximo, mediana e percentis (25% e 75%.	55

Figura 13 – Boxplot do fluxo de CO ₂ para cada localidade amostrada em 2017: Canal Principal (CP), Canal de Tatus (CT) e Iguarapé dos Periquitos (IP), de acordo com o coeficiente de transferência gasosa utilizado (k ₆₀₀): RC (RAYMOND; COLE, 2001); BO (BORGES <i>et al.</i> , 2005); WN (WANNINKHOF, 2014); e indicando mínimo, máximo, mediana e percentis (25% e 75%).	57
Figura 14 – Variação espacial de pCO ₂ no Delta do Rio Parnaíba (em μatm) em 2018.	59
Figura 15 – Boxplot mostrando a variação da pCO ₂ nas diversas localidades amostradas no Delta do Rio Parnaíba (em μatm) em 2018: CJ - Baía do Caju; CM - canal de acesso ao delta; ML - Baía das Melancieiras; TU - Baía de Tutóia, indicando mínimo, máximo, mediana e percentis (25% e 75%).	60
Figura 16 – Variação espacial da temperatura no Delta do Rio Parnaíba (em °C) em 2018.	61
Figura 17 – Variação espacial da salinidade no Delta do Rio Parnaíba em 2018.	62
Figura 18 – Variação da pCO ₂ (em μatm) com a salinidade no Delta do Rio Parnaíba em 2018. A linha vermelha indica a reta de regressão linear com R ² = 0,83.	64
Figura 19 – Boxplot do fluxo de CO ₂ para cada localidade amostrada em 2018: Baía de Tutóia (TU), Baía das Melancieiras (ML), Baía do Caju (CJ) e Canal de Manguezal (CM), de acordo com o coeficiente de transferência gasosa utilizado (k ₆₀₀): RC (RAYMOND; COLE, 2001); BO (BORGES <i>et al.</i> , 2005); WN (WANNINKHOF, 2014); e indicando mínimo, máximo, mediana e percentis (25% e 75%).	65
Figura 20 – Variação espacial do fluxo de CO ₂ no delta (em mmol.m ⁻² .dia ⁻¹).	67

Figura 21 – Variação espacial do O.D., Clorofila- <i>a</i> e Fósforo Total ao longo dos pontos amostrais no Delta do Parnaíba, destacando a maré vazante e a maré enchente em Abril/2017.	70
Figura 22 – Variação espacial dos parâmetros medidos do sistema carbonato nos pontos amostrais no Delta do Parnaíba em Abril/2017.	74
Figura 23 – Variação espacial dos parâmetros medidos do sistema carbonato nos pontos amostrais no Delta do rio Parnaíba em 2018.	79
Figura 24 – Boxplot pCO ₂ no canal principal nos dois anos de amostragem (2017 e 2018).	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de estudos acerca da variabilidade espacial do dióxido de carbono (CO ₂) nos estuários do mundo entre 30°N e 30°S, considerando medições diretas e indiretas.	28
Tabela 2 – Valores médios das variáveis mensuradas continuamente \pm desvio padrão com suas respectivas variações (mínimo-máximo).	54
Tabela 3 – Coeficientes de correlação de Spearman entre as variáveis determinadas continuamente no Delta do Parnaíba, Abril/2017 (n = 131). . . .	56
Tabela 4 – Valores médios das variáveis mensuradas continuamente em 2018 no Delta do Parnaíba \pm desvio padrão com suas respectivas variações (mínimo-máximo).	59
Tabela 5 – Coeficientes de correlação de Spearman entre as variáveis determinadas continuamente no Delta do Parnaíba, Março/2018 (n = 98). . . .	63
Tabela 6 – Valores médios das variáveis determinadas em amostras pontuais \pm desvio padrão, com suas respectivas variações (mínimo-máximo). . .	69
Tabela 7 – Coeficientes de Correlação de Spearman determinados entre as variáveis mensuradas pontualmente no delta do Rio Parnaíba, Abril/2017 (n=12).	72
Tabela 8 – Coeficientes de Correlação de Spearman determinados entre as variáveis mensuradas pontualmente no delta do Rio Parnaíba (Abril/2017), excluindo-se P7 ₂₀₁₇ e IP.3 ₂₀₁₇ (n=10).	75
Tabela 9 – Valores médios das variáveis determinadas em amostras pontuais em 2018 \pm desvio padrão, com suas respectivas variações (mínimo-máximo).	76

Tabela 10 – Coeficientes de Correlação de Spearman determinados entre as variáveis mensuradas pontualmente no delta do Rio Parnaíba, Março/2018 (n=9).	77
Tabela 11 – Comparação das variáveis analisadas entre os pontos amostrados nos dois anos de amostragem (2017 e 2018).	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.T.	alcalinidade total
BO	parametrização do coeficiente de transferência gasosa segundo Borges <i>et al.</i> (2005)
CaCO ₃	carbonato de cálcio
Chl-a	clorofila- <i>a</i>
CID	carbono inorgânico dissolvido
CJ	Baía do Caju
CM	canal de manguezal
CO ₂	dióxido de carbono
CO _{2_{atm}}	CO ₂ atmosférico
COD	carbono orgânico dissolvido
CP	canal principal
CT	Canal de Tatus
fCO ₂	fugacidade do CO ₂
IET	índice do estado trófico
IP	Iguarapé dos Periquitos
KW	teste de Kruskal-Wallis
M.O.	matéria orgânica
ML	Baía das Melancieiras
O.D.	oxigênio dissolvido
pCO ₂	pressão parcial do CO ₂
PD	fósforo dissolvido
PP	fósforo particulado
PT	fósforo total
RC	parametrização do coeficiente de transferência gasosa segundo Raymond e Cole (2001)

RLM	regressão linear múltipla
TU	Baía de Tutóia
UAO	uso aparente do oxigênio
WN	parametrização do coeficiente de transferência gasosa segundo Wanninkhof (2014)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	O carbono nos estuários	25
1.2	Os fluxos de CO₂ nos estuários	29
1.3	O desenvolvimento de equipamento em tempo real da pCO₂, para determinação da fugacidade	30
2	HIPÓTESE CIENTÍFICA	32
3	OBJETIVOS	33
3.1	Objetivo Geral	33
3.2	Objetivos Específicos	33
4	MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1	Área de Estudo	34
4.2	Procedimentos de Amostragem	37
4.3	Metodologia Analítica	39
4.3.1	<i>Descrição do Sistema de Medição Contínua de pCO₂</i>	39
4.3.2	<i>Cálculo da Fugacidade do CO₂</i>	42
4.3.3	<i>Fluxos de CO₂</i>	43
4.3.4	<i>Determinação dos teores de Carbono Dissolvido</i>	45
4.3.5	<i>Determinação da Alcalinidade Total</i>	47
4.3.6	<i>Determinação dos teores de clorofila-a, fósforo e índice de estado trófico</i>	48
4.3.7	<i>Determinação de isótopos C e N</i>	50
4.4	Estatística	51
4.5	Desenvolvimento de Algoritmo Local	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1	Dados Contínuos da pCO₂	52

5.1.1	<i>Campanha de 2017</i>	52
5.1.1.1	<i>Fluxos de CO₂</i>	56
5.1.1.2	<i>Cálculo de algoritmo local para a campanha de 2017</i>	57
5.1.2	<i>Campanha de 2018</i>	58
5.1.2.1	<i>Fluxos de CO₂</i>	64
5.1.2.2	<i>Cálculo do algoritmo local para a campanha de 2018</i>	68
5.1.3	<i>Cálculo do algoritmo local para as duas campanhas</i>	68
5.2	Dados Discretos	69
5.2.1	<i>Campanha de 2017</i>	69
5.2.2	<i>Campanha de 2018</i>	75
6	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

O carbono é um elemento fundamental para a vida na Terra e existe na forma de diversos compostos, orgânicos e inorgânicos, particulados ou dissolvidos. É o principal elemento biogênico transportado e encontrado nos rios, estuários e em outros ambientes aquáticos, e está distribuído entre os três grandes reservatórios, terrestre, aquático e atmosférico, de forma desigual.

O ciclo global do carbono envolve reservatórios, fontes, sumidouros e fluxos desse elemento, nas formas de trocas de CO₂ com a atmosfera, de fluxos de carbono inorgânico dissolvido (CID) nos rios e a precipitação de carbonato de cálcio (CaCO₃); além das reações de formação e destruição da matéria orgânica (M.O.) e CaCO₃ através da fotossíntese/ respiração e precipitação/ dissolução, respectivamente (CIAIS *et al.*, 2013; EMERSON; HEDGES, 2008).

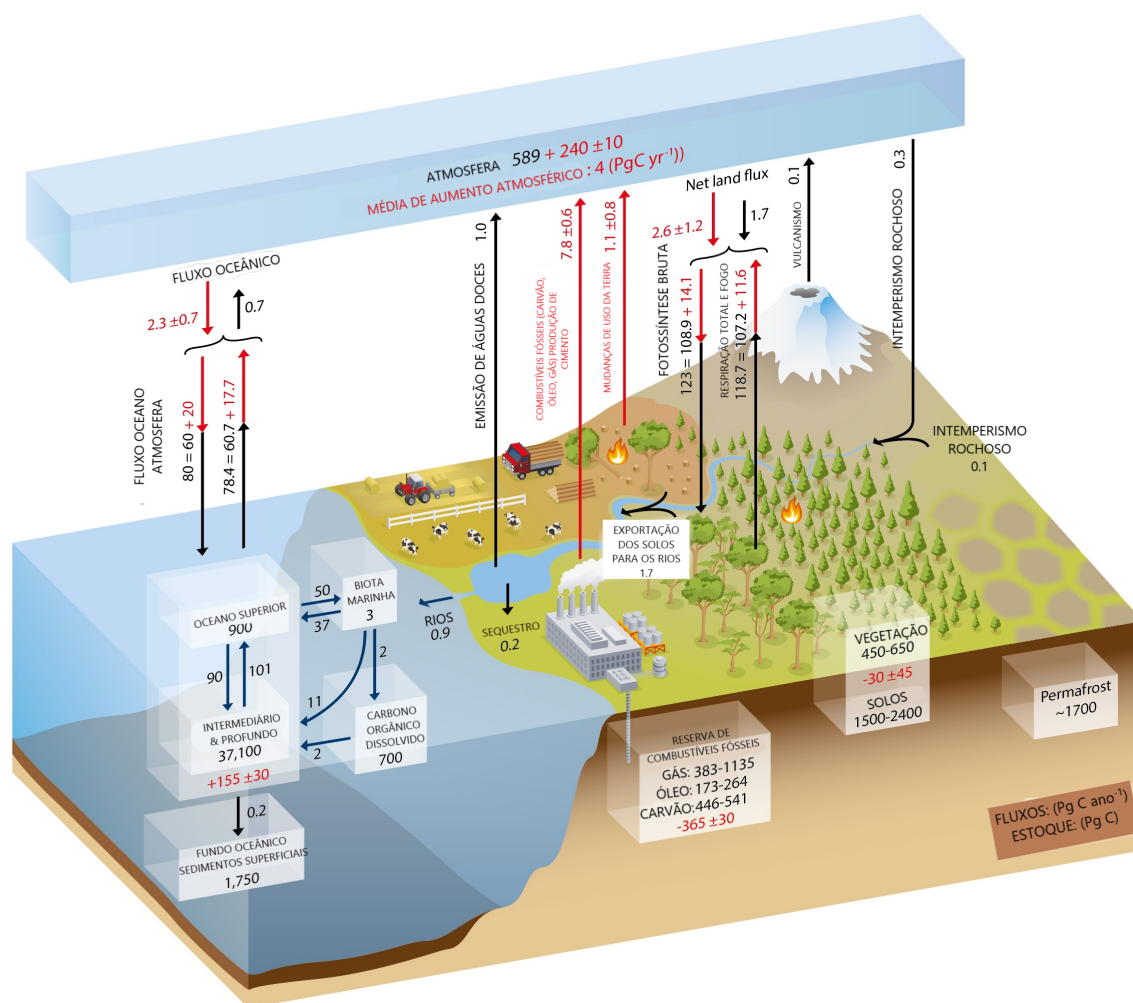
O ciclo global pode ser separado em duas escalas temporais: contemporânea (rápida) e geológica (lenta). O ciclo rápido do carbono está relacionado à sua absorção pelos organismos autotróficos através da fotossíntese; e a utilização do carbono orgânico como alimento pelos organismos heterotróficos, reciclando o carbono inorgânico de volta ao sistema. Em contraste, o ciclo longo envolve a transferência de carbono para e das rochas, resultando nas mudanças atmosféricas do CO₂ não relacionadas ao ciclo rápido (BIANCHI, 2007).

A Figura 1 mostra os principais reservatórios de carbono e os fluxos entre eles, antes e depois da era industrial, segundo Ciaís *et al.* (2013). Dentre os três grandes reservatórios de carbono, oceano, litosfera e atmosfera, a atmosfera é o menor, contendo, atualmente, cerca de 800 Pg de C.

Como todos os reservatórios são interligados pelos fluxos de carbono entre si, o CO₂ atmosférico (CO_{2_{atm}}) é extremamente dependente dos processos que ocorrem nos reservatórios maiores, principalmente devido à modificação dos ciclos, lento e rápido, do

carbono com a adição de $7,8 \text{ Pg C.ano}^{-1}$ através da queima de combustíveis fósseis.

Figura 1 – Modelo simplificado do ciclo global do carbono. Os números se referem estoque de carbono nos reservatórios em Pg C e os fluxos de troca anuais em Pg C.ano^{-1} .



Fonte: Adaptado de Ciais *et al.* (2013)

As setas e números pretos indicam os valores antes da era industrial. Os números e setas vermelhas indicam o fluxo antropogênico de 2000-2009.

O maior interesse dos estudos no ciclo global do carbono nos últimos anos

vem justamente da sua conexão com os gases do efeito estufa e o papel deles nas mudanças climáticas, principalmente o CO₂. Apesar de menor poder calorífico que o vapor d'água, a maior concentração do CO₂ na atmosfera faz com que ele contribua com cerca de 64% do aquecimento do sistema climático (CIAIS *et al.*, 2013). Além do aumento da temperatura dos oceanos e da atmosfera, as altas concentrações de CO_{2_{atm}} levam a outras consequências para o ambiente marinho, como as alterações nos ciclos biogeoquímicos dependentes do carbono, além da acidificação dos oceanos que altera o sistema carbonato.

Os níveis deste gás aumentaram drasticamente na atmosfera ao longo dos últimos anos, saindo de uma média global de 280 ppm antes do período industrial (CANADELL *et al.*, 2007), para 410.79 ppm em Junho de 2018 (NOAA, 2018). Esse aumento acentuado ocorre, principalmente, devido às emissões antropogênicas de CO₂ para a atmosfera a partir da queima combustíveis fósseis, desmatamento e outras atividades industriais ou de uso da terra (QUÉRÉ *et al.*, 2015). A extração de combustíveis fósseis de seus reservatórios geológicos e a queima destes, resulta em uma significativa transferência de carbono do ciclo lento para o ciclo rápido, causando uma enorme perturbação no ciclo global do carbono (CIAIS *et al.*, 2013).

A variação do CO_{2_{atm}} reflete o balanço entre as emissões antropogênicas e os processos naturais que removem ou emitem esse gás. Esse balanço de fluxo entre os diversos reservatórios é de grande importância no entendimento do ciclo global do carbono, na elaboração de políticas climáticas e na previsão das mudanças do clima (QUÉRÉ *et al.*, 2015). A maior parte da emissão antrópica e natural de CO₂ é acumulada na atmosfera (50%), enquanto que a vegetação terrestre e os oceanos atuam como sumidouros desse gás, absorvendo 34% e 25,5% deste, respectivamente (Le Quéré *et al.*, 2018).

1.1 O carbono nos estuários

A zona costeira é o ponto de interação entre o continente, os oceanos e a atmosfera. Esta região compreende os estuários e plataforma continental, ambientes com grande diversidade geomorfológica e de ecossistemas, como manguezais, marismas e recifes de corais (GATTUSO *et al.*, 1998). Apesar de compreenderem apenas 7% da área dos oceanos mundiais, as regiões costeiras têm importante papel nos ciclos biogeoquímicos por: 1) receberem grande carga de material terrígeno; 2) realizarem trocas de matéria e energia com o oceano aberto; e 3) serem uma das áreas mais geoquímica e biologicamente ativas da biosfera (GATTUSO *et al.*, 1998). Além disso, essas regiões tendem a apresentar uma grande variabilidade temporal e espacial, sendo também fortemente impactadas pela ação antrópica (CHEN *et al.*, 2013), uma vez que em torno de 37% da população mundial vive em até 100 km da linha de costa (COHEN *et al.*, 1997).

Como visto na Figura 1, os rios recebem cerca de $1,7 \text{ Pg C ano}^{-1}$, provenientes de uma série de fontes naturais ou antrópicas. Destes, 0,2 são sequestrados pelos sedimentos de fundo, ao menos 0,8 é trocado com a atmosfera na forma de CO_2 e em torno de $0,9 \text{ Pg C ano}^{-1}$ é levado aos oceanos (COLE *et al.*, 2007). As fontes de carbono orgânico nos rios e estuários podem ser alóctones, provenientes de fora do ambiente, ou autóctones, produzidas no próprio ambiente. Entre as fontes alóctones, as principais são detritos de plantas terrestres, solos minerais e sedimentos fluviais em ressuspensão. As fontes autóctones tipicamente incluem o fitoplâncton marinho e estuarino, a vegetação aquática submersa e emersa, além da excreção dos consumidores (BIANCHI, 2007).

Os estuários são definidos por Perillo (1995) como corpos d'água costeiros semi-fechados que se estendem até o limite da influência da maré, onde a água marinha adentra por um ou mais canais e é significativamente diluída pelo aporte de água doce continental, podendo sustentar espécies eurihalinas por parte ou todo ciclo de vida. São ecossistemas de grande importância na economia e na interligação entre o oceano costeiro

adjacente e o continente interior.

Apesar dos estudos acerca do comportamento do CO₂ em estuários serem recentes, esses ambientes são conhecidos por sua supersaturação em pCO₂ em relação com a atmosfera (FRANKIGNOULLE *et al.*, 1998), sendo importantes fontes de CO₂. A dinâmica do carbono nos estuários é complexa e os mecanismos que permitem as elevadas concentrações de CO₂ na água nestes ambientes estão relacionados à sua forte heterotrofia, sustentada pela entrada de grande carga de M.O. terrígena (GATTUSO *et al.*, 1998), e o *input* de águas ricas em CO₂ provenientes dos rios (BORGES; ABRIL, 2010).

A grande variabilidade espacial nos estuários é potencializada pela variabilidade temporal, visto que são ambientes sensíveis às forçantes da maré (escala de horas), enchentes e tempestades (escala de dias), variação sazonal na insolação, precipitação e vazão, além de grandes escalas climáticas como o El-Niño, que leva a mudanças na precipitação, ventos e temperatura (escala de anos a décadas) (WOLANSKI; MCLUSKY, 2011).

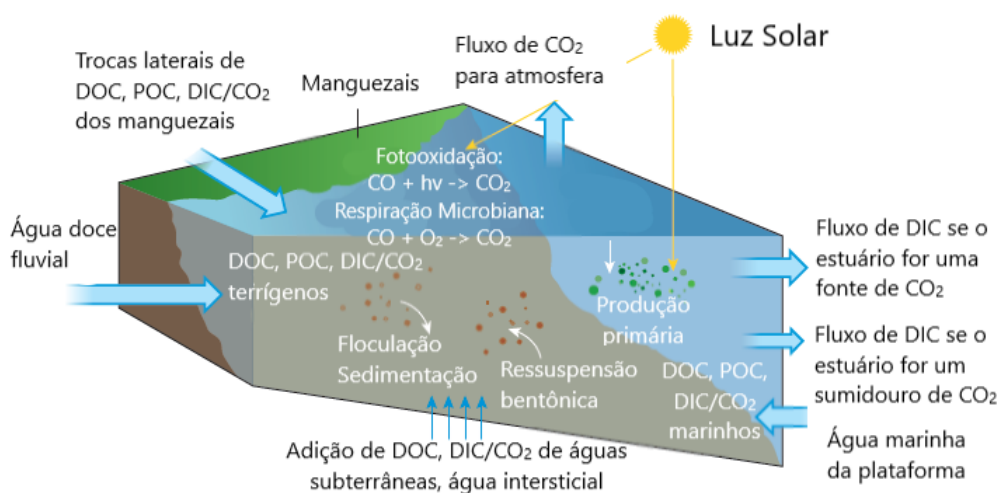
O clima é reconhecido como um importante regulador no suprimento de carbono pelos rios para o oceano costeiro (BAUER *et al.*, 2013), regulando a força da drenagem. O estudo de Sarma *et al.* (2012) é um exemplo que mostra grande influência da descarga dos rios no fluxo de CO₂, com forte e positiva correlação entre a pressão parcial do CO₂ (pCO₂) e a descarga. O estudo realizado em 27 estuários da Índia mostrou que em época chuvosa, os estuários emitem 4-5 vezes mais CO₂ para a atmosfera do que no período seco.

O estudo de Carvalho *et al.* (2017) na plataforma continental do nordeste brasileiro mostrou que a transição climática interfere na pCO₂. Na porção leste, de clima semi árido, a fugacidade do CO₂ (fCO₂) foi controlada pela temperatura e salinidade. Enquanto que na porção oeste, onde o clima é mais úmido, a fCO₂ foi influenciada pelos nutrientes e clorofila.

Os fluxos estuarinos de materiais são controlados não apenas pela força física da descarga do rio, correntes de maré, ressuspensão e sedimentação, mas também pelas altas taxas de degradação, alteração e remineralização biológica e abiótica, que ocorre nesses ambientes (WOLANSKI; MCLUSKY, 2011). A Figura 2 mostra os diversos processos que controlam a dinâmica do carbono nos estuários, onde ocorre uma mistura de material terrígeno carregado pelo rio e fontes marinhas que adentram o ambiente com a maré. Os principais processos de regulação do carbono são a perda de carbono orgânico pela floculação, sedimentação, respiração microbiana e fotooxidação.

A remineralização da M.O. pode providenciar nutrientes para produção primária, tendo em vista que boa parte dos nutrientes levados aos estuários pelos rios é em forma não biodisponível. Assim, a remineralização da M.O. alóctone nos estuários pode levar a uma grande liberação de carbono, aumentando a respiração, enquanto que pode liberar relativamente pouco nutriente para sustentar a produção primária (BORGES; ABRIL, 2010).

Figura 2 – Processos que controlam a dinâmica do carbono em estuários.



Fonte: Adaptado de Bauer *et al.* (2013)

O estudo de Chen *et al.* (2013) mostrou que o domínio fluvial dos estuários são fontes de CO₂ mais intensas, enquanto próximos a foz, os estuários apresentam valores de pCO₂ e de fluxo mais baixos, o que destaca a importância dos estudos de variação espacial da pCO₂ em ambientes estuarinos.

A Tabela 1 mostra o número de estudos sobre a variabilidade espacial da pCO₂ apenas para os estuários localizados entre as latitudes 30°N e 30°S, com adição de outros estudos mais recentes que os citados por Chen *et al.* (2013) em sua estimativa global. Dos 136 estuários nessa faixa de latitudes, 95¹ tratam da variação espacial.

Tabela 1 – Número de estudos acerca da variabilidade espacial do CO₂ nos estuários do mundo entre 30°N e 30°S, considerando medições diretas e indiretas.

Continente	Medições Diretas	Medições Indiretas
América do Norte	2	2
América do Sul	3	19
Ásia	54*	6
África	—	9

*50 inespecíficos.

Fonte: Elaborada pela autora, adaptado de Chen *et al.* (2013).

No Brasil, o estudo do CO₂ em estuários ainda é escasso. Trabalhos como os de Cotovicz *et al.* (2015) e Araujo *et al.* (2013) vem tentando entender a dinâmica do carbono, principalmente em estuários impactados pela ação antrópica. Além de trabalhos como os de Scofield *et al.* (2016) e Sawakuchi *et al.* (2017) nos sistemas aquáticos da Amazônia. Os 3 estudos utilizando dados diretos na América do Sul apresentados na Tabela 1 foram realizados no Brasil (COTOVICZ *et al.*, 2016; COTOVICZ *et al.*, 2015; SILVA, 2016), mostrando que há um aumento de estudos nos estuários brasileiros.

¹ 50 são de dados não publicados e, portanto, inespecíficos quanto a variabilidade espacial ou temporal.

1.2 Os fluxos de CO₂ nos estuários

Apesar dos fluxos e comportamento do CO₂ no oceano aberto serem bem quantificados e estudados, as estimativas do balanço global do carbono negligenciam as zonas costeiras, não as incluindo como região independente no ciclo, pois os fluxos e transformações do carbono nessas regiões são mais imprecisos e de difícil estudo, com pouca disponibilidade de dados (QUÉRÉ *et al.*, 2015). Contudo, Regnier *et al.* (2013) mostram que o aporte de carbono através dos rios e estuários é significativo, e que com o aumento das atividades antropogênicas, os fluxos de carbono pelos estuários aumentaram de 0,85 em 1750 para atuais 0,95 Pg C ano⁻¹.

As estimativas dos fluxos de CO₂ têm variado muito nos últimos 10 anos. Os cálculos atuais colocam os estuários como fonte de 0,10 Pg C ano⁻¹ (CHEN *et al.*, 2013). Valor menor que os 0,6 Pg C ano⁻¹ estimado por Abril e Borges (2005). Essa redução da estimativa deve-se justamente pela inclusão de estuários asiáticos, região de ventos mais fracos e assim fracas fontes de CO₂, além de ambientes do Ártico, que por vezes se apresentam como sumidouros de CO₂ (CHEN *et al.*, 2013). Ainda assim, a emissão de CO₂ pelos estuários é um importante componente do ciclo global do carbono, podendo equivaler a cerca de 5-10% das emissões antropogênicas da Europa Ocidental (FRANKIGNOULLE *et al.*, 1998). Além disso, as emissões estuarinas são equivalentes ao sumidouro de CO₂ realizado nas plataformas continentais de -0,19 Pg C ano⁻¹ (LARUELLE *et al.*, 2014).

Outro ponto bastante discutido que pode estar relacionado à superestimativa dos fluxos de CO₂ em estuários é que boa parte dos trabalhos fazem uso de medições indiretas (Tabela 1), calculando a pCO₂ a partir dos valores de alcalinidade total (A.T.) e pH. Cotovicz *et al.* (2016) (em estuários) e Abril *et al.* (2015) (em rios) mostram que apesar do sucesso desses cálculos em ambiente homogêneo e de oceano aberto, nos estuários que apresentam baixas salinidade e A.T. (pH < 7.5; A.T. < 700 μmol

kg^{-1}) ocorrem erros elevados nas estimativas. Para o estudo de Cotovicz *et al.* (2016), realizado na Baía de Guanabara e no estuário do rio São Francisco, foi encontrada uma superestimativa média de 71% no São Francisco, pois neste ambiente ocorreram baixos valores de pH e A.T., possivelmente contribuindo para alcalinidade orgânica e reduzindo a capacidade tampão do ambiente.

A superestimativa nos cálculos de pCO_2 mostram a importância da sua medição contínua em rios e estuários, principalmente naqueles com maior carga de material orgânico contribuinte para alcalinidade não-carbonática e com ocorrência de processos anaeróbicos, os quais também modificam significativamente a A.T.

As grandes variações na estimativas de fluxo de CO_2 dos sistemas estuarinos comprovam a necessidade de mais estudos nessas regiões. Atualmente, a lacuna de dados é a principal limitação para a quantificação da variabilidade espacial e temporal dos fluxos de CO_2 nos estuários (BORGES; ABRIL, 2010). Nesse contexto, o presente trabalho propõem o estudo inédito das concentrações de CO_2 e dos fluxos deste gás na interface ar-água, bem como o delineamento de processos biogeoquímicos que regem o comportamento do carbono, no delta do Rio Parnaíba, o maior delta de mar aberto das Américas, o qual está situado em região de transição do clima semi árido para o tropical úmido.

1.3 O desenvolvimento de equipamento em tempo real da pCO_2 , para determinação da fugacidade

O desenvolvimento de sistemas embarcados de medição contínua da pCO_2 evoluiu muito nos últimos anos, atingindo acurácia de $2 \mu\text{atm}$ para medidas de pCO_2 na água do mar (PIERROT *et al.*, 2009).

O sistema de medição contínua desenvolvido pelo Laboratório de Biogeoquímica Costeira e o Instituto de Pesquisas Espaciais é descrito segundo Pierrot *et al.* (2009), com bom funcionamento tanto em águas oceânicas (CARVALHO *et al.*, 2017) como

em águas estuarinas (SILVA, 2016). O equipamento é abastecido com água por uma bomba hidráulica, a qual é levada a um termossalinômetro acoplado para medições de temperatura e salinidade, esta segue para os equilibradores, onde o ar entra em equilíbrio com a água. O ar é levado a um sistema de secagem e, em seguida, a fração molar do CO₂ é mensurada por um detector não dispersivo infra vermelho (LiCor 7000 Inc., USA). O software computacional controla o sistema e realiza a conversão da fração molar do gás para a sua pressão parcial. Outro software acoplado calcula a fugacidade do CO₂ e, em seguida, através de uma planilha de cálculo, é determinado o fluxo entre as interfaces.

2 HIPÓTESE CIENTÍFICA

A hipótese do presente trabalho é que o delta do Parnaíba, assim como a maioria dos estuários, seja supersaturado em CO_2 e uma forte fonte deste gás para a atmosfera, porém com um comportamento diferenciado ao longo do delta tendo em vista a heterogeneidade hidroquímica e biogeoquímica entre canais e baías. Os principais mecanismos controladores da fugacidade do CO_2 podem se alternar entre a respiração da matéria orgânica levada pelo rio, principalmente durante o período chuvoso e, a produtividade primária e o sistema carbonato nas regiões salobras e marinhas.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo principal quantificar a fugacidade do CO₂ na interface ar-água no delta do rio Parnaíba, caracterizar sua distribuição espacial e avaliar os processos biogeoquímicos responsáveis pela dinâmica do carbono neste ambiente.

3.2 Objetivos Específicos

- Analisar a variabilidade espacial da fugacidade do CO₂ ao longo da área de estudo através de medições contínuas;
- Determinar os teores das formas de carbono dissolvido (orgânico e inorgânico), alcalinidade total, pH e clorofila-*a*, parâmetros necessários ao estudo do sistema CO₂ aquático;
- Identificar os processos que influenciam a transferência de CO₂ entre estuário-atmosfera e avaliar estatisticamente essas influências.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de Estudo

O rio Parnaíba é o maior rio totalmente nordestino e o 3º maior rio do Brasil. Seu curso forma a divisa entre os estados do Piauí e Maranhão, e se estende por 1400 km, desde da chapada das Mangabeiras (PI) onde nasce, como o rio Água Quente, até seu encontro com o mar formando com seus 5 canais o Delta do Parnaíba. O rio é fundamental no desenvolvimento socioeconômico da região, oferecendo desde potencial turístico até a riqueza de sua biodiversidade.

Seu delta, o maior delta de mar aberto das Américas, foi considerado uma Área de Proteção Ambiental pelo Decreto nº 4368 de 28 de Abril de 1996 (BRASIL, 1996). Contudo, a grande densidade populacional das cidades e vilarejos da região causa pertinentes impactos neste meio. O trabalho de Paula Filho *et al.* (2015) mostra que a emissões antropogênicas de nitrogênio e fósforo excedem as naturais, sendo as atividades de aquicultura, agricultura e liberação de esgoto doméstico não tratado as principais fontes. Na região da foz, dois ambientes de grande importância ambiental estão presentes, as dunas e os manguezais. As dunas paralelas e móveis têm sua estabilidade ameaçada devido à especulação imobiliária, que, eliminando a vegetação de sustentação, expõem as dunas totalmente aos ventos. Já os manguezais sofrem pressões de projetos para desenvolvimento da carcinicultura, o que leva a prejuízos para a fauna e flora do ecossistema (MMA, 2006).

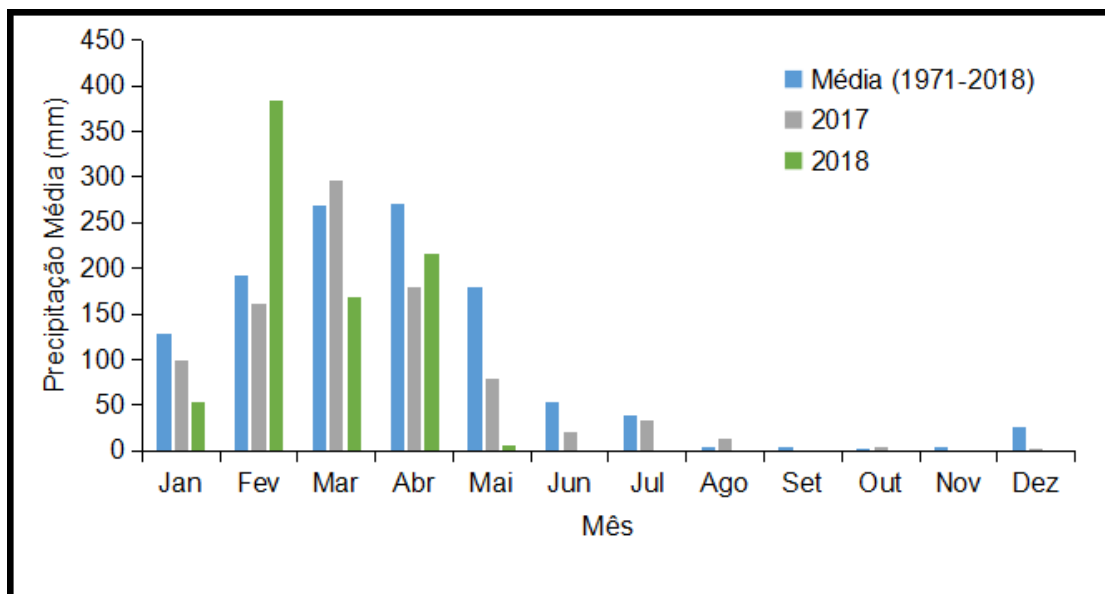
A bacia hidrográfica do rio Parnaíba compreende uma área total de 331.441 km², sendo dividida em três grandes sub-bacias: Alto-Parnaíba (151.630 km²), Médio-Parnaíba (137.000 m²) e Baixo-Parnaíba(42.823,1 km²). A região compreende diversos biomas, desde o cerrado, no alto Parnaíba, passando pela caatinga no médio Parnaíba, até o bioma costeiro no baixo Parnaíba, além de seus respectivos ecótonos (MMA, 2006).

Fazem parte da bacia do Parnaíba três estados brasileiros: Ceará, Piauí e

Maranhão. O Piauí ocupa a maior parte da bacia com 75,3% desta, o Maranhão ocupa 19,8% e o Ceará apenas 4,1%. A região hidrográfica tem como característica grande contingente populacional em sua área litorânea, com destaque para as cidades de Teresina (aproximadamente 350 km de distância da foz) com 847.430 habitantes, Parnaíba/PI (situada na região do delta, mas à aproximadamente 14km da foz) com 150 mil habitantes e Crateús (à aproximadamente 390 km da foz) com 74 mil habitantes (IBGE, 2017).

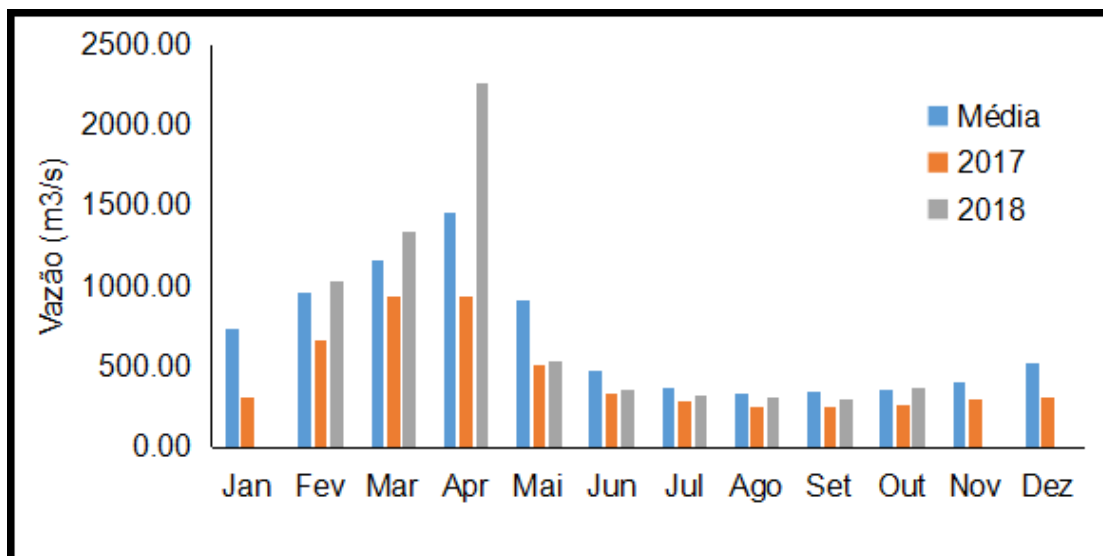
O delta do Parnaíba se estende por uma área de 270.000 ha. A região apresenta clima transicional entre o úmido clima amazônico e o semiárido nordestino, com chuvas concentradas de Fevereiro à Maio (Figura 3) e temperaturas mais baixas em Março e Abril. A média histórica mensal de precipitação é de 227,80 mm para o período chuvoso e de 32,60 mm para o período seco.

Figura 3 – Precipitação acumulada na estação meteorológica automática de Parnaíba - PI (OMM: 82287): média acumulada mensal de 1971 à 2018 (em azul), acumulada mensal de 2017 (em cinza) e 2018 (verde).



Fonte: Elaborada pela autora com dados do INMET.

Figura 4 – Vazão média na estação fluviométrica de Luzilândia (34879500): média mensal de 1982 à 2018 (em azul), mensal de 2017 (em laranja) e 2018 (cinza).



Fonte: Elaborada pela autora com dados do HIDROWEB.

O principal sistema atmosférico que controla a precipitação da região é a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). Entretanto, as ocorrências periódicas do El Niño Oscilação Sul (ENSO), reduzem as precipitações no NE do Brasil, interferindo também, na duração da estação chuvosa da área de estudo.

As vazões irregulares ao longo do ano do rio Parnaíba (Figura 4) indicam a influência dessas variáveis climáticas. A vazão média da região hidrográfica do Parnaíba é de $763 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, apresentando grande variação ao longo do ano com máxima em Abril (MMA, 2006). Porém, a vazão não reduz abaixo de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ devido ao Reservatório Boa Esperança (aproximadamente 700 km rio acima da foz do rio). A estação fluviométrica de Luzilândia fica a aproximadamente 160 km da foz do rio Parnaíba e é a última estação antes do delta, apresentando apenas alguns meses sem dados.

4.2 Procedimentos de Amostragem

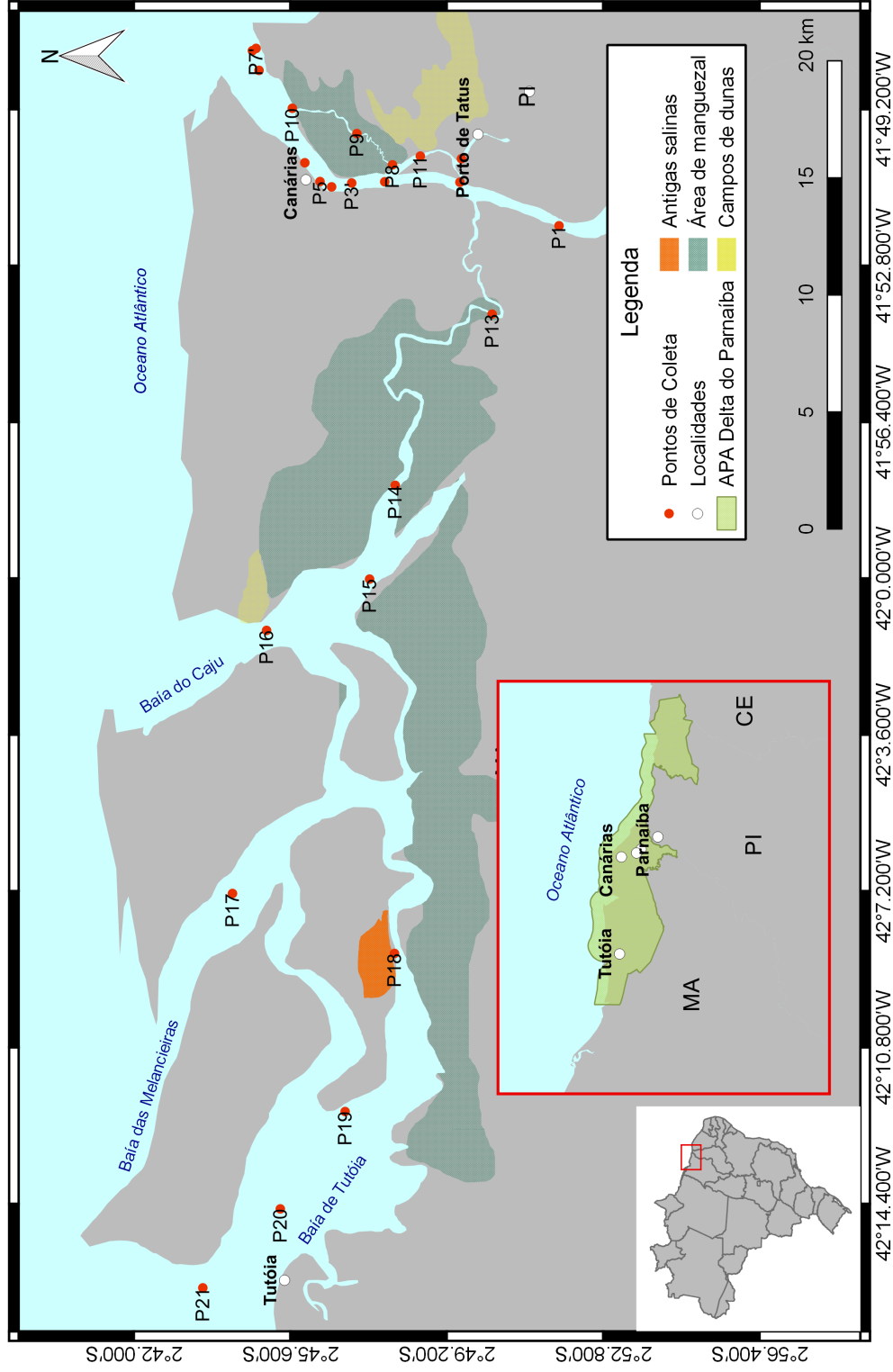
A área amostrada nesse estudo (Figura 4) está situada na sub-bacia do baixo Parnaíba, e compreende o canal principal do rio Parnaíba desde a altura de Ilha Grande até sua foz, canais secundários, um no canal da Ilha de Tatus, povoado de Ilha Grande, outro um canal de grande densidade de manguezais (Iguarapé dos Periquitos), e terceiro canal, também, com grande densidade de manguezal, além das baías do Caju, das Melancieiras e a de Tutóia.

A campanhas amostrais foram realizadas no período chuvoso, em Abril de 2017 (178,70 mm de precipitação acumulada) e Março de 2018 (169,20 mm de precipitação acumulada) e em maré de sizígia.

A amostragem da fugacidade do CO_2 foi contínua nas duas campanhas realizadas, assim como obtidos dados de salinidade e temperatura, direção e velocidade dos ventos. Durante as duas campanhas, também, foram feitas amostragens em pontos fixos (Figura 4) para determinação das formas de carbono dissolvido (Seção 4.3.4), A.T. (Seção 4.3.5), clorofila-*a* (Chl-*a*), fósforo dissolvido (PD) e fósforo total (PT) (Seção 4.3.6), pH e oxigênio dissolvido (O.D.). O pH e o O.D. foram mensurados em campo, durante a coleta de água. O pH foi determinado através do pHmetro portátil Methrom[®] 826 e o O.D. através de uma sonda multiparamétrica portátil YSI[®] ProfessionalPlus. As concentrações de oxigênio foram comparadas com as concentrações de saturação, de acordo com o algoritmo de Benson e Krause (1984). O uso aparente do oxigênio (UAO) é então calculado pela diferença entre a concentração de O.D. de saturação e a concentração medida.

Figura 5 – Delta do Parnaíba e pontos de amostragem discreta.

Delta do Parnaíba



Fonte: Elaborada pela autora.

4.3 Metodologia Analítica

4.3.1 Descrição do Sistema de Medição Contínua de $p\text{CO}_2$

O sistema de medição contínua de CO_2 (Figura 6) foi desenvolvido em parceria do Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará e o Instituto de Pesquisas Espaciais. O modelo é semelhante ao descrito por Pierrot *et al.* (2009) e foi validado no estudo da fugacidade do CO_2 no Atlântico Equatorial (CARVALHO, 2015) e na análise da fugacidade do CO_2 no estuário do rio Jaguaribe (SILVA, 2016), mostrando boa performance tanto em oceano aberto quanto em águas estuarinas.

O sistema é composto por um analisador infravermelho não-dispersivo (Li-Cor[®] Li-7000 Inc., USA), dois equilibradores do tipo "shower head", GPS (Furuno[®] GP-32) e sensor de temperatura (Figura 7); além de ser acoplado a um termossalinômetro (modelo Seabird[®] SBE[®] 21, precisão de duas casas decimais) e um anemômetro (Davis[®] S-WCF-M003, precisão de 1 casa decimal). A cada 4-6s o sistema salva os valores da $p\text{CO}_2$ da água do mar, temperatura, salinidade, pressões, data, horário, latitude, longitude, velocidade de navegação e concentração de água no analisador infravermelho. Todos os componentes do sistema são monitorados por um computador usando um software em linguagem Labview.

Antes do início da medição do CO_2 em água, o equipamento é calibrado manualmente com misturas padrões de gases, com concentrações de 360, 1009 e 2009 ppmv (*White Martins Material Certificado*), no caso de águas doces e estuarinas, para atestar a linearidade e precisão das medidas. Além dessa calibração, o próprio sistema realiza uma calibração automática a cada ciclo de 6h. O gás nitrogênio (N_2), livre de CO_2 e de vapor d'água, é usado como o zero do equipamento.

Após a calibração, um fluxo de água de 2,5-3,0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ é direcionado para os equilibradores por uma bomba hidráulica, após passar pelo termossalinômetro para

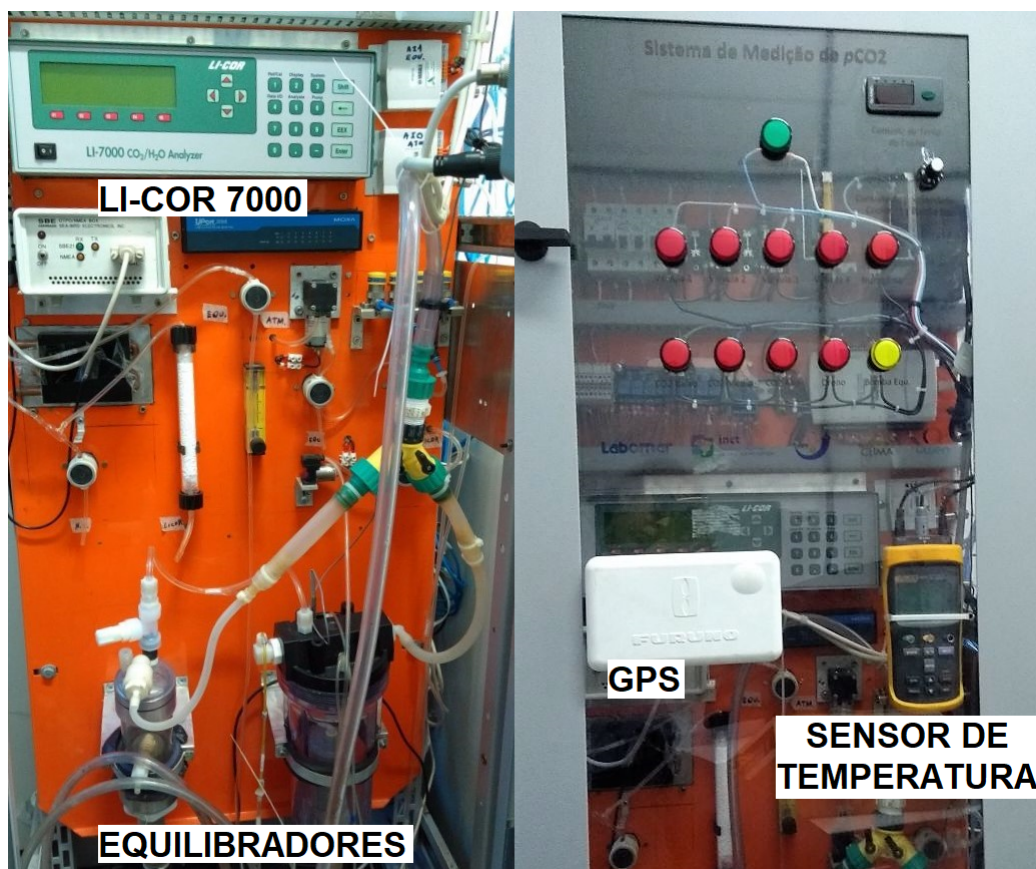
Figura 6 – Sistema de Medição Contínua de CO₂ em campo, destacando os gases padrão para calibração e o termossalinômetro acoplado ao sistema.



Fonte:Elaborada pela autora.

mensuração da temperatura e salinidade. Nos equilibradores, há um volume fixo de ar em contato com um volume fixo de água, em um sistema fechado; como o volume de água é maior, a $p\text{CO}_2$ do ar entra em equilíbrio com o da água. Após o equilíbrio (período de aproximadamente 6 min), o gás circula por um sistema que promove a sua secagem

Figura 7 – Detalhe do sistema de Medição Contínua da fração mola de CO₂ utilizando o detector de infravermelho LI-COR 7000



Fonte: Elaborada pela autora.

através da passagem por um condensador e perclorato de magnésio ($Mg[ClO_4]_2$), e a fração molar do CO₂ é mensurada em microatmosferas (μatm), no espectrofotômetro de infra-vermelho marca Li-Cor modelo LI-7000CO₂/H₂O Analyser.

O sistema computacional, no ambiente Labview, transforma a fração molar do CO₂ no ar seco (XCO_2 em ppm) em pressão parcial do gás (μatm), considerando a temperatura da superfície da água e 100% de saturação de vapor d'água (WEISS; PRICE, 1980), uma vez que o ar em questão estava logo acima da superfície desta. A equação utilizada pelo programa para o cálculo da pressão parcial é a Equação 4.1:

$$pCO_{2eq} = xCO_2 * (P_{eq} - P_{weq}), \quad (4.1)$$

onde 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.

4.3.2 Cálculo da Fugacidade do CO_2

A fugacidade do CO_2 é comumente utilizada para o cálculo do fluxo entre as interfaces ar-água, e pode ser calculada pela Equação 4.2 (DICKSON *et al.*, 2007):

$$fCO_{2eq} = pCO_{2eq} * e^{[(B+2\delta)*Patm/RT]}, \quad (4.2)$$

em que B é o coeficiente de CO_2 puro em $cm^3 mol^{-1}$, T é a temperatura do equilibrador em Kelvin, δ é o coeficiente de CO_2 no ar, R é a constante da lei dos gases ($R = 8,31 JK^{-1} mol^{-1}$) e $Patm$ é a pressão atmosférica em Pascal. B e δ são calculados por suas respectivas Equações 4.3 e 4.4.

$$B = -1636,75 + (12,0408T) - (0,0327957T^2) + (0,00003316528T^3) \quad (4.3)$$

$$\delta = 57,7 - 0,118T \quad (4.4)$$

É necessário fazer a correção da temperatura para converter a fugacidade do CO_2 no equilibrador para a fugacidade na temperatura da superfície do mar ($fCO_2 sw$). O efeito da temperatura na fCO_2 foi determinado experimentalmente por Takahashi *et al.* (1993) ($\partial \ln pCO_2 / \partial T = 0.04231 C^{-1}$).

De acordo com Takahashi *et al.* (2002) para águas marinhas:

$$fCO_{2sw} = fCO_{2eq} * e^{[0,0423*(SST-Teq)]}, \quad (4.5)$$

Onde fCO_{2sw} é a fugacidade do CO_2 na água, fCO_{2eq} é a mesma no equilibrador, SST é a temperatura na superfície da água (medida pelo termossalinômetro) e Teq é a

temperatura no equilibrador, medida por termômetro acoplado originalmente no próprio equilibrador.

Do mesmo modo, para o ar atmosférico, assumindo uma saturação de 100% de vapor d'água, a fugacidade do CO₂ no ar ($fCO_2 ar$) é calculada a partir da pressão parcial CO₂ atmosférico ($pCO_2 ar$):

$$fCO_2 ar = pCO_2 ar * e^{[(B+2\delta)*Patm/RT]}, \quad (4.6)$$

4.3.3 Fluxos de CO₂

O fluxo de CO₂ (F_{CO_2} , mmol.m⁻².d⁻¹) é dado pela Equação 4.7:

$$F_{CO_2} = k * K_0 (fCO_2 sw - fCO_2 ar), \quad (4.7)$$

na qual K_0 corresponde a solubilidade do CO₂ na água (mol.cm⁻³.atm⁻¹), k é a velocidade de transferência do gás (cm.d⁻¹) e $fCO_2 sw$ e $fCO_2 ar$ são, respectivamente, a fugacidade do CO₂ (μatm) na água e no ar (calculadas pelas Equações 4.5 e 4.6, respectivamente).

A solubilidade do CO₂ na água (K_0) é uma função da temperatura e salinidade, dada pela Equação 4.8 (WEISS; PRICE, 1980):

$$\ln K_0 = A_1 + A_2 * (100/T) + A_3 * \ln(T/100) + S * [B_1 + B_2 * (T/100) + B_3 * (T/100)^2], \quad (4.8)$$

onde os A 's e B 's são constantes definidas em Weiss (1974), T é a temperatura em Kelvin e S é a salinidade.

A velocidade de transferência do gás (k) é função da turbulência entre as interfaces ar-água (geralmente representada em função da velocidade do vento), da viscosidade cinemática da água (μ) e do coeficiente de difusão do gás em questão (D) (WANNINKHOF, 1992), sendo estes dois últimos termos representados como número

de Schmidt ($Sc = \frac{\mu}{D}$). Onde k é computado segundo a Equação 4.9 (JÄHNE *et al.*, 1987), e sendo k_{600} a velocidade de transferência do gás normalizada para um número de Schmidt de 600 (CO_2 à 20°C em água doce); Sc é o número de Schmidt para um gás a uma dada temperatura (WANNINKHOF, 1992); e n é igual à $2/3$ para ventos até $3,7 \text{ m.s}^{-1}$ e à $1/2$ para ventos mais fortes (JÄHNE *et al.*, 1987).

$$k = k_{600} * (600/Sc)^n \quad (4.9)$$

No presente estudo, foram utilizados os k_{600} (Equação 4.10, 4.11 e 4.12) descritos por Raymond e Cole (2001), Wanninkhof (2014) e Borges *et al.* (2005), respectivamente. A parametrização do coeficiente de transferência gasosa segundo Raymond e Cole (2001) (RC) é específico para rios e estuários, apesar de ter sido desenvolvido em estuários europeus, de macro-maré e do tipo funil. A parametrização do coeficiente de transferência gasosa segundo Wanninkhof (2014) (WN) é parametrizado para os fluxos oceânicos. A parametrização do coeficiente de transferência gasosa segundo Borges *et al.* (2005) (BO) foi desenvolvido para estuários onde a circulação estuarina contribuí significativamente para a turbulência da interface. Foi estimado o k_{600} para cada velocidade do vento amostrada.

$$k_{600} = 1,91 * \exp^{(0,35*w)}(RC) \quad (4.10)$$

$$k_{600} = 5,141 * u^{0,758}(BO) \quad (4.11)$$

$$k_{600} = 0,251 * u^2(WN) \quad (4.12)$$

Figura 8 – Anemômetro da Davis[®], modelo S-WCF-M003.



Fonte: Elaborada pela autora

A velocidade do vento (w) foi medida usando um anemômetro acoplado ao barco (Figura 8), o qual gravava no computador dados de velocidade e direção a cada 4s.

A velocidade e direção do vento foram corrigidas devido à influência do movimento do barco em suas respectivas medidas. Para isso as velocidades do barco e do vento foram decompostas seguindo uma decomposição de vetores.

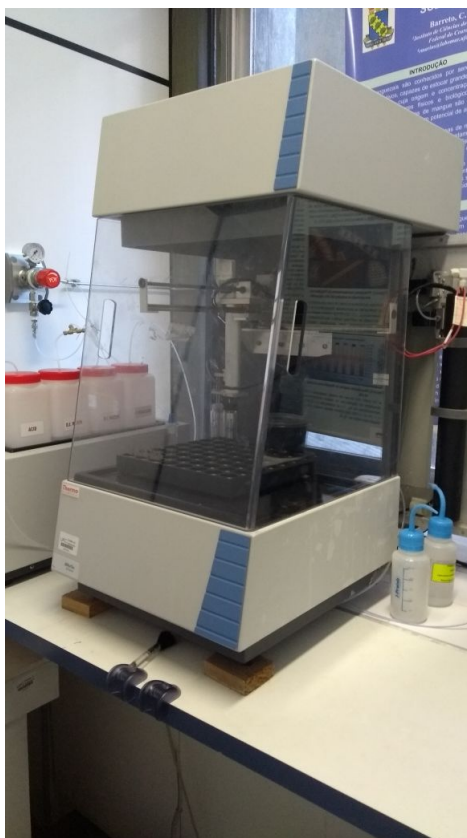
Cada componente do vento mensurado foi adicionada à respectiva componente da embarcação (assim, se a embarcação e o vento tinham velocidades opostas, uma velocidade aparente maior foi registrada pelo anemômetro e essa velocidade foi reduzida da velocidade do barco). A velocidade verdadeira foi calculada somando as componentes vetoriais resultantes da correção.

4.3.4 Determinação dos teores de Carbono Dissolvido

As amostras de água para análise de carbono dissolvido (CD) foram filtradas, ainda em campo, com filtros de fibra de vidro GF/F Whatman de porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. As amostras filtradas foram armazenadas em garrafas âmbar de 120 mL à 4°C até a análise em laboratório.

O carbono orgânico dissolvido (COD) e o CID foram determinados usando o equipamento da Thermo Scientific, HiPerTOC Analyser, equipado com um amostrador automático (Figura 9). O princípio do método está baseado na transformação das formas de carbono dissolvido presentes na amostra em CO_2 , o qual é arrastado por um gás especial inerte, neste caso o gás oxigênio ultra puro 6.0, até os detectores não dispersivos de infravermelho (NDIR), onde é mensurado.

Figura 9 – HiPerTOC Analyser.



Fonte: Elaborada pela autora.

O CID é determinado através da sua oxidação com ácido HNO_3 (18%). A mistura da amostra com ácido no reator UV transforma todo carbonato e bicarbonato em CO_2 , que é arrastado pelo gás inerte e quantificado no NDIR (THERMO, 2008). Já para o COD, a amostra é primeiro acidificada para remoção de todo CID. Após

isso, é adicionado persulfato de sódio, o qual cria radicais hidroxila, quebrando as combinações C-H e formando água e CO₂. A água é drenada e o CO₂ é direcionado ao NDIR, quantificando assim o COD (THERMO, 2008).

Antes da análise das amostras o analisador HiPerTOC é calibrado através da construção de curva de calibração obtida a partir de uma solução padrão mista de carbono inorgânico (Na₂CO₃, NaHCO₃) e carbono orgânico (KHC₈H₄O₄), resultando em uma solução padrão de 2000 ppm de CT (1000 ppm de CID e 1000 ppm de COD). Dessa solução padrão são obtidas as demais soluções padrão para a curva de calibração, por diluição, estes valores são determinados buscando atender a faixa de valores previstos de CID e COD da área de estudo.

4.3.5 *Determinação da Alcalinidade Total*

A alcalinidade total é definida como o número de moles de íons hidrogênio equivalentes ao excesso de aceptores de prótons em 1 kg de amostra (DICKSON, 1981):

$$AT = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] - [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] \dots$$

(4.13)

Para determinação da alcalinidade total, amostras de água da camada superficial foram coletadas por um sistema de bombeamento, transferidas para frascos de borossilicato e fixadas com 200 µL de solução saturada de cloreto de mercúrio (HgCl₂). Os frascos foram devidamente vedados e armazenados no escuro para análise posterior em laboratório.

Como durante as duas campanhas as coletas mostraram salinidades muito distintas entre águas doces e marinhas dois métodos para determinação da AT foram utilizados.

No primeiro método, a A.T. foi mensurada por titulação colorimétrica adaptada de Gilcreas (1966). Um volume conhecido de amostra (50 mL) foi transferido para um erlenmeyer e titulado com uma solução padrão de ácido clorídrico em dois estágios, fenolftaleína (pH 8.3) e azul de bromescol (pH 4.3) para determinar a alcalinidade devida aos íons Hidróxido, Carbonato e Bicarbonato.

O cálculo da A.T. é realizado pela equação:

$$\text{Alcalinidade}(\text{mg.L}^{-1}\text{CaCO}_3) = \frac{50000 * N_{\text{HCl}} * V_{\text{total}}}{V_{\text{amostra}}}, \quad (4.14)$$

onde N_{HCl} é a normalidade do ácido usado, V_{Total} é o volume de ácido usado até atingir o pH 4.3, e V_{amostra} é o volume de amostra usado.

No segundo método, a A.T. foi determinada de acordo com o estabelecido por Dickson *et al.* (2007), utilizando um sistema de titulação potenciométrica de célula aberta. Uma quantidade conhecida de amostra é titulada com uma solução de ácido clorídrico em duas etapas: na primeira a amostra é acidificada até um pH entre 3,5 e 4,0 com uma única alíquota de ácido; na segunda as adições são feitas de 0,05 ml até se atingir um pH de 3,0. A A.T. é então computada a partir do volume de titulante e usado e os dados de força eletromotriz usando o procedimento de mínimos quadrados.

As amostras de água doce foram tituladas com HCl padronizado de 0,02N, enquanto que as de águas salinas com HCl 0,1N + NaCl 0,6M.

4.3.6 Determinação dos teores de clorofila-a, fósforo e índice de estado trófico

As amostras para análise de Chl-a e nutrientes foram armazenadas em garrafas de polipropileno de 2L e, posteriormente, filtradas com filtros Millipore[®] AP40. O volume filtrado foi anotado e os filtros foram armazenados em tubos Falcon[®], identificados e protegidos da luz, mantidos refrigerados até a extração em laboratório.

As amostras filtradas foram armazenadas em garrafas âmbar de 120 ml para

análise de PD. As amostras para análise de PT foram coletadas sem filtração e também armazenadas em garrafas âmbar de 120 ml. Ambas foram resfriadas à 4°C até a análise em laboratório.

A análise da clorofila seguiu os métodos espectrofotométricos descritos por ISO10260 (1992) e Jeffrey e Humphrey (1975). Para a extração, foi adicionado 10 ml de acetona 90% nos tubos com os filtros dos pontos salinos e etanol 90% para os de água doce. Os tubos foram armazenados a frio e no escuro, durante um período de 24h. Após esse período, os tubos foram centrifugados por 10 min. Uma alíquota de 3,8 ml do extrato foi transferida para uma cubeta e foi medida a absorvância da solução em um espectrofotômetro UV-VIS (Micronal[®] modelo AJX-6100-PC) nos seguintes comprimentos de onda: 750 nm (pico da turbidez), 664 nm (pico da Chl-a), 647 nm e 630 nm. Os valores obtidos no comprimento de 750 nm são reduzidos dos demais valores para remover o efeito da turbidez.

A clorofila *a* foi calculada usando as Equações 4.15 e 4.16 (JEFFREY; HUMPHREY, 1975) :

$$Chl - a(\mu gml^{-1}) = 11,85 * Abs_{664} - 1,54 * Abs_{647} - 0,08 * Abs_{630} \quad (4.15)$$

$$Chl - a(\mu gL^{-1}) = \frac{pigmento(\mu gml^{-1} * Vol.Extrator(ml))}{Comp.daCubeta(cm) * Vol.Filtrado(ml)} \quad (4.16)$$

A análise de PT nas amostras de água doce foi realizada de acordo com a metodologia de Valderrama (1981). As amostras foram analisadas em duplicata, sendo adicionados 4 ml de reagente oxidante (reativo mix) nos tubos com 20 ml de amostra. Os tubos foram envoltos com papel alumínio e passaram 30 minutos em autoclave à temperatura de 120°C e à pressão de 1 atm. Após a retirada das amostras do equipamento e seu posterior resfriamento, foram adicionados 1 ml de reativo mix (solução de molibdato de amônio, ácido ascórbico, ácido sulfúrico e tartarato de antimônio) à 10 ml de cada amostra. O reativo mix atua como um agente colorimétrico indicando as concentrações

de fósforo na amostra a partir da intensidade da cor azul. Após 5 minutos da adição foi realizada a leitura das amostras no espectrofotômetro em comprimento de onda de 882 nm. A metodologia seguida para análise da fração de PD para as amostras de água doce é semelhante a de PT descrita por Valderrama (1981), porém sem a etapa de digestão em autoclave (MURPHY; RILEY, 1962).

Para análise de PT e PD em amostras de água salgada foram utilizadas as metodologias de Grasshoff *et al.* (2009). Alíquotas em duplicata de 25 ml das amostras filtradas foram colocadas em tubos de ensaio. Então foram adicionados 0,5 ml de ácido ascórbico e 0,5 ml de reagente colorimétrico misto, seguido de agitação. Após 15 min as amostras foram mensuradas para PD no espectrofotômetro em comprimento de onda 880 nm. Para análise de PT, 25 ml das amostras não filtradas foram levadas ao autoclave com solução de persulfato de potássio para digestão por 30 min. Após resfriamento, seguiram a mesma metodologia para análise de PD.

O fósforo particulado (PP) foi obtido pela diferença entre o PT e o fósforo reativo (dissolvido).

O índice do estado trófico (IET) foi calculado usando as equações propostas por Lamparelli (2004), que é composta pelas equações de IET :

$$\begin{aligned}
 IET_1 &= 106 - [0,42 - 0,36 * \ln(P)/\ln 2] - 20 \\
 IET_2 &= 106 - [-0,7 - 0,6 * \ln(Chl - a)/\ln 2] - 20 \\
 IET &= (IET_1 + IET_2)/2
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

4.3.7 Determinação de isótopos C e N

A análise da composição isotópica da matéria orgânica dissolvida foi feita pelo Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense. A amostra foi concentrada segundo a metodologia de Dittmar *et al.* (2008) e analisada em Analisador Elementar Flash 2000 combinado com espectromêtro de massa Delta V Advantage (Thermo Scientific IRMS).

Para essa análise as amostras foram filtradas em filtros GF/F previamente queimados de poro 0,7 μm . Após a filtração, as amostras foram acidificadas com HCl 32% até o pH de 2 e a matéria orgânica dissolvida foi isolada por extração em fase sólida. As amostras filtradas e acidificadas foram passadas por cartuchos de fase sólida. Os cartuchos foram dessalinizados com HCl 0,01 M, secos com uma corrente de N_2 , e a MOD foi eluída com 8 ml de metanol. A eficiência da extração do COD foi determinada para cada amostra pela evaporação de uma alíquota do extrato de metanol à secura, dissolvendo-a novamente em água ultrapura a pH 2 e relacionando a concentração de COD desta solução com a da amostra original.

4.4 Estatística

Para verificar a normalidade foi utilizado o teste de Shapiro-Wilck. Como os dados não apresentaram uma distribuição normal ($p\text{-value} < 0.05$), então estatísticas não paramétricas foram utilizadas.

O teste de correlação de Spearman foi usado para avaliar a correlação entre as variáveis; e o teste de Kruskal-Wallis (KW) foi usado para testar a diferença entre as diferentes localidades da área de estudo.

4.5 Desenvolvimento de Algoritmo Local

A relação entre as variáveis mensuradas continuamente foi obtida utilizando uma regressão linear múltipla (RLM), com a $p\text{CO}_2$ como variável dependente e temperatura, salinidade e velocidade do vento como as variáveis independentes para 2017 e temperatura e salinidade para 2018. Para avaliar o desempenho da RLM, foi utilizado o Coeficiente de Determinação (R^2).

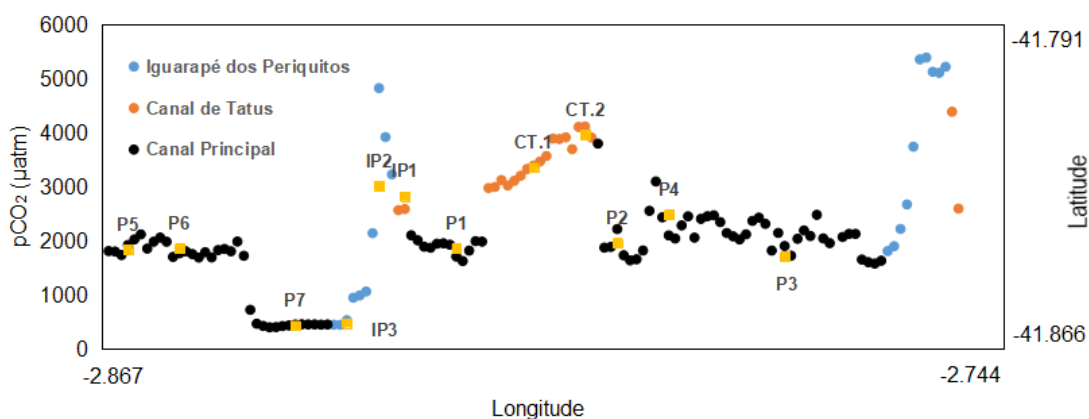
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Dados Contínuos da pCO₂

5.1.1 Campanha de 2017

Ao longo da amostragem de 2017 no estuário do Rio Parnaíba, foram realizadas 131 medições, as quais representam a média a cada 5 min de 8530 medidas da pCO₂. Das 131, 89 foram em maré enchente e 44 na vazante, distribuídas em 90 medições ao longo do canal principal, 22 no Canal de Tatus e 19 no Iguarapé dos Periquitos (Figura 10).

Figura 10 – Dados contínuos da pCO₂ separados pelas localidades amostradas em Abril/2017 no Delta do Parnaíba. Os dados estão apresentados em ordem de amostragem.

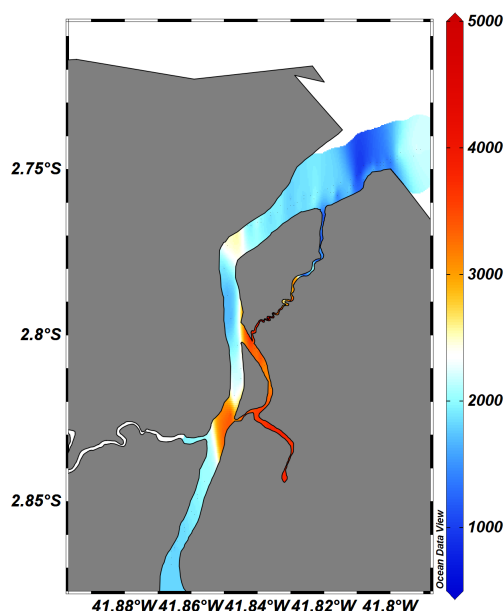


Fonte: Elaborada pela autora.

O KW mostrou que houve diferença significativa entre as localidades em relação a pCO₂ ($p - value < 0,01$). Um teste de Wilcoxon foi realizado como *Post - hoc* do KW, e retornou que todas as localidades diferem significativamente entre si ($p - value < 0,01$).

A Figura 11 e a Tabela 2 mostram a variabilidade espacial das variáveis mensuradas continuamente ao longo dos dois dias de amostragem no estuário do rio Parnaíba. Em média, o estuário apresentou uma $p\text{CO}_2$ de $2212,89 \pm 1113,41 \mu\text{atm}$. Os maiores valores foram encontrados no Canal de Tatus com média de $3879,96 \pm 185,09 \mu\text{atm}$, enquanto que os menores valores foram encontrados ao longo do canal principal ($1776,15 \pm 646,65 \mu\text{atm}$), principalmente na hora da maré enchente. No Iguarapé dos Periquitos a $p\text{CO}_2$ média foi de $2959,24 \pm 1459,15 \mu\text{atm}$.

Figura 11 – Variação espacial de $p\text{CO}_2$ no Estuário do Rio Parnaíba (em μatm) em 2017



Fonte: Elaborada pela autora

O valor medido de $p\text{CO}_2$ atmosférico ($407,04 \mu\text{atm}$), nesta campanha, é condizente com a média mensal de 409 ppm para Abril de 2017, na estação de Manua Loa, Havaí. O delta do Parnaíba foi, portanto, supersaturado em CO_2 em relação à atmosfera.

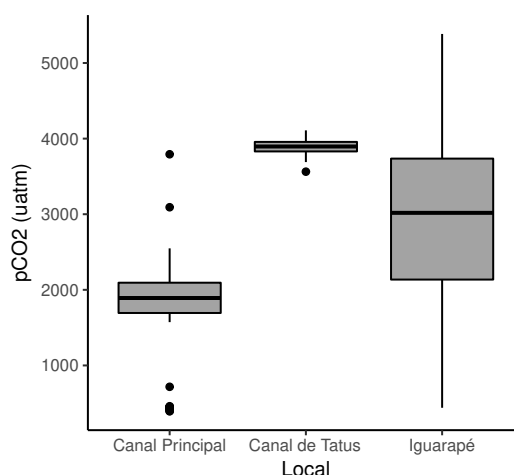
Tabela 2 – Valores médios das variáveis mensuradas continuamente \pm desvio padrão com suas respectivas variações (mínimo-máximo).

Localidade	Salinidade	Temperatura ($^{\circ}$ C)	Vento ($m.s^{-1}$)	pCO ₂ (μ atm)
Todas (n = 131)	2,58 \pm 6,49 (0,04 - 24,75)	30,82 \pm 0,26 (30,2 - 31,22)	4,84 \pm 2,17 (0,46 - 9,82)	2196,24 \pm 1113,41 (393,50 - 5384,20)
Canal Principal (n = 90)	3,00 \pm 7,15 (0,04 - 24,75)	30,84 \pm 0,25 (30,22 - 31,20)	5,75 \pm 1,90 (0,46 - 9,82)	1791,04 \pm 637,39 (393,50 - 3792,90)
Canal de Tatus (n = 22)	0,15 \pm 0,15 (0,05 - 0,69)	30,66 \pm 0,27 (30,43 - 31,19)	2,97 \pm 1,11 (1,46 - 5,38)	3497,29 \pm 650,18 (2560,20 - 5214,40)
Iguarapé dos Periquitos (n = 19)	3,41 \pm 6,87 (0,19 - 23,71)	30,91 \pm 0,30 (30,20 - 31,22)	2,70 \pm 1,35 (1,00 - 6,72)	2723,91 \pm 1808,23 (440,10 - 5384,20)

Fonte: Elaborada pela autora.

O boxplot representado na Figura 12 mostra a distribuição dos dados de pCO₂ para cada localidade do estuário: canal principal (CP), Canal de Tatus (CT) e Iguarapé dos Periquitos (IP). É possível observar no boxplot que em IP houve maior variabilidade na pCO₂ e que 75% dos valores foram maiores que 3000 μ atm. Também ocorreu grande variação no CP, porém apenas alguns valores atingiram mais de 3000 μ atm. A grande variação em CP e IP ocorreu devido à entrada de água mais salina durante a amostragem, como pode ser observado pela variação da salinidade na Tabela 2. Esse comportamento foi evidenciado pela correlação inversa da pCO₂ com a salinidade (Tabela 3).

Figura 12 – Boxplot da pCO₂ para cada localidade amostrada: Canal Principal, Canal de Tatus e Iguarapé dos Periquitos, indicando mínimo, máximo, mediana e percentis (25% e 75%).



Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação a temperatura e salinidade medidas continuamente em conjunto com a pCO₂ (Tabela 2), a temperatura da água apresentou altos valores e baixa variação com uma média de $30,82 \pm 0,26$ °C . Esse comportamento constante tem sido observado em regiões tropicais equatoriais (ESCHRIQUE, 2011). Contudo, apesar de uma média de 2,58, a salinidade mostrou variação espacial no estuário, principalmente próximo à foz na maré enchente. A baixa salinidade apresentada na época da coleta está possivelmente relacionada com a forte descarga fluvial consequente da época chuvosa.

A velocidade do vento apresentou significativa diferença entre os canais amostrados (KW, $p - value < 0,05$), com uma média de $4,84 \pm 2,18$ m.s⁻¹ (Tabela 2). Além disso, o vento se mostrou um fator controlador da pCO₂ do estuário, com uma correlação inversa e significativa com a pCO₂ (Tabela 3).

Assim como os ventos e a pCO₂, o fluxo foi significativamente diferente entre os canais (KW, $p - value < 0,05$). Devido à diferença dos ventos entre os canais secundários e o canal principal, houve uma compensação dos valores da pCO₂ (Tabela 2).

Enquanto que o canal de Tatus apresentou os maiores valores de $p\text{CO}_2$, os ventos nesse canal tiveram uma média de $2,97 \pm 1,11 \text{ m.s}^{-1}$, bem menores (por ser um canal mais protegido) que os do canal principal, por exemplo, com média de $5,75 \pm 1,00 \text{ m.s}^{-1}$, resultando em uma menor emissão de CO_2 .

Tabela 3 – Coeficientes de correlação de Spearman entre as variáveis determinadas continuamente no Delta do Parnaíba, Abril/2017 (n = 131).

	Temperatura	Salinidade	$p\text{CO}_2$	Vento	Direção Vento
Temperatura	1,00				
Salinidade	0,07	1,00			
$p\text{CO}_2$	0,06	-0,19*	1,00		
Vento	0,00	0,09	-0,54*	1,00	
Direção Vento	0,03	-0,05	-0,03	-0,02	1,00

*Correlação significativa com $p < 0,05$.

Fonte: Elaborada pela autora.

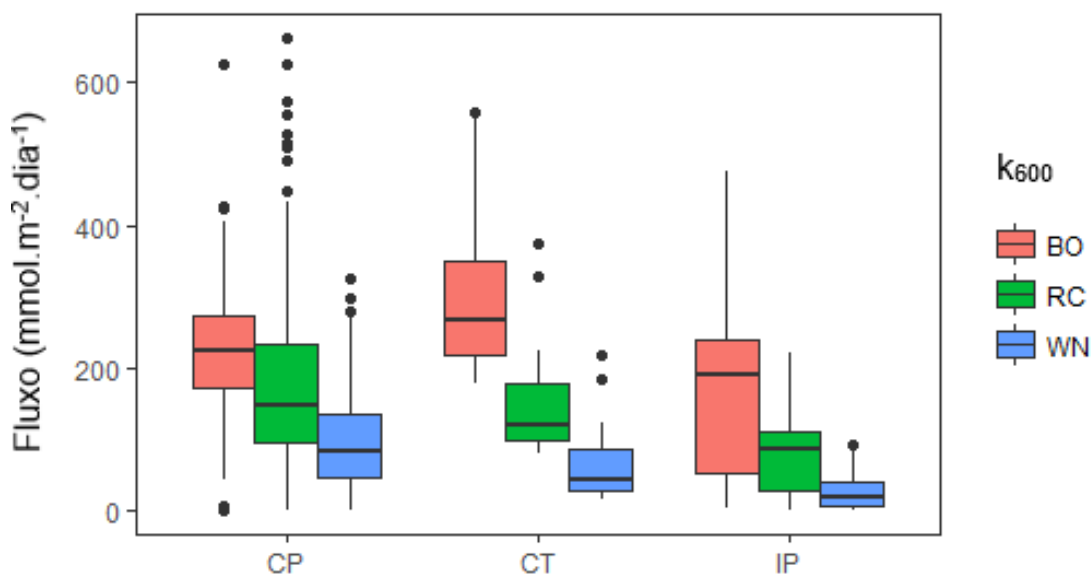
5.1.1.1 Fluxos de CO_2 .

A diferença de velocidade nos diferentes canais teve atuação importante no cálculo dos fluxos de CO_2 entre estuário e atmosfera.

Com uma supersaturação de $p\text{CO}_2$ em relação a atmosfera ($p\text{CO}_{2_{atm}} = 407,04 \mu\text{atm}$), o delta do Parnaíba foi fonte de CO_2 . Entretanto, houve diferença significativa no cálculo do fluxo de acordo com o k_{600} utilizado, que é a velocidade de transferência do gás normalizada para um número de Schmidt de 600. Utilizando-se a normalização de Wanninkhof (2014) (WN14) para CO_2 à 20°C em água doce o fluxo foi significativamente menor que o calculado com as outras velocidades de transferência do gás. O maior fluxo calculado foi obtido utilizando a velocidade de transferência do gás determinada por Borges *et al.* (2005) (B05) (Figura 13). Uma vez que não há dados do k_{600} para estuários tropicais rasos, de mesomaré, e majoritariamente bem misturados, o fluxo médio no estuário deve ser expresso na faixa observada com o uso destes diferentes k_{600} .

de 82,30 à 226,40 $\text{mmol.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$.

Figura 13 – Boxplot do fluxo de CO_2 para cada localidade amostrada em 2017: Canal Principal (CP), Canal de Tatus (CT) e Iguarapé dos Periquitos (IP), de acordo com o coeficiente de transferência gasosa utilizado (k_{600}): RC (RAYMOND; COLE, 2001); BO (BORGES *et al.*, 2005); WN (WANNINKHOF, 2014); e indicando mínimo, máximo, mediana e percentis (25% e 75%).



Fonte: Elaborada pela autora.

5.1.1.2 Cálculo de algoritmo local para a campanha de 2017

O algoritmo obtido através da RLM apresentou um $R^2 = 0,4712$. Isto indica que para a previsão dos valores da $p\text{CO}_2$, o conjunto: temperatura, salinidade e velocidade do vento, conseguiu explicar até 47% da variância dos dados de $p\text{CO}_2$.

A equação 5.1 representa o modelo de previsão encontrado com os dados da primeira campanha:

$$p\text{CO}_2 = 24022 - 671,79 * T - 88,54 * S - 179,92 * W, \quad (5.1)$$

onde T é a temperatura da água em $^{\circ}\text{C}$, S é a salinidade e W é a velocidade dos ventos em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

O baixo valor de R^2 encontrado pela RLM indica que outros processos estuarinos são mais atuantes na dinâmica do CO_2 no estuário do Parnaíba.

5.1.2 Campanha de 2018

Em 2018, foram realizadas 98 medições contínuas, distribuídas pelas: Baía do Caju (CJ), Baía das Melancieiras (ML) e Baía de Tutóia (TU); além do canal que dá acesso a esses braços do delta, o canal de manguezal (CM).

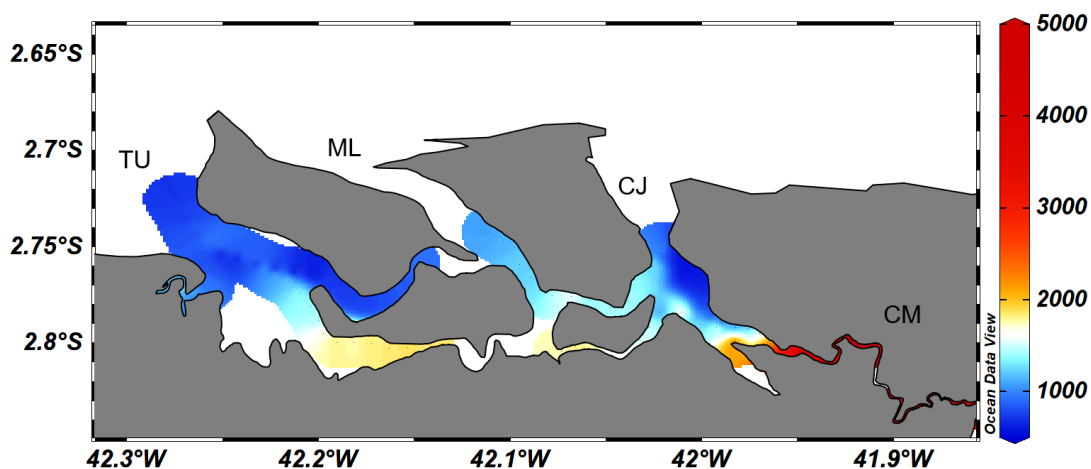
Os ambientes amostrados no delta em 2018 apresentaram uma pCO_2 média de $1715 \pm 1264,40 \mu\text{atm}$ (Tabela 4). A grande variação da pCO_2 foi reflexo da sua variabilidade espacial (Figura 14). Novamente, a campanha de amostragem partiu do Porto de Tatus e ao adentrar o canal de manguezal que dá acesso aos outros três braços do delta, começou a ocorrer uma mudança de ambientes. Houve um aumento na salinidade e intensa redução nos valores da pCO_2 . O canal de acesso (CM) foi o local em que foram encontrados os maiores valores de pCO_2 ($\text{CM}_{2018} = 3806,67 \pm 1098,00 \mu\text{atm}$), inclusive com valores superiores aos encontrados na primeira campanha no Canal de Tatus ($\text{CT}_{2017} = 3879,96 \pm 185,09 \mu\text{atm}$). A partir de CM_{2018} , houve um decréscimo da pCO_2 à medida que nos distanciamos do canal principal do rio, sendo TU o local que apresentou o menor valor médio de pCO_2 ($\text{TU}_{2018} = 950,57 \pm 333,73$).

Tabela 4 – Valores médios das variáveis mensuradas continuamente em 2018 no Delta do Parnaíba \pm desvio padrão com suas respectivas variações (mínimo-máximo).

	pCO ₂ (μ atm)	T (°C)	S
Todos (n = 98)	1715,91 \pm 1264,40 (531,6 - 5430,60)	29,87 \pm 0,50 (29,3 - 31,54)	23,80 \pm 10,23 (0,06 - 33,42)
Manguezal (CM)₂₀₁₈ (n = 21)	3806,67 \pm 1098,00 (1528,90 - 5430,60)	30,33 \pm 0,76 (29,65 - 31,54)	6,07 \pm 7,63 (0,06 - 24,60)
Baía do Caju (CJ)₂₀₁₈ (n = 24)	1182,47 \pm 462,94 (558,50 - 2325,50)	29,60 \pm 0,11 (29,04 - 29,78)	27,00 \pm 3,01 (18,62 - 31,00)
Baía das Melancieiras (ML)₂₀₁₈ (n = 19)	1448,47 \pm 369,47 (814,30 - 1876,90)	29,64 \pm 0,14 (29,43 - 29,90)	27,57 \pm 2,17 (24,00 - 31,64)
Baía de Tutóia (TU)₂₀₁₈ (n = 34)	950,53 \pm 333,73 (531,60 - 1817,10)	29,90 \pm 0,35 (29,30 - 30,47)	30,38 \pm 1,92 (26,57 - 33,42)

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 14 – Variação espacial de pCO₂ no Delta do Rio Parnaíba (em μ atm) em 2018.

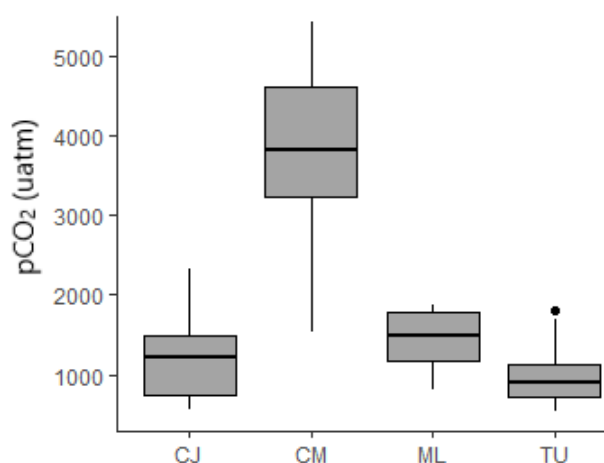


Fonte: Elaborada pela autora

Assim como observado em 2017 (Figura 11), os canais mostraram comportamento da pCO₂ significativamente diferenciado (*KW*, *p* – value < 0,01) entre as

localidades amostradas no delta (Figura 15). As grandes variações de valores da $p\text{CO}_2$ muito provavelmente se deve a hidrodinâmica dos canais que não foi avaliada neste estudo. Próximo à entrada de CM os valores de $p\text{CO}_2$ são menores que no restante do canal, muito provavelmente porque CP tende a ter menores valores de $p\text{CO}_2$ (CP_{2017} médio = $2000 \mu\text{atm}$). A medida que adentramos pelo CM, os valores de $p\text{CO}_2$ aumentam até o máximo de $5430,60 \mu\text{atm}$. Já mais próximo a CJ, águas de salinidade maior adentram o canal e a $p\text{CO}_2$ reduz novamente. As baías do delta, TU e CJ, foram os locais que apresentaram os menores valores de $p\text{CO}_2$.

Figura 15 – Boxplot mostrando a variação da $p\text{CO}_2$ nas diversas localidades amostradas no Delta do Rio Parnaíba (em μatm) em 2018: CJ - Baía do Caju; CM - canal de acesso ao delta; ML - Baía das Melancieiras; TU - Baía de Tutóia, indicando mínimo, máximo, mediana e percentis (25% e 75%.)



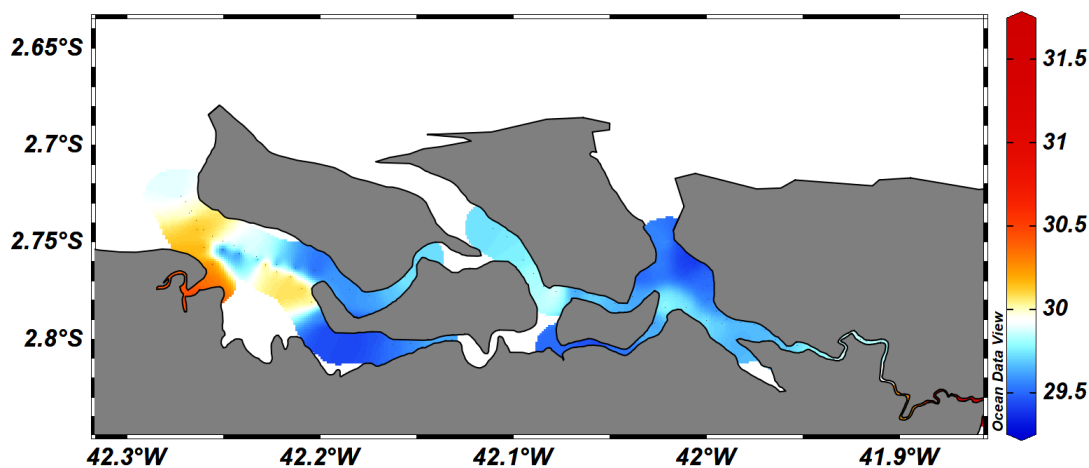
Fonte: Elaborada pela autora

A temperatura média observada, em 2018, no delta foi de $29,87 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Apesar da baixa variação nos valores de temperatura, houveram diferenças significativas (KW , p – value < 0,01) entre os locais amostrados, sendo que CM foi o local com maior variação pois apresentou uma redução de valores à medida que se distancia de CP, local

que apresentou maiores médias de temperatura, em 2017.

Estes valores são superiores às médias da temperatura observadas por Carvalho *et al.* (2017) na plataforma continental adjacente.

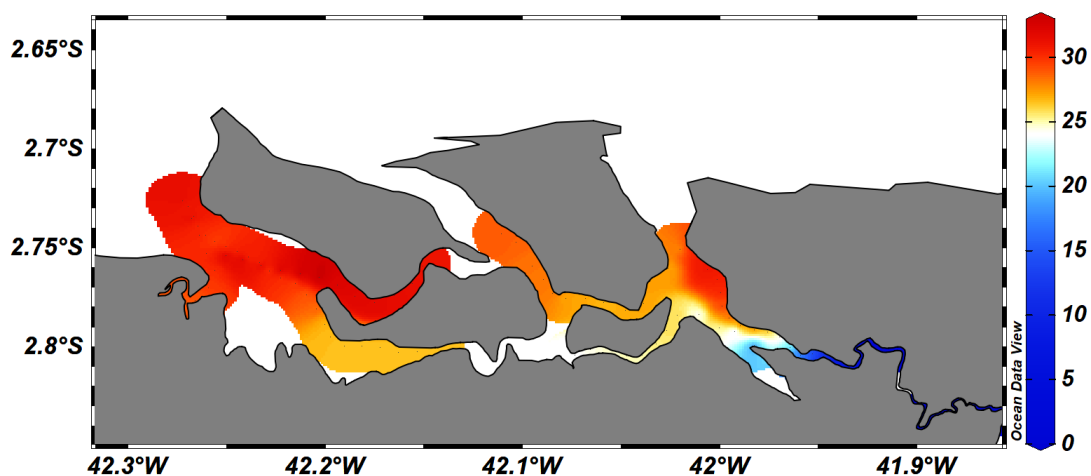
Figura 16 – Variação espacial da temperatura no Delta do Rio Parnaíba (em °C) em 2018.



Fonte: Elaborada pela autora

A salinidade do delta apresentou uma média de $23,80 \pm 10,23$. Houve variação significativa entre os locais amostrados (*KW*, *p* – *value* < 0,01). CM apresentou a maior variação (0,06 - 24,60), por ser uma região de transição entre as águas do CP com as águas das regiões das baías do delta. TU se destaca por ser a baía com maior salinidade, enquanto que CJ e ML não apresentaram diferença significativa entre si, em relação a salinidade (*KW*, *p* – *value* > 0,05).

Figura 17 – Variação espacial da salinidade no Delta do Rio Parnaíba em 2018.



Fonte: Elaborada pela autora

A $p\text{CO}_2$ nos ambientes amostrados, na amostragem contínua em 2018, apresentou correlação significativa (Tabela 5) com a temperatura ($r = 0,51$) e, principalmente, com a salinidade de forma inversa ($r = -0,90$). Ao longo do gradiente estuarino do delta foi observada a redução da $p\text{CO}_2$ com a salinidade (Figura 18). Esse comportamento caracterizou a influência da água do mar no ambiente deltaico com o aumento da malha amostral em 2018.

Os valores mínimos em TU podem estar relacionados a influência da água marinha na baía, a qual apresentou maior salinidade média ($30,38 \pm 1,92$). Já em CJ a presença de grandes dunas pode está relacionada aos baixos valores de $p\text{CO}_2$ encontrados.

Tabela 5 – Coeficientes de correlação de Spearman entre as variáveis determinadas continuamente no Delta do Parnaíba, Março/2018 (n = 98).

	Temperatura	Salinidade	pCO ₂	Vento	Direção Vento
Temperatura	1,00				
Salinidade	-0,61*	1,00			
pCO ₂	0,51*	-0,90*	1,00		
Vento	0,00	0,10	-0,06	1,00	
Direção Vento	0,00	0,06	-0,02	-0,11	1,00

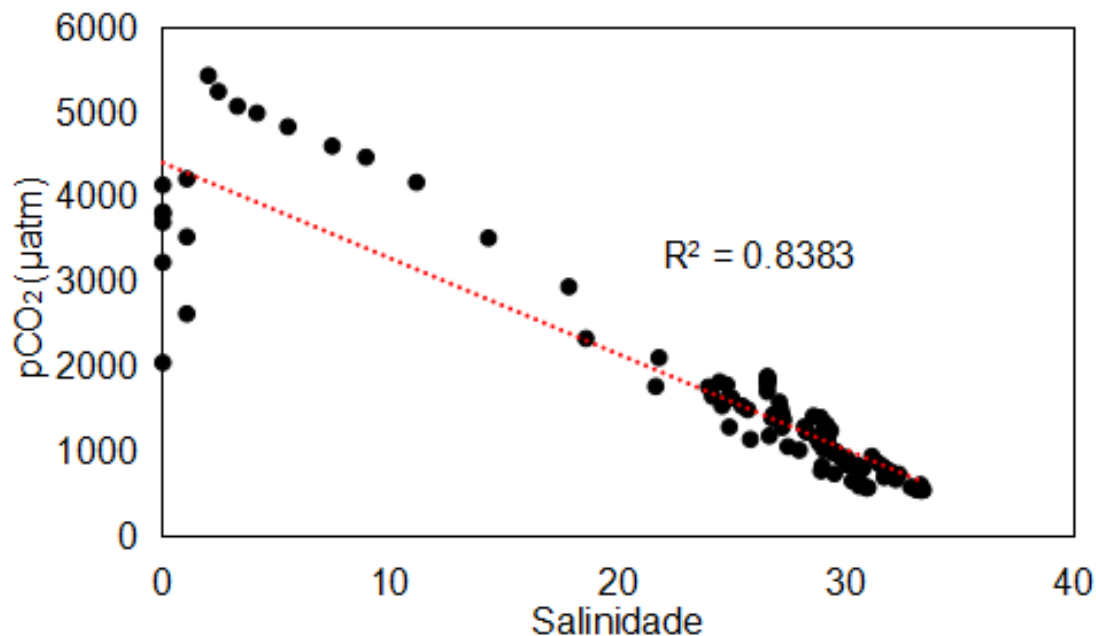
*Correlação significativa com $p < 0,05$.

Fonte: Elaborada pela autora.

As correlações entre as variáveis foram distintas a depender da localidade amostrada. Para o CM, apenas T e S apresentaram correlação significativa entre si ($r = -0,94$), já que as águas mais salinas possuem menor temperatura. A falta de correlação significativa entre a pCO₂ e as outras variáveis mensuradas continuamente mostra que nesse canal é possível que atuem processos similares aos encontrados em CP.

Já em CJ, ML e TU houve correlações significativa da pCO₂ com T e S, com algumas diferenças. Em CJ, ocorreu um nítido gradiente estuarino. A pCO₂ correlacionou significativamente e inversamente com S ($r = -0,94$) e positivamente com T ($r = 0,57$). Porém, em ML a pCO₂ correlacionou inversamente tanto com S ($r = -0,87$) quanto com T ($r = -0,62$). Em TU o gradiente estuarino foi o mais forte. Houve forte e inversa correlação da pCO₂ com S ($r = -0,99$), porém fraca com T ($r = 0,44$). Além disso, T apresentou correlação significativa com o vento ($r = -0,83$) em TU. Ou seja, a influência marinha sobre o delta foi bem caracterizada a partir das correlações inversas da pCO₂ com a salinidade. Entretanto, a temperatura sofre outras influências além da entrada das águas marinhas, muito provavelmente refletindo efeitos da hidrodinâmica dos diferentes canais e baías do delta, bem como da área superficial do espelho d'água dos diferentes canais e baías.

Figura 18 – Variação da $p\text{CO}_2$ (em μatm) com a salinidade no Delta do Rio Parnaíba em 2018. A linha vermelha indica a reta de regressão linear com $R^2 = 0,83$.



Fonte: Elaborada pela autora

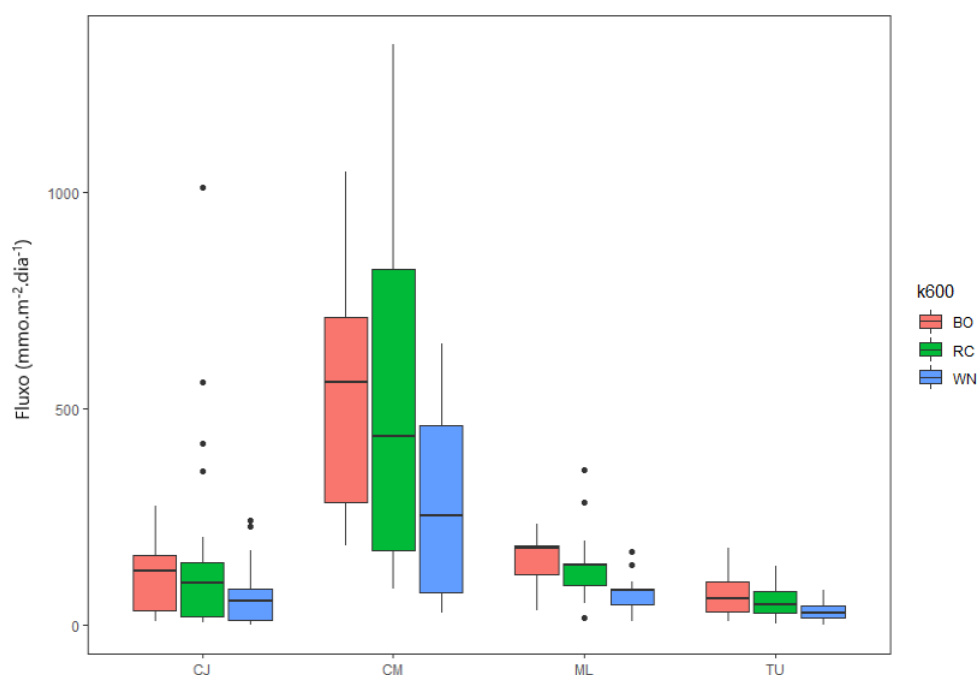
A velocidade do vento apresentou uma grande variação espacial, em geral foi maior nas zonas mais abertas das baías, e menor nos locais mais protegidos. Apesar disso, não houve diferença significativa (KW , $p - value > 0,05$) entre as localidades. Também não houve correlação significativa da $p\text{CO}_2$ com a velocidade do vento, como ocorreu em 2017 em CP.

5.1.2.1 Fluxos de CO_2

Houve diferença significativa no cálculo do fluxo de acordo com o k_{600} utilizado. O fluxo calculado de acordo com Wanninkhof (2014) (WN14) foi significativamente menor que o calculado com os outros. Porém, não houve diferença significativa

entre o fluxo calculado usando a parametrização de Raymond e Cole (2001) (RC01) e a de Borges (2005) (BO05), apesar da maior variação nos valores ao se usar RC01 (Figura 19).

Figura 19 – Boxplot do fluxo de CO₂ para cada localidade amostrada em 2018: Baía de Tutóia (TU), Baía das Melancieiras (ML), Baía do Caju (CJ) e Canal de Manguezal (CM), de acordo com o coeficiente de transferência gasosa utilizado (k_{600}): RC (RAYMOND; COLE, 2001); BO (BORGES *et al.*, 2005); WN (WANNINKHOF, 2014); e indicando mínimo, máximo, mediana e percentis (25% e 75%).

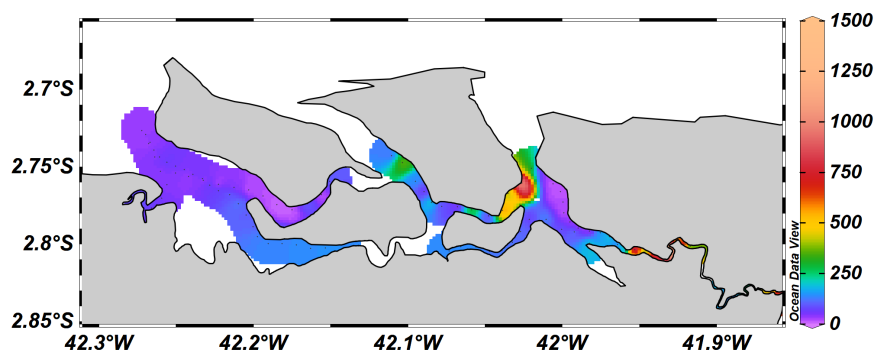


Fonte: Elaborada pela autora

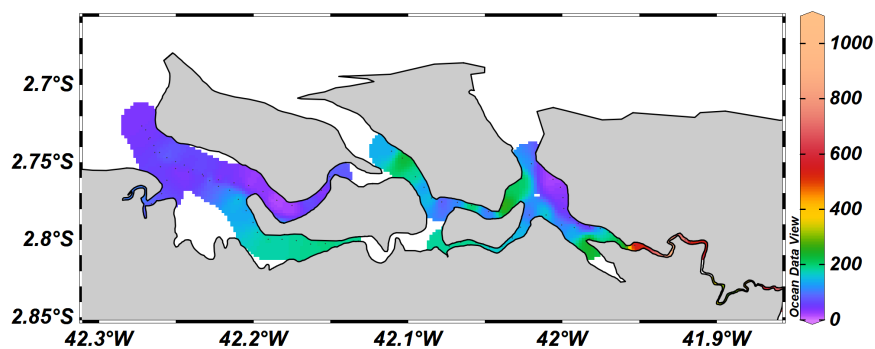
O fluxo de CO₂ no delta variou de 0,48 à 1342 mmol.m⁻².dia⁻¹. Apesar da diferença de valores, o padrão espacial de variação do fluxo foi similar usando os três k_{600} . A TU foi a região com menor fluxo, devido aos baixos valores de pCO₂ encontrados aí. Houve uma zona em CJ de forte fluxo, muito provavelmente devido à

maior velocidade dos ventos nessa área.

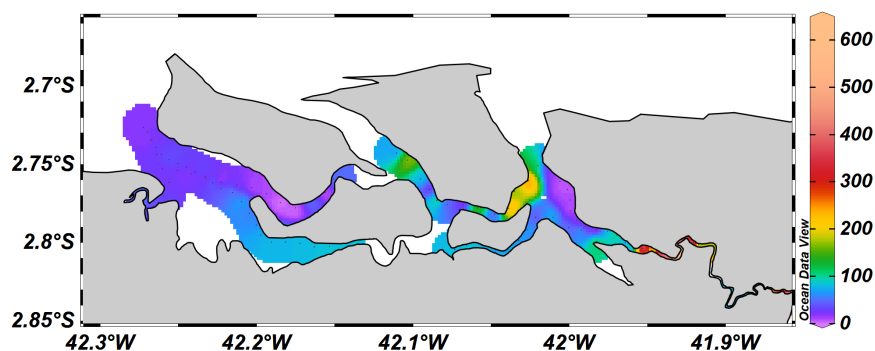
Figura 20 – Variação espacial do fluxo de CO₂ no delta (em mmol.m⁻².dia⁻¹).



(a) Fluxo calculado usando RC01 (de 3,09 a 1342,70 mmol.m⁻².dia⁻¹)



(b) Fluxo calculado usando BO05 (de 7,24 a 1047,78 mmol.m⁻².dia⁻¹)



(c) Fluxo calculado usando W14 (de 0,48 a 649,93 mmol.m⁻².dia⁻¹)

Fonte: Elaborada pela autora

5.1.2.2 Cálculo do algoritmo local para a campanha de 2018

O algoritmo obtido através da RLM, para a amostragem realizada em 2018, apresentou um $R^2 = 0,8826$. Isto indica que para a previsão dos valores da pCO_2 , o conjunto: temperatura e salinidade conseguiu explicar até 88% da variância dos dados de pCO_2 . O valor de R^2 para o ano de 2018 foi quase o dobro do calculado para o ano de 2017. Ou seja, quando a amostragem espacial foi mais ampla, contemplando a grande diversidade de sistemas estuarinos do delta que variam desde canais estreitos de mangue, a canais amplos e baías, foi mais exatamente mostrada a importância da influência do gradiente estuarino sobre os fluxos de CO_2 .

A equação 5.2 representa o modelo de previsão encontrado com os dados da campanha de 2018:

$$pCO_2 = 24607 - 661,31 * T - 131,83 * S \quad (5.2)$$

onde T é a temperatura da água em °C e S é a salinidade.

Não foi possível utilizar a velocidade do vento no cálculo da RLM em 2018, pois os valores de vento só foram registrados no segundo dia de amostragem, devido a um problema do sensor.

5.1.3 Cálculo do algoritmo local para as duas campanhas

O algoritmo obtido através da RLM, ao juntar os dados das duas campanhas de amostragem e incluindo as velocidades do vento, apresentou um $R^2 = 0,46$. Isto indica que para a previsão dos valores da pCO_2 no delta como um todo, o conjunto: temperatura, salinidade e vento conseguiu explicar até 46% da variância dos dados de pCO_2 .

Esse valor de R^2 foi similar ao encontrado no de 2017, porém muito abaixo do encontrado em 2018, quando a amostragem espacial foi mais ampla. Isso demonstra a grande variabilidade espacial do delta.

A equação 5.3 representa o modelo de previsão encontrado ao juntar os dados da campanha de 2017 e 2018:

$$pCO_2 = 48395,16 - 1469,62 * T - 119,67 * S - 67,04 * W \quad (5.3)$$

onde T é a temperatura da água em °C, S é a salinidade e W é a velocidade do vento em m.s⁻¹.

5.2 Dados Discretos

5.2.1 Campanha de 2017

Para verificar o restante dos processos controladores da pCO₂ no Delta do Parnaíba foram coletadas as amostras pontuais ao longo do estuário (Figura 5). As 12 amostras coletadas em 2017 foram analisadas quanto a significância do teor de COD, A.T., pH, teor de Chl-*a*, PT, PD, IET e O.D. A Tabela 6 mostra os valores médios das variáveis mensuradas pontualmente no delta do Parnaíba, assim como o desvio padrão, mínimo e máximo.

Tabela 6 – Valores médios das variáveis determinadas em amostras pontuais ± desvio padrão, com suas respectivas variações (mínimo-máximo).

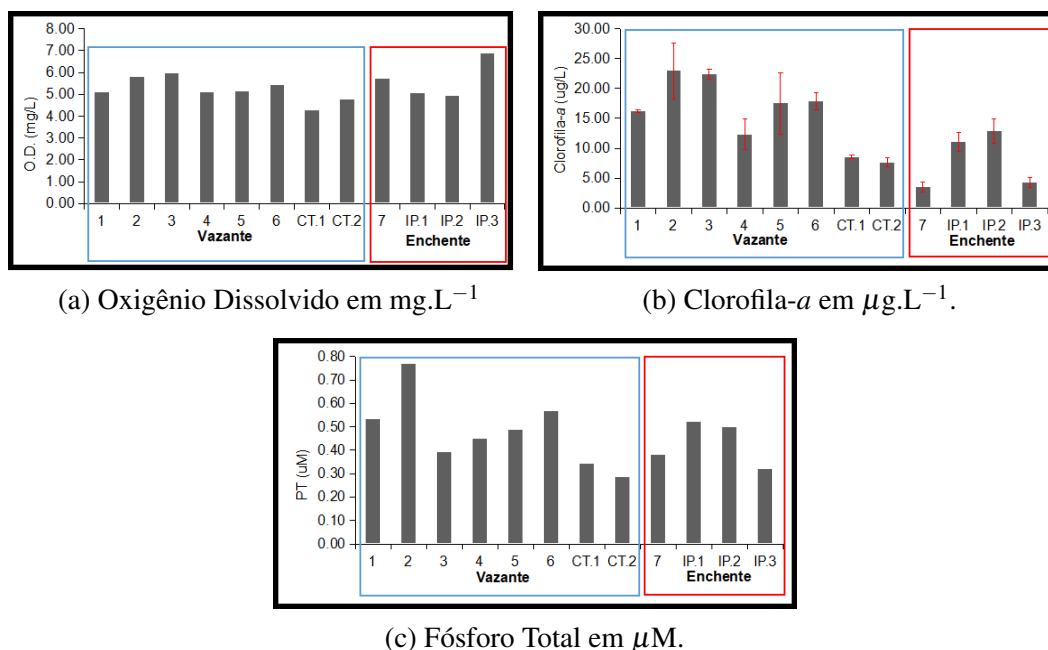
Salinidade	Temperatura (°C)	O.D. (mg.L ⁻¹)	UAO (mg.L ⁻¹)	pH	Chl a (µg.L ⁻¹)
3,06 ± 6,46 (0,03 - 17,51)	30,38 ± 0,41 (29,30 - 30,90)	5,34 ± 0,45 (4,26 - 6,88)	2,05 ± 0,83 (0,00 - 3,25)	7,09 ± 0,36 (6,79 - 7,89)	13,11 ± 6,19 (3,53 - 23,00)
PT (µmol.L ⁻¹)	CID (µmol.L ⁻¹)	COD (µmol.L ⁻¹)	A.T (µmol.kg ⁻¹)	pCO ₂ (µatm)	
0,46 ± 0,13 (0,29 - 0,77)	522,59 ± 373,70 (329,88 - 1455,70)	308,78 ± 201,25 (0 - 641,93)	637,79 ± 530,46 (328,30 - 1880,20)	2146,09 ± 1012,91 (430,46 - 3961,40)	

Fonte: Elaborada pela autora.

O O.D. apresentou uma média de 5,34 ± 0,65 mg.L⁻¹. O mínimo ocorreu no canal de Tatus (CT.1₂₀₁₇, 4,26 mg.L⁻¹), local de maior influência antropogênica e com máximos valores de pCO₂; enquanto que o máximo ocorreu na mistura com as águas

salinas (IP.3₂₀₁₇, 6,88 mg.L⁻¹). Pode-se considerar o estuário como bem oxigenado, já que não houveram valores abaixo de 4 mg.L⁻¹ (ESTEVES, 1998). O UAO foi positivo em todos os pontos amostrados, indicando processos de forte consumo de O.D. Apenas em IP.3₂₀₁₇, onde UAO = 0, houve saturação de oxigênio.

Figura 21 – Variação espacial do O.D., Clorofila-*a* e Fósforo Total ao longo dos pontos amostrais no Delta do Parnaíba, destacando a maré vazante e a maré enchente em Abril/2017.



Fonte: Elaborada pela autora

A chl-*a* teve concentração média de $13,11 \pm 6,19 \mu\text{g.L}^{-1}$. O mínimo foi em P7₂₀₁₇ ($3,53 \mu\text{g.L}^{-1}$), no CP durante a maré enchente. O valor máximo ocorreu em P2₂₀₁₇ ($23,00 \mu\text{g.L}^{-1}$), no CP na maré vazante.

As correlações entre os parâmetros medidos e a pCO₂ para os dados discretos são apresentadas na Tabela 7.

A chl-*a* correlacionou com a salinidade, A.T. e pH. A redução drástica da chl-

a em P7₂₀₁₇ e IP.3₂₀₁₇, muito provavelmente está relacionada à entrada da água marinha, enquanto que os maiores valores no canal principal indicam a maior produtividade nesta região do delta. A não correlação significativa do COD com a chl-*a* mostra que a produtividade primária não influencia significativamente a produção de COD, mostrando que o COD deve ser predominantemente de origem alóctone.

O PT no estuário do Parnaíba variou de 0,29 a 0,77 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Os pontos no CP apresentaram a maior média de concentração (0,51 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), enquanto que no CT foram observadas as menores concentrações, com o teor mínimo ocorrendo em CT.2₂₀₁₇. Devido à proximidade do município de Ilha Grande, valores mais elevados de PT eram esperados em CT. Porém, o pH reduzido dessas água (principalmente em CT.2₂₀₁₇) pode ter conduzido a precipitação de fosfatos (ESTEVES, 1998), consequentemente reduzindo, também, a produtividade primária. A água marinha teve influência também nas concentrações de fósforo, diluindo e reduzindo as concentrações de PT, assim como observado para a clorofila-*a*. Em relação ao IP, foram observados valores mais altos do que no CP.

Em todos os pontos amostrados houve mais fósforo particulado que reativo (dissolvido), mostrando que, embora de Paula Filho *et al.* (2015) tenha observado que as emissões de fósforo por fontes antrópicas superem às naturais na região, este fósforo chega à região do delta na forma particulada, indisponível para diretamente influenciar a produtividade primária.

O estuário apresentou em média um IET eutrófico, mas algumas variações ocorreram. Nos pontos em que houve entrada da água marinha o nível trófico foi para Mesotrófico, enquanto que em um único ponto (P2₂₀₁₇) se apresentou Supereutrófico.

As variáveis do sistema carbonato mostraram maior variação espacial ao longo do estuário, com forte influência da entrada da água marinha.

A média de A.T. no delta do Parnaíba foi de $637,79 \pm 530,49 \mu\text{mol H}^+.\text{kg}^{-1}$. A A.T. foi baixa na maioria dos pontos de coleta, com exceção de P7₂₀₁₇ e IP.3₂₀₁₇, onde

chegou ao máximo de 1759,45 e 1880,20 $\mu\text{mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente (Figura 22b), também devido a efeitos da entrada de água marinha, conforme aponta a correlação significativa entre A.T. e a salinidade e pH, enquanto houve correlação significativa e inversa com a chl-*a* e COD (Tabela 7).

A alcalinidade é normalmente tratada como uma propriedade conservativa em sistemas aquáticos com grande capacidade tampão, porém isso não ocorre em sistemas que recebem grande carga de matéria orgânica (KEMPE, 1990), uma vez que a transferência de elétrons na oxidação e redução da matéria orgânica está acoplada com a transferência de prótons. Desta forma, os baixos valores de alcalinidade no rio Parnaíba podem indicar uma grande contribuição da alcalinidade orgânica na A.T., durante esta campanha onde foi observada forte influência fluvial.

Tabela 7 – Coeficientes de Correlação de Spearman determinados entre as variáveis mensuradas pontualmente no delta do Rio Parnaíba, Abril/2017 (n=12).

	Salinidade	Temperatura	O.D.	pH	Chl- <i>a</i>	CID	COD	A.T.	pCO ₂ ¹	PT
Salinidade	1,00									
Temperatura	0,08	1,00								
O.D.	-0,02	0,04	1,00							
pH	0,88*	-0,01	0,01	1,00						
Chl- <i>a</i>	-0,70*	0,50	0,27	-0,62*	1,00					
CID	0,45	-0,15	0,36	0,44	-0,40	1,00				
COD	-0,70*	-0,02	-0,27	-0,84*	0,40	-0,41	1,00			
A.T.	0,94*	0,14	0,05	0,84*	-0,65*	0,56	-0,59*	1,00		
pCO ₂	-0,19	0,02	-0,84*	-0,10	0,02	-0,29	0,30	-0,19	1,00	
PT	-0,32	-0,14	0,39	-0,13	0,51	-0,32	-0,01	-0,35	-0,24	1,00

* Correlação significativa com $p < 0,05$

¹ Em relação as valores médios da pCO₂

Fonte: Elaborada pela autora.

O pH (Figura 22d) teve comportamento similar ao da A.T, com média de 7,09 \pm 0,36. Os valores máximos observados foram 7,82 (P7₂₀₁₇) e 7,89 (IP.3₂₀₁₇) devido à influência das águas marinhas mais alcalinas, enquanto que os menores valores ocorreram em P1, P3₂₀₁₇, P4₂₀₁₇ e P5₂₀₁₇ na maré vazante. O pH correlacionou significativamente

e inversamente com a chl-*a* e o COD. O pH superficial do Parnaíba é menos alcalino que o oceano, fato que ocorre em outros estuários com alto fluxo de água doce, já que as águas fluviais são provenientes do escoamento superficial, o qual é ligeiramente ácido.

O CID é a soma das formas inorgânicas do carbono dissolvido (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} e CO_2^*). A média de CID ao longo do estuário foi de $522,59 \pm 373,70 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Os seus valores máximos ocorreram nos pontos de maior salinidade (P7₂₀₁₇ e IP.3₂₀₁₇, 1243,56 e 1455,70 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente), devido à entrada de água marinha rica em HCO_3^- .

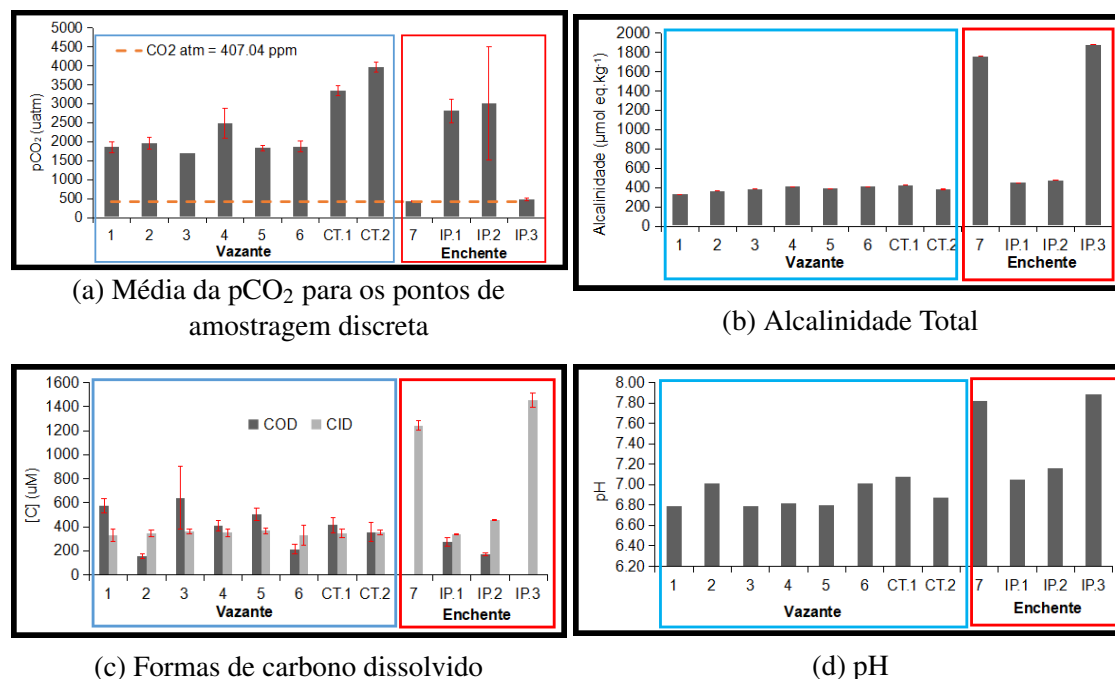
O COD teve comportamento diferente da forma inorgânica (Figura 22c). Nos pontos mais a montante do canal principal ocorreram os valores máximos, enquanto que nos pontos de maior salinidade foram observados os valores mínimos, abaixo do limite de detecção ($\text{LD} = 35 \mu\text{mol.L}^{-1}$). O COD teve correlação inversa e significativa apenas com a A.T. ($r = -0.59$) (Tabela 7), corroborando com os dados de clorofila-*a* que apontam a não contribuição significativa de matéria orgânica marinha para o delta e a capacidade de diluição do COD pelas águas marinhas e/ou a existência de mecanismos de retirada de espécies dissolvidas pela mistura das águas marinha e doce por processos de floculação (CHEN *et al.*, 2004)

Os valores da composição isotópica e elementar ao longo do estuário do rio Parnaíba ($(\text{C/N})_a > 14$ e $\delta\text{C}^{13} < -25\text{‰}$) mostraram predominância de matéria orgânica de origem terrígena, refletindo as descargas do rio na época chuvosa. Em conjunto com os valores de δC^{13} , os altos valores de COD nos pontos mais à montante mostram a importância do rio como fonte de matéria orgânica para os canais amostrados no delta, neste período.

Para comparar dados de pCO_2 com os dados obtidos dos parâmetros determinados após amostragem discreta, foram calculadas médias da pCO_2 dos dados contínuos, utilizando-se todos os dados da amostragem contínua da pCO_2 em um raio de 3km, tomando como referência cada um dos pontos de amostragem discreta. Os

valores médios da $p\text{CO}_2$ mostraram correlação inversa e significativa apenas com O.D. ($r = -0,84$), indicando o controle de processos de respiração na coluna d'água na $p\text{CO}_2$.

Figura 22 – Variação espacial dos parâmetros medidos do sistema carbonato nos pontos amostrais no Delta do Parnaíba em Abril/2017.



Fonte: Elaborada pela autora

Como observado, o comportamento das variáveis mensuradas foi influenciado pela entrada de água marinha, apontando dois processos que tendem a controlar a dinâmica do carbono no delta do Parnaíba nos canais amostrados durante o período de chuvas: fluvial e marinho. Para melhor analisar a atuação desses dois processos, as análises estatísticas foram refeitas excluindo-se os dois pontos de maior salinidade (P7₂₀₁₇ e IP.3₂₀₁₇).

Com a remoção dos pontos mais salinos, a $p\text{CO}_2$ fluvial apresentou correlação significativa e inversa com O.D. ($r = -0,81$) e também com a Chl-*a* ($r = -0.80$) (Tabela 8). Sugerindo a atuação dos processos de decomposição da matéria orgânica,

além da produtividade primária, para os canais avaliados nesta campanha.

Tabela 8 – Coeficientes de Correlação de Spearman determinados entre as variáveis mensuradas pontualmente no delta do Rio Parnaíba (Abril/2017), excluindo-se P7₂₀₁₇ e IP.3₂₀₁₇ (n=10).

	Salinidade	Temperatura	O.D.	pH	Chl- <i>a</i>	CID	COD	A.T.	pCO ₂ ¹	PT
Salinidade	1,00									
Temperatura	0.54	1,00								
O.D.	-0.56	0.30	1,00							
pH	0.80*	0.37	-0.55	1,00						
Chl- <i>a</i>	-0.50	0.33	0.93*	-0.35	1,00					
CID	0.04	0.12	0.00	0.03	0.03	1,00				
COD	-0.50	-0.37	0.10	-0.73*	-0.04	0.01	1,00			
A.T.	0.90*	0.60	-0.46	0.72*	-0.41	0.24	-0.30	1,00		
pCO ₂	0.47	-0.22	-0.81*	0.63	-0.80*	0.28	-0.28	0.47	1,00	
PT	-0.42	-0.20	0.45	-0.15	0.60	-0.43	-0.08	-0.47	-0.39	1,00

*Correlação significativa com $p < 0,05$

¹ Em relação as valores médios da pCO₂

Fonte: Elaborada pela autora

Através das correlações das variáveis, tanto com a inclusão de todos os pontos amostrais quanto com a retirada dos pontos salinos, pode-se perceber que os processos de degradação de matéria orgânica foram dominantes no canal principal e canais secundários, enquanto que o poder de diluição do mar foi significativo nos pontos próximos a foz.

5.2.2 Campanha de 2018

Em 2018, durante a amostragem discreta, foi observado um O.D. médio de $4,82 \pm 1,02 \text{ mg.L}^{-1}$. O ponto de maior concentração de O.D. foi o P18₂₀₁₈ ($7,29 \text{ mg.L}^{-1}$) em um canal próximo às antigas salinas da região; enquanto que o mínimo foi encontrado em P17₂₀₁₈ ($3,86 \text{ mg.L}^{-1}$) em ML.

O UAO foi negativo somente em P18₂₀₁₈, indicando a produção primária ativa na oxidação das águas desta região. No restante dos pontos amostrados o UAO foi positivo e indicou processos de forte consumo de O.D. Porém, não foi possível detectar

correlação significativa entre a $p\text{CO}_2$ e O.D. neste ano de amostragem, provavelmente devido a sua grande variação espacial e aos diferentes processos biogeoquímicos (por exemplo produtividade primária) e físico-químicos (por exemplo, temperatura) atuantes sobre a dinâmica destes gases.

Tabela 9 – Valores médios das variáveis determinadas em amostras pontuais em 2018 \pm desvio padrão, com suas respectivas variações (mínimo-máximo).

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Salinidade	O.D. (mg.L^{-1})	UAO (mg.L^{-1})	Clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
$29,52 \pm 0,52$ (29,0 - 30,7)	$23,40 \pm 9,86$ (1,1 - 33,3)	$4,82 \pm 1,02$ (3,86 - 7,29)	$1,91 \pm 1,15$ (-0,49 - 2,78)	$5,31 \pm 2,29$ (2,22 - 9,85)
A.T. ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	pH	P.T. (μM)	$p\text{CO}_2$ (μatm)	
$2017,45 \pm 580,88$ (430,18 - 2388,63)	$7,44 \pm 0,37$ (6,53 - 7,84)	$1,25 \pm 0,53$ (0,70 - 2,22)	$1523,89 \pm 865,15$ (544,32 - 3451,13)	

Fonte: Elaborada pela autora.

O valor médio de chl-a foi de $5,31 \pm 2,29 \mu\text{g.L}^{-1}$. O ponto de maior concentração foi P16₂₀₁₈, localizado em frente a uma grande duna em CJ. O aumento da chl-a nesse ponto provavelmente está relacionado à entrada de poeira das dunas rica em nutrientes capazes de aumentar a produtividade primária daquela região. O mínimo foi encontrado em P19₂₀₁₈, no início de TU, sendo que TU e ML foram os locais com os menores valores de chl-a, provavelmente devido à diluição causada pelas águas oceânicas já que estas são também as regiões que apresentaram as maiores salinidades. Os valores encontrados em 2018 tenderam a ser menores do que em 2017.

Tabela 10 – Coeficientes de Correlação de Spearman determinados entre as variáveis mensuradas pontualmente no delta do Rio Parnaíba, Março/2018 (n=9).

	Salinidade	Temperatura	OD	pH	Chl-a	pCO ₂	PT	A.T.
Salinidade	1.00							
Temperatura	-0.51	1.00						
OD	0.05	-0.27	1.00					
pH	0.53	-0.20	-0.33	1.00				
Chl-a	-0.28	-0.41	-0.05	-0.12	1.00			
pCO₂	-0.93 *	0.67	-0.05	-0.62	0.07	1.00		
PT	-0.45	0.43	-0.69	-0.18	0.37	0.52	1.00	
A.T.	0.68 *	-0.62	0.45	0.20	-0.42	-0.67 *	-0.90 *	1.00

Fonte: Elaborada pela autora.

O PT apresentou concentração média de $1,25 \pm 0,53 \mu\text{M}$. As maiores concentrações foram encontradas em CM₂₀₁₈ (P13₂₀₁₈: $2,09 \mu\text{M}$ e P14₂₀₁₈: $2,22 \mu\text{M}$). Já as menores concentrações foram encontradas em TU, com um aumento em direção ao mar: P19₂₀₁₈ - $0,70 \mu\text{M}$, P20₂₀₁₈ - $0,75 \mu\text{M}$ e P21₂₀₁₈ - $1,09 \mu\text{M}$. PT apresentou correlação significativa apenas com A.T. ($r = -0,9$) (Tabela 10).

Os resultados encontrados de fósforo tanto na campanha de 2017 quanto em 2018 apontam que o delta é não impactado (valores $< 1,00 \mu\text{M}$) ou pouco impactado por atividades antrópicas (ESCHRIQUE, 2011).

O IET calculado classificou os ambientes amostrados em 2018 como eutrófico. Porém, P19₂₀₁₈ foi considerado mesotrófico, devido ao valor mínimo de chl-a. Já P14₂₀₁₈ e P16₂₀₁₈, devido a concentrações mais elevadas de PT e de chl-a, respectivamente, foram classificados como supereutrófico. Esta variabilidade da trofia do delta mostra que parâmetros não avaliados como a hidrodinâmica e turbidez podem alterar pontualmente e de forma restrita a trofia do complexo sistema estuarino do delta, mas não corroboram dados de ambiente impactado por atividades antrópicas, enquanto que o aumento da produção primária em P16 já foi apontada pela entrada de poeira das dunas.

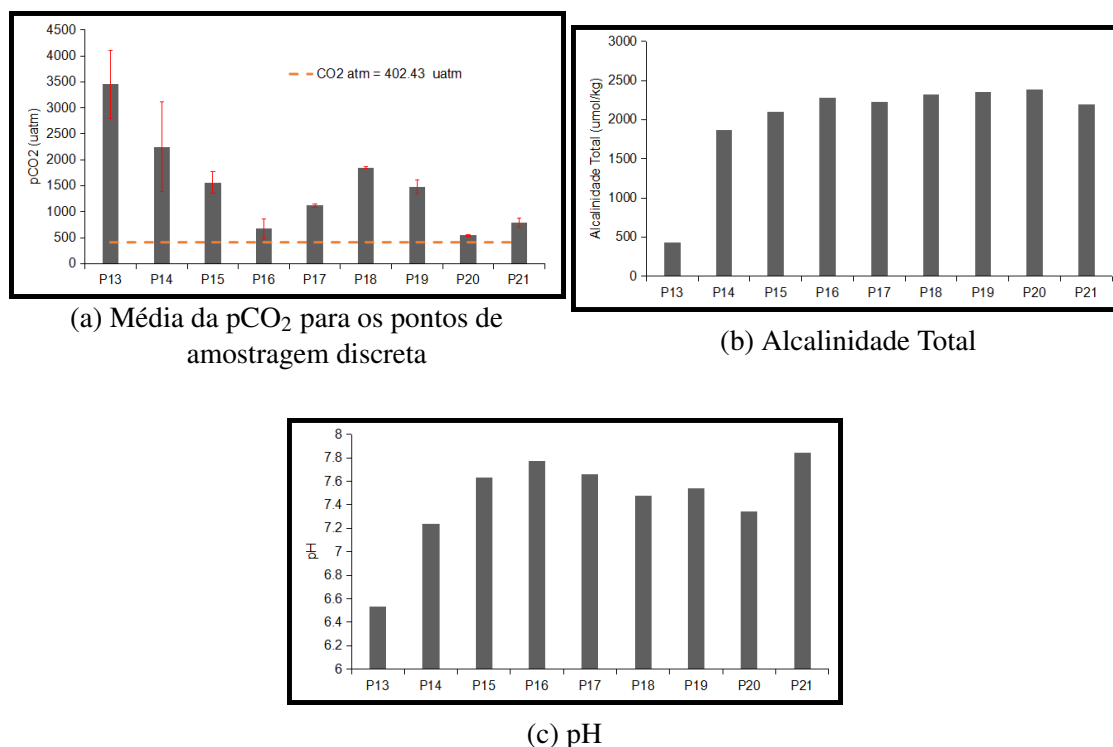
O valor médio da A.T. no delta foi de $2017,45 \pm 580,88 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, superior à média observada em 2017, mostrando que esta parte do delta é mais influenciada pelas águas marinhas que o CP₂₀₁₇ e canais estreitos adjacentes avaliados naquele ano. O valor

mínimo da A.T. ocorreu justamente em CM₂₀₁₈, muito provavelmente devido à mistura das águas deste canal com o CP. Indo em direção à TU₂₀₁₈, os valores foram crescentes, sendo o máximo encontrado em P20₂₀₁₈. A A.T. apresentou correlação significativa (Tabela 10) com a salinidade ($r = 0,68$) e inversamente significativa com PT ($r = -0,9$) e pCO₂ ($r = -0,67$). Era esperado uma maior correlação da AT com a salinidade, porém a presença de grande floresta de manguezal na região amostrada pode estar relacionada à essa correlação menor.

Na campanha de 2018, as análises de A.T. foram feitas utilizando ambos os métodos descritos por Gilcreas (1966) e Dickson *et al.* (2007), e foi verificado que não houve diferença significativa entre eles.

Em 2018, o pH médio do delta foi de $7,44 \pm 0,37$, valor médio superior ao observado em 2017. O mínimo foi encontrado em CM₂₀₁₈, na mistura com as águas relativamente mais ácidas de CP. E o máximo foi encontrado em P21₂₀₁₈, ponto com maior influência das águas marinhas.

Figura 23 – Variação espacial dos parâmetros medidos do sistema carbonato nos pontos amostrais no Delta do rio Parnaíba em 2018.



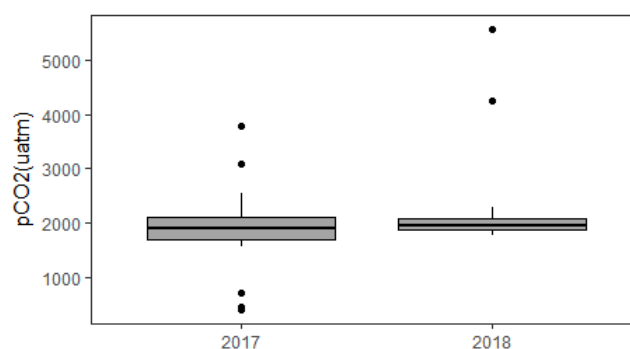
Fonte: Elaborada pela autora

Como feito para os dados de 2017, valores médios da pCO₂ foram calculados, utilizando-se todos os dados da amostragem contínua da pCO₂ em um raio de 3 km, tomando como referência cada um dos pontos de amostragem discreta. Não houve correlação significativa entre a pCO₂ e a chl-a no delta em 2018. A pCO₂, no entanto, apresentou correlação significativa inversa com a salinidade ($r = -0,93$) e A.T. ($r = -0,67$), e significativa com PD ($r = 0,90$).

Três pontos amostrais foram realizados em 2018 para servir de comparação com as amostras de 2017 (P3, P5 e P7). Apesar de não haver diferença significativa entre a pCO₂ nos anos de 2017 e 2018 no CP (Figura 24), houve um comportamento diferenciado das variáveis hidroquímicas e do sistema carbonato entre os dois períodos

amostrados (Tabela 11). Provavelmente, a grande diferença observada de valores destes parâmetros entre os anos deste estudo para P7, deve ter ocorrido devido a maré enchente, enquanto que em 2018, a amostragem ocorreu em vazante. Os valores de O.D. e chl-*a* foram bem menores em 2018, já o PT apresentou valores maiores que em 2017. Isso pode indicar uma maior limitação da produtividade primária, já que houve maior precipitação acumulada na semana anterior ao campo de 2018 (46,9 mm) do que em 2017 (39,8 mm). Desta forma, observa-se que além da grande variabilidade espacial do delta para os parâmetros medidos neste estudo, foi observada uma variabilidade temporal para uma mesma estação climática (chuvosa) mostrando a susceptibilidade do delta a fatores climáticos.

Figura 24 – Boxplot pCO₂ no canal principal nos dois anos de amostragem (2017 e 2018).



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 11 – Comparação das variáveis analisadas entre os pontos amostrados nos dois anos de amostragem (2017 e 2018).

2017								
Pontos	Salinidade	T	OD (mg/L)	pH	Clorofila a (ug/L)	TA (umol/kg)	pCO2 (uatm)	P-T (ug/L)
3	0.03	30.6	5.95	6.79	22.4	386.05	1706.75	37.3
5	0.04	30.6	5.14	6.8	17.53	389.2	1834.18	46.3
7	17.35	30.4	5.7	7.82	3.53	1759.45	430.46	36.2
2018								
Pontos	Salinidade	T	OD (mg/L)	pH	Clorofila a (ug/L)	TA (umol/kg)	pCO2 (uatm)	P-T (ug/L)
3	0.05	30.8	3.93	7.03	9.83	412.016	1849.85	211.74
5	0.05	30.6	3.64	6.94	9.21	432.2605	1893.125	276.88
7	0.05	30.7	5.37	7.08	7.87	446.8185	1985.34	195.73

Fonte: Elaborada pela autora.

6 CONCLUSÕES

O delta do rio Parnaíba, assim como a maioria dos estuários, se comportou como fonte de CO₂ para a atmosfera, com um fluxo médio de $179,13 \pm 210,37$ mmol.m⁻².d⁻¹, valor acima do estimado para estuários tropicais do hemisfério sul ($44,1 \pm 29,3$ mmol C .m⁻².d⁻¹ como relatado na literatura). Ambientes com fluxos similares ao encontrado no delta geralmente são altamente impactados pela ação humana. Porém, apesar do delta ter sido classificado em média como eutrófico, os resultados obtidos nesse estudo não indicam nenhum tipo de ação antrópica significativa atuando nesse ambiente.

Os valores de fluxo de CO₂ encontrados no delta foram mais elevados que os da plataforma continental adjacente, como é esperado nesses ambientes. Porém, valores de fugacidade similares aos da plataforma foram encontrados durante a maré enchente no canal principal.

Os fatores controladores da fugacidade do CO₂, durante o período estudado, alternaram entre a respiração da matéria orgânica, predominantemente terrígena, e a produtividade primária no canal principal. Já nos ambientes amostrados em que ocorreram as maiores salinidades, houve maior diluição pela água marinha, atuação do equilíbrio carbonático e diminuição dos fluxos.

A grande variabilidade espacial do delta do Parnaíba, ressaltada pelas mudanças no cálculo do algoritmo local de cada campanha, reflete a sua complexidade de ambientes, e demonstra que a amostragem apenas no canal principal do rio não é representativa do ambiente deltaico. Pequenos canais, como o Canal dos Tatus, mostraram que os fluxos de CO₂ podem ser influenciados pelos ventos, enquanto que as baías são influenciadas pela entrada das águas marinhas.

As diferenças encontradas nos pontos coletados em ambas campanhas demonstram que houve uma variabilidade climática dentro de uma mesma estação (chuvosa), e que o delta é um ambiente sensível às mudanças no clima. Assim, os dados deste

trabalho são específicos dos períodos dessas amostragens, não podendo usá-los para se fazer uma estimativa anual do fluxo de CO₂ no delta.

Portanto, incrementar a amostragem para avaliação sazonal dos fluxos de CO₂ no delta, afim de ampliar a avaliação da influência do clima nos processos que controlam a pCO₂, permitirá quantificar o fluxo anual de forma mais exata, bem como prever efeitos do aumento do nível do mar sobre o sistema deltaico. Além disso, neste estudo não foi avaliada a hidrodinâmica dos diferentes canais. No entanto, além dos ventos, processos físicos como a circulação estuarina muito provavelmente influenciam os fluxos de CO₂, bem como todo o ciclo biogeoquímico do carbono no delta do Parnaíba.

O presente estudo foi o primeiro a quantificar a fugacidade do CO₂ no delta do rio Parnaíba, assim como buscar entender a dinâmica do carbono neste ambiente tão diverso. Assim, este trabalho fornece dados inéditos e precisos sobre os fluxos de CO₂ no delta, afim de melhor quantificar a contribuição deste tipo de ambiente no balanço global em cenário de mudanças globais.

REFERÊNCIAS

- ABRIL, G.; BORGES, A. V. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries. In: **Greenhouse gas emissions—fluxes and processes**. [S.l.]: Springer, 2005. p. 187–207.
- ABRIL, G.; BOUILLON, S.; DARCHAMBEAU, F.; TEODORU, C. R.; MARWICK, T. R.; TAMOOH, F.; OMENGO, F. O.; GEERAERT, N.; DEIRMENDJIAN, L.; POLSENAERE, P. *et al.* Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. **Biogeosciences**, European Geosciences Union, v. 12, n. 1, p. 67–78, 2015.
- ARAUJO, M.; NORIEGA, C.; VELEDA, D.; LEFÈVRE, N. Nutrient input and CO₂ flux of a tropical coastal fluvial system with high population density in the northeast region of Brazil. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, n. 1, p. 362–375, 2013.
- BAUER, J. E.; CAI, W.-J.; RAYMOND, P. A.; BIANCHI, T. S.; HOPKINSON, C. S.; REGNIER, P. A. The changing carbon cycle of the coastal ocean. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 504, n. 7478, p. 61–70, 2013.
- BENSON, B. B.; KRAUSE, D. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere'. v. 29, n. 3, p. 620–632, 1984.
- BIANCHI, T. S. **Biogeochemistry of estuaries**. [S.l.]: Oxford University Press on Demand, 2007.
- BORGES, A.; DELILLE, B.; FRANKIGNOULLE, M. Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. **Geophysical research letters**, Wiley Online Library, v. 32, n. 14, 2005.
- BORGES, A. V. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean? **Estuaries**, Springer, v. 28, n. 1, p. 3–27, 2005.
- BORGES, A. V.; ABRIL, G. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. In: **EGU General Assembly Conference Abstracts**. [S.l.: s.n.], 2010. v. 12, p. 10812.
- BRASIL. Decreto no 4368, de 28 de agosto de 1996. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 1996.
- CANADELL, J. G.; QUÉRÉ, C. L.; RAUPACH, M. R.; FIELD, C. B.; BUITENHUIS, E. T.; CIAIS, P.; CONWAY, T. J.; GILLET, N. P.; HOUGHTON, R.; MARLAND, G. Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. **Proceedings of the national academy of sciences**, National Acad Sciences, v. 104, n. 47, p. 18866–18870, 2007.

CARVALHO, A.; MARINS, R.; DIAS, F.; REZENDE, C.; LEFÈVRE, N.; CAVALCANTE, M.; ESCHRIQUE, S. Air-sea CO₂ fluxes for the Brazilian northeast continental shelf in a climatic transition region. **Journal of Marine Systems**, Elsevier, v. 173, p. 70–80, 2017.

CARVALHO, A. d. C. O. **Variabilidade da fugacidade do CO₂ (FCO₂) na interface Oceano-atmosfera no Atlântico Equatorial**. Dissertação (Mestrado), 2015.

CHEN, C.-T.; HUANG, T.-H.; CHEN, Y.-C.; BAI, Y.; HE, X.; KANG, Y. Air–sea exchanges of CO₂ in the world’s coastal seas. **Biogeosciences**, Copernicus GmbH, v. 10, n. 10, p. 6509–6544, 2013.

CHEN, Z.; LI, Y.; PAN, J. Distributions of colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Pearl River Estuary, China. **Continental Shelf Research**, Elsevier, v. 24, n. 16, p. 1845–1856, 2004.

CIAIS, P.; SABINE, C.; BALA, G.; BOPP, L.; BROVKIN, V.; CANADELL, J.; CHHABRA, A.; DEFRIES, R.; GALLOWAY, J.; HEIMANN, M.; JONES, C.; QUÉRÉ, C. L.; MYNENI, R.; PIAO, S.; THORNTON, P. Carbon and other biogeochemical cycles. **In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**, Cambridge University Press, 2013.

COHEN, J. E.; SMALL, C.; MELLINGER, A.; GALLUP, J.; SACHS, J. Estimates of coastal populations. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 278, n. 5341, p. 1209–1213, 1997.

COLE, J. J.; PRAIRIE, Y. T.; CARACO, N. F.; MCDOWELL, W. H.; TRANVIK, L. J.; STRIEGL, R. G.; DUARTE, C. M.; KORTELAINEN, P.; DOWNING, J. A.; MIDDELBURG, J. J. *et al.* Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, Springer, v. 10, n. 1, p. 172–185, 2007.

COTOVICZ, L.; KNOPPERS, B.; BRANDINI, N.; SANTOS, S. C.; ABRIL, G. A large CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Biogeosci. Discuss**, v. 12, p. 4671–4720, 2015.

COTOVICZ, L. C.; LIBARDONI, B. G.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B. A.; ABRIL, G. Comparison between real-time pCO₂ measurements with indirect estimates in two contrasting Brazilian estuaries: the eutrophic Guanabara Bay (RJ) and the oligotrophic São Francisco river estuary (AL). **Química Nova**, 2016.

DICKSON, A. G. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. **Deep Sea**

Research Part A. Oceanographic Research Papers, Elsevier, v. 28, n. 6, p. 609–623, 1981.

DICKSON, A. G.; SABINE, C. L.; CHRISTIAN, J. R. Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. North Pacific Marine Science Organization, 2007.

DITTMAR, T.; KOCH, B.; HERTKORN, N.; KATTNER, G. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. **Limnology and Oceanography: Methods**, Wiley Online Library, v. 6, n. 6, p. 230–235, 2008.

EMERSON, S.; HEDGES, J. **Chemical oceanography and the marine carbon cycle**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2008.

ESCHRIQUE, S. A. **Estudo do balanço biogeoquímico dos nutrientes dissolvidos principais como indicador da influência antrópica em sistemas estuarinos do Nordeste e Sudeste do Brasil**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011.

ESTEVEZ, F. de A. **Fundamentos de limnologia**. [S.l.]: Interciência, 1998.

FRANKIGNOULLE, M.; ABRIL, G.; BORGES, A.; BOURGE, I.; CANON, C.; DELILLE, B.; LIBERT, E.; THÉATE, J.-M. Carbon dioxide emission from European estuaries. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 282, n. 5388, p. 434–436, 1998.

GATTUSO, J.-P.; FRANKIGNOULLE, M.; WOLLAST, R. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. **Annual Review of Ecology and Systematics**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 29, n. 1, p. 405–434, 1998.

GILCREAS, F. Standard methods for the examination of water and waste water. **American Journal of Public Health and the Nations Health**, American public health association, v. 56, n. 3, p. 387–388, 1966.

GRASSHOFF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. **Methods of seawater analysis**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.

IBGE. **Estimativas da população residente com data de referência 1º de julho de 2017**. 2017. Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/2V97L>>.

ISO10260. **International standard: Water quality - Measurement of biochemical parameters - Spectrometric determination of the chlorophyll-a concentration**. **ISO 10260**. [S.l.]: International Organization for Standardization, 1992.

JÄHNE, B.; MÜNNICH, K. O.; BÖSINGER, R.; DUTZI, A.; HUBER, W.; LIBNER, P. On the parameters influencing air-water gas exchange. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, Wiley Online Library, v. 92, n. C2, p. 1937–1949, 1987.

JEFFREY, S. t.; HUMPHREY, G. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c 1 and c 2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. **Biochemie und Physiologie der Pflanzen**, Elsevier, v. 167, n. 2, p. 191–194, 1975.

KEMPE, S. Alkalinity: the link between anaerobic basins and shallow water carbonates? **Naturwissenschaften**, Springer, v. 77, n. 9, p. 426–427, 1990.

LAMPARELLI, M. C. **Graus de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2004.

LARUELLE, G. G.; LAUERWALD, R.; PFEIL, B.; REGNIER, P. Regionalized global budget of the CO₂ exchange at the air-water interface in continental shelf seas. **Global biogeochemical cycles**, Wiley Online Library, v. 28, n. 11, p. 1199–1214, 2014.

Le Quéré, C.; ANDREW, R. M.; FRIEDLINGSTEIN, P.; SITCH, S.; HAUCK, J.; PONGRATZ, J.; PICKERS, P.; KORSBAKKEN, J. I.; PETERS, G. P.; CANADELL, J. G. Global carbon budget 2018. **Earth System Science Data**, v. 10, p. 2141–2194, 2018. ISSN 1866-3508.

MMA. Caderno da região hidrográfica do Parnaíba. **Ministério do Meio Ambiente**, p. Brasília: 184 p., 2006.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica chimica acta**, Elsevier, v. 27, p. 31–36, 1962.

NOAA. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. 2018. Disponível em: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/?utm_source=www.uoota.com>.

Paula Filho, F. J.; MARINS, R. V.; LACERDA, L. D. de. Natural and anthropogenic emissions of N and P to the Parnaíba river delta in NE Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Elsevier, v. 166, p. 34–44, 2015.

PERILLO, G. M. Definitions and geomorphologic classifications of estuaries. **Developments in Sedimentology**, Elsevier, v. 53, p. 17–47, 1995.

PIERROT, D.; NEILL, C.; SULLIVAN, K.; CASTLE, R.; WANNINKHOF, R.; LÜGER, H.; JOHANNESSEN, T.; OLSEN, A.; FEELY, R. A.; COSCA, C. E. Recommendations for autonomous underway pCO₂ measuring systems and data-reduction routines. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, Elsevier, v. 56, n. 8, p. 512–522, 2009.

- QUÉRÉ, C. L.; MORIARTY, R.; ANDREW, R. M.; CANADELL, J. G.; SITCH, S.; KORSBAKKEN, J. I.; FRIEDLINGSTEIN, P.; PETERS, G. P.; ANDRES, R. J.; BODEN, T. A. *et al.* Global carbon budget 2015. **Earth System Science Data**, Copernicus GmbH, v. 7, n. 2, p. 349–396, 2015.
- RAYMOND, P. A.; COLE, J. J. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity. **Estuaries and Coasts**, Springer, v. 24, n. 2, p. 312–317, 2001.
- REGNIER, P.; FRIEDLINGSTEIN, P.; CIAIS, P.; MACKENZIE, F. T.; GRUBER, N.; JANSSENS, I. A.; LARUELLE, G. G.; LAUERWALD, R.; LUYSSAERT, S.; ANDERSSON, A. J. *et al.* Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. **Nature geoscience**, Nature Research, v. 6, n. 8, p. 597–607, 2013.
- SARMA, V.; VISWANADHAM, R.; RAO, G.; PRASAD, V.; KUMAR, B.; NAIDU, S.; KUMAR, N.; RAO, D.; SRIDEVI, T.; KRISHNA, M. *et al.* Carbon dioxide emissions from Indian monsoonal estuaries. **Geophysical Research Letters**, Wiley Online Library, v. 39, n. 3, 2012.
- SAWAKUCHI, H. O.; NEU, V.; WARD, N. D.; BARROS, M. d. L. C.; VALERIO, A. M.; GAGNE-MAYNARD, W.; CUNHA, A. C.; LESS, D. F.; DINIZ, J. E.; BRITO, D. C. *et al.* Carbon dioxide emissions along the lower Amazon river. **Frontiers in Marine Science**, Frontiers, v. 4, p. 76, 2017.
- SCOFIELD, V.; MELACK, J. M.; BARBOSA, P. M.; AMARAL, J. H. F.; FORSBERG, B. R.; FARJALLA, V. F. Carbon dioxide outgassing from Amazonian aquatic ecosystems in the Negro river basin. **Biogeochemistry**, Springer, v. 129, n. 1-2, p. 77–91, 2016.
- SILVA, A. R. F. da. **Fluxos de CO₂ na interface ar-água do estuário do rio Jaguaribe (CE)**. 67 p. Monografia (Graduação em Oceanografia), 2016.
- TAKAHASHI, T.; OLAFSSON, J.; GODDARD, J. G.; CHIPMAN, D. W.; SUTHERLAND, S. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. **Global Biogeochemical Cycles**, Wiley Online Library, v. 7, n. 4, p. 843–878, 1993.
- TAKAHASHI, T.; SUTHERLAND, S. C.; SWEENEY, C.; POISSON, A.; METZL, N.; TILBROOK, B.; BATES, N.; WANNINKHOF, R.; FEELY, R. A.; SABINE, C. *et al.* Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, Elsevier, v. 49, n. 9, p. 1601–1622, 2002.
- THERMO, S. **User's Guide HiPerTOC Version: 2.0.3**. [S.l.], 2008.
- VALDERRAMA, J. C. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. **Marine chemistry**, Elsevier, v. 10, n. 2, p. 109–122, 1981.

WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, Wiley Online Library, v. 97, n. C5, p. 7373–7382, 1992.

WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. **Limnology and Oceanography: Methods**, Wiley Online Library, v. 12, n. 6, p. 351–362, 2014.

WEISS, R. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. **Marine chemistry**, Elsevier, v. 2, n. 3, p. 203–215, 1974.

WEISS, R.; PRICE, B. Nitrous oxide solubility in water and seawater. **Marine chemistry**, Elsevier, v. 8, n. 4, p. 347–359, 1980.

WOLANSKI, E.; MCLUSKY, D. S. **Treatise on estuarine and coastal science**. [S.l.]: Elsevier, 2011.