



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

AGDA RAQUEL FACUNDO DA SILVA

**CICLAGEM DIUTURNA DO CARBONO ENTRE ÁGUAS SUPERFICIAIS
ESTUARINAS E A BAIXA ATMOSFERA EM CLIMA SEMIÁRIDO – RIO
JAGUARIBE (CE).**

FORTALEZA

2019

AGDA RAQUEL FACUNDO DA SILVA

CICLAGEM DIUTURNA DO CARBONO ENTRE ÁGUAS SUPERFICIAIS
ESTUARINAS E A BAIXA ATMOSFERA EM CLIMA SEMIÁRIDO – RIO JAGUARIBE
(CE).

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 ECOSSISTEMAS MARINHOS E ESTUARINOS.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. 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)

S578v Silva, Agda Raquel Facundo da.
Ciclagem diuturna do carbono entre águas superficiais estuarinas e a baixa atmosfera em
clima semiárido - Rio Jaguaribe (CE). / Agda Raquel Facundo da Silva. – 2019.
113 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. Geoquímica. 2. Eutrofização. 3. pCO₂. 4. Fluxos. 5. Estuário. I. Título.

CDD 551.46

AGDA RAQUEL FACUNDO DA SILVA

CICLAGEM DIUTURNA DO CARBONO ENTRE ÁGUAS SUPERFICIAIS
ESTUARINAS E A BAIXA ATMOSFERA EM CLIMA SEMIÁRIDO – RIO JAGUARIBE
(CE).

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: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Dr. Luiz Carlos Cotovicz Junior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Ricardo Petter Medeiros
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Prof^ª. Dr^ª. Rozane Valente Marins, pela excelente orientação, por todos os conselhos, por ter me aceitado desde a graduação, por todos os puxões de orelha e por sempre ter tido paciência comigo.

Aos professores participantes da banca examinadora Dr. Luiz Carlos Cotovicz Junior, ao Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau e ao Prof. Dr. Paulo Ricardo Petter Medeiros, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões que farão deste trabalho ainda melhor.

Aos colegas do Laboratório de Biogeoquímica Costeira que me ajudaram na execução desse projeto, em especial à Raisa e ao Victor, pelas suas horas de sono cortadas pela metade durante a realização dos campos deste trabalho e à Mariany por sempre se disponibilizar a tirar dúvidas mesmo que em momentos inoportunos.

À minha família por acreditar no meu sonho e me apoiar a segui-lo. À minha mãe por sempre vir à Fortaleza ao meu socorro. Ao meu irmão Daniel, por ter me ajudado a me manter nessa cidade e me emprestado seu computador para que eu pudesse terminar de escrever essa dissertação quando o meu se recusou a continuar vivendo. Ao meu irmão Samuel, por ser surpreendentemente compreensivo.

Às minhas amigas Taynara, Thamila, Larissa, Priscila, Suyara, Nicolle e Juliana, por estarem comigo, por dividirem momentos bons e ruins ao meu lado, por compartilharem memes, gifs e histórias que me fizeram rir em momentos obscuros.

Ao canal How2Stats por ter sido absurdamente útil em me fazer entender estatística quando eu estava a ponto de enlouquecer por causa dela.

A todas as bandas e artistas que compuseram a trilha sonora para a escrita desse trabalho, dentre estes: Onew, RM, Eric Nam, Amir, Ed Sheeran, Jão, Anavitória, Arcadian, The Rose, Fall Out Boy, LANY e Imagine Dragons. Um agradecimento especial ao EXO, ao BTS e ao SHINee por terem sido os meus vícios, sem vocês eu não teria conseguido passar todas aquelas horas na frente do computador. But I wanted Chogiwa anyway, anyway!

A todos aqueles que lutam para remover as barreiras no caminho do conhecimento.

Acima de tudo, às forças místicas do universo que me trouxeram até aqui!

RESUMO

Processos físicos e biológicos, entre outros fatores, podem afetar as concentrações de dióxido de carbono dissolvido na água e conseqüentemente os fluxos do CO₂ na interface água-atmosfera nos estuários. Estudos sobre o comportamento dos estuários em relação a emissão ou absorção de CO₂ ainda são escassos em regiões tropicais semiáridas. O presente estudo foi realizado na bacia hidrográfica do rio Jaguaribe, que ocupa metade do território do Estado do Ceará. Foram realizadas duas campanhas eulerianas de coleta de dados durante marés de sizígia da estação seca nos meses de Outubro/2017 (33 horas) e Setembro/2018 (44 horas), utilizando o método direto de medição da pressão parcial do dióxido de carbono (pCO₂) na água. Concomitantemente, foram registrados dados de temperatura e salinidade, utilizando um termosalinômetro e uma sonda multiparamétrica portátil, esta última mediu ainda a concentração de oxigênio dissolvido (OD). Amostras de água foram coletadas, de hora em hora, em duplicata, para as análises de clorofila *a*, fósforo total e dissolvido e alcalinidade total. Os elevados valores de salinidade (acima de 39 em ambas as amostragens) mostram a forte influência marinha no estuário e corroboram dados do balanço hídrico negativo do estuário. O estuário apresentou características subóxicas durante a primeira campanha, com teores médios (\bar{x}) de OD ($\bar{x} = 4,75 \pm 0,35 \text{ mg.L}^{-1}$) inferiores ao recomendado pela legislação nacional. A alcalinidade total (A_T) apresentou valores médios mais elevados que os característicos de águas marinhas ($\bar{x}_{\text{Out}} = 2569,61 \pm 85,74 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$; $\bar{x}_{\text{Set}} = 2609,25 \pm 80,3 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$). Os dados discretos de pCO₂ apresentaram correlação significativa e inversa com o oxigênio, e juntamente com a avaliação dos estados de saturação desses gases, indica que o processo de respiração é um controlador da pCO₂ do estuário do rio Jaguaribe. Dados contínuos de pCO₂ foram influenciados pelo período do dia e pelo estado da maré em ambas as campanhas amostrais. O estuário do rio Jaguaribe atuou como uma fonte contínua de CO₂ para a atmosfera com fluxos médios calculados com base em equações propostas para estuários de $53,56 \pm 24,72 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e $70,13 \pm 20,75 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, respectivamente para os meses de outubro e setembro. Esses fluxos foram da ordem de $31,32 \pm 21,04 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e $39,61 \pm 20,84 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ quando calculados com equações desenvolvidas em oceanos. Acredita-se que os fluxos tenham sido influenciados em parte pela produtividade primária líquida da comunidade, que indicou a heterotrofia do sistema em ambas as amostragens.

Palavras-chave: Geoquímica. Eutrofização. pCO₂. Fluxos. Estuário.

ABSTRACT

The biological diel cycle and physical processes, among other factors, can affect the concentrations of dissolved carbon dioxide in the water and consequently the CO₂ fluxes at the water-atmosphere interface in estuaries. Studies on the behaviour of estuaries in relation to CO₂ emission or absorption are still scarce in semi-arid coastal regions. The present study was carried out in lower portion of the Jaguaribe river basin, which occupies half of the territory of the State of Ceará. Two Eulerian field data collection campaigns were conducted during dry season spring tides in October/2017 (33 hours) and in September/2018 (44 hours), using the direct method of measuring the partial pressure of carbon dioxide (pCO₂). At the same time, temperature and salinity data were recorded, using a thermosalinometer and a portable multiparameter probe, the latter also measured dissolved oxygen concentrations. Water samples were collected hourly in duplicate for the analysis of chlorophyll *a*, total and dissolved phosphorus and total alkalinity. The high salinity values (above 39 in both campaigns) show the strong marine influence in the estuary and corroborate data on the negative water balance of the estuary. The estuary presented suboxic characteristics during the first sampling campaign with mean dissolved oxygen content ($\bar{x} = 4.75 \pm 0.35 \text{ mg.L}^{-1}$) lower than that recommended by national legislation. The total alkalinity (A_T) presented higher average values than those characteristic of seawater ($\bar{x}_{\text{Out}} = 2569,61 \pm 85,74 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$; $\bar{x}_{\text{Set}} = 2609,25 \pm 80,3 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$). The discrete pCO₂ data showed a significant and inverse correlation with oxygen that, along with the assessment of the saturation states of these gases, indicated that respiration is a controlling process of pCO₂ variability in the Jaguaribe estuary. Continuous pCO₂ data were influenced by the period of the day and the state of the tide in both sampling campaigns. The Jaguaribe River Estuary acted as a continuous source of CO₂ into the atmosphere with average fluxes calculated based on proposed equations for estuaries of $53.56 \pm 24.72 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ and $70.13 \pm 20,75 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, respectively for the months of October and September. These fluxes were of the order of $31.32 \pm 21.04 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ and $39.61 \pm 20.84 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ when calculated with equations developed for oceans. Fluxes are believed to have been partly influenced by net primary productivity of the community, which indicated system heterotrophy during both sampling campaigns.

Keywords: Geochemistry. Eutrophication. pCO₂. Fluxes. Estuary.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Médias mensais de CO ₂ atmosférico na estação de Mauna Loa, Havaí.	16
Figura 2 – Área das sub-bacias (%) em relação à área total da bacia hidrográfica do Jaguaribe.	27
Figura 3 – Quantidade de açudes (%) em relação ao total de açudes localizados na bacia hidrográfica do Jaguaribe.	27
Figura 4 – Precipitação pluviométrica anual observada média (mm) do estado do Ceará e da região hidrográfica do Jaguaribe.	29
Figura 5 – Climatologia das chuvas observadas (mm) dos últimos 38 anos na região hidrográfica do Baixo Jaguaribe.	30
Figura 6 – Localização da estação de amostragem no estuário do rio Jaguaribe.	36
Figura 7 – Sistema de medição automática da pCO ₂ (FOCO2) com destaque para (a) o analisador de infravermelho Licor, (b) equilibradores e (c) termosalinômetro.	38
Figura 8 – Esquema do sistema de titulação automático de alcalinidade total proposto por Dickson, Sabine e Christian (2007).	42
Figura 9 – Distribuições da (a) salinidade e (b) temperatura obtidas com termosalinômetro, (c) oxigênio dissolvido, (d) pH, (e) carbono inorgânico dissolvido, (g) clorofila <i>a</i> , (h) fosfato total (PT) e dissolvido (PD), e (i) pressão parcial discreta do CO ₂ de acordo com os meses de coleta – Outubro/2017 (linha tracejada) e Setembro/2018 (linha contínua).	51
Figura 10 – Variação do nível estimado da água no estuário do rio Jaguaribe gerada a partir curva de maré ajustada para as amostragens realizadas em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.	54
Figura 11 – Comparação da distribuição dos dados discretos de salinidade coletados com a sonda multiparamétrica (YSI) e com o termosalinômetro (SBE) em Outubro/2017 (linha tracejada) e Setembro/2018 (linha contínua).	55
Figura 12 – Distribuição da salinidade das águas do estuário do Jaguaribe durante (a) Outubro/2017 (círculos) e (b) Setembro/2018 (triângulos), com destaque para as alturas da maré.	56
Figura 13 – Evaporação total mensal média (mm) observada na cidade de Jaguaruana e pluvisiosidade média (mm) para a região hidrográfica do Baixo Jaguaribe entre os anos de 1981 e 2010.	57
Figura 14 – Comparação da distribuição dos dados discretos de temperatura coletados com a sonda multiparamétrica (YSI) e com o termosalinômetro (SBE) em Outubro/2017 (linha tracejada) e Setembro/2018 (linha contínua).	58
Figura 15 – Radiação incidente no topo da atmosfera para duas cidades próximas à área de estudo e comportamento da temperatura da superfície da água em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.	59
Figura 16 – Distribuição temporal da alcalinidade total do estuário do rio Jaguaribe, para amostragens realizadas em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018 em relação a maré esperada (2017) e medida (2018).	62
Figura 17 – Regressão linear entre os dados de alcalinidade total normalizada e não-normalizada para os meses de Outubro/2017 (círculos cinza) e Setembro/2018 (triângulos pretos).	63
Figura 18 – Concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID – $\mu\text{mol.kg}^{-1}$) nos meses de (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018, com destaque para a altura da maré.	64
Figura 19 – Regressão linear entre os dados de concentração carbono inorgânico dissolvido normalizada e não-normalizada para os meses de Outubro/2017 (círculos cinza) e Setembro/2018 (triângulos pretos).	66
Figura 20 – Regressões lineares entre os dados de alcalinidade total e carbono inorgânico dissolvido normalizados para uma salinidade de 35 para os meses de Outubro/2017 (círculos cinza) e Setembro/2018 (triângulos pretos).	67

Figura 21 – Distribuição horária do pH no estuário do rio Jaguaribe durante a estação seca de (a) 2017 e (b) 2018.	68
Figura 22 – Distribuição horária da temperatura e das concentrações de oxigênio dissolvido no estuário do rio Jaguaribe durante a estação seca de (a) 2017 e (b) 2018.	69
Figura 23 – Variação temporal das concentrações de clorofila <i>a</i> em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.	72
Figura 24 – Variação temporal das concentrações de fosfato total (PT) e fosfato dissolvido (PD) em relação à altura da maré em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.	77
Figura 25 – Distribuição das concentrações de (a) fosfato total (PT) e (b) dissolvido (PD) de acordo com a salinidade para ambas as amostragens realizadas no presente estudo. Dados representados por círculos se referem ao mês de Outubro/2017, enquanto os triângulos são referentes a Setembro/2018.	79
Figura 26 – Resultados horários do índice do estado trófico, com destaque para os estados tróficos de mesotrofia, eutrofia e supereutrofia calculados através de dados amostrados em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.	80
Figura 27 – Variação temporal contínua em ponto fixo da pCO ₂ no estuário do rio Jaguaribe durante diferentes meses do período seco (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.	82
Figura 28 - Distribuição da pCO ₂ contínua (µatm) ao longo das variações de (a, c) salinidade e (b, d) temperatura (°C) observadas nas amostragens realizadas em Outubro/2017 (círculos cinza) e Setembro/2018 (triângulos pretos).	83
Figura 29 – Distribuição da pCO ₂ discreta observada nos meses de Outubro/2017 (círculos cinzas) e Setembro/2018 (triângulos pretos) de acordo com as concentrações de (a) fosfato total e (b) dissolvido, (c) alcalinidade total, (d) salinidade, (e) concentrações de oxigênio dissolvido e (f) altura da maré medida.	84
Figura 30 – Comparação entre os estados de saturação da pCO ₂ e do OD. Linhas representam 100% de saturação para ambos os gases. O quadrante em que os dados se localizam representa o processo dominante no controle da dinâmica entre CO ₂ e O ₂	85
Figura 31 – Variações contínuas das velocidades dos ventos (m.s ⁻¹) em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.	90
Figura 32 – Rosa dos ventos para os dados contínuos observados indicando a direção predominante e a velocidade média por direção para os meses de Outubro/2017 (a,b) e Setembro/2018 (c,d).	91
Figura 33 – Comparação das distribuições do k ₆₆₀ calculado com diferentes parametrizações para os meses de Outubro/2017 (linhas tracejadas) e Setembro/2018 (linhas contínuas) para os dados de velocidade do vento médio (a) horários e (b) contínuos.	92
Figura 34 – Velocidade de transferência do gás (k ₆₆₀ – cm.h ⁻¹) em função da velocidade do vento (u - m.s ⁻¹) para os dados (a) discretos e (b) contínuos de vento obtidos durante as amostragens de Outubro/2017 e Setembro/2018 no estuário do rio Jaguaribe.	93
Figura 35 – Distribuição dos dados de fluxos dos meses de Outubro/2017 (linha tracejada) e Setembro/2018 (linha contínua) calculados a partir de dados diretos (a) horários e (b) contínuos de pCO ₂ , utilizando sete diferentes parametrizações da velocidade de transferência do CO ₂	94
Figura 36 – Fluxos contínuos de CO ₂ calculados para o estuário do rio Jaguaribe em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018 com as equações de velocidade de transferência do gás propostas por Jiang, Cai e Wang (2008) e Wanninkhof (2014), respectivamente J08 e W14.	95
Figura 37 – Análise de Componentes Principais (ACP) para os dados discretos de (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018. Dados normalizados (z-scores).	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais açudes da Bacia Hidrográfica do Jaguaribe, classificados quanto à sua capacidade e identificados quanto à sua localização.....	28
Tabela 2 – Indicadores demográficos, de infraestrutura e de qualidade de vida para os municípios próximos ao estuário do rio Jaguaribe.....	32
Tabela 3 – Dados econômicos da região do estuário do rio Jaguaribe para o ano de 2006, com valor da produção agrícola e da indústria da carcinicultura (em R\$ mil) e número de indústrias ativas. Destacados estão as porcentagens (%) a que essas produções se referem em relação ao total do Estado do Ceará.	34
Tabela 4 – Métodos utilizados na campanha, parâmetros amostrados em campo e escala temporal. ...	37
Tabela 5 – Diferentes parametrizações da velocidade de transferência do gás (k) ajustadas para os números de Schmidt de 660. Destacado em cinza, estão as parametrizações que serão utilizadas nas discussões dos resultados, para mais detalhes sobre a escolha das mesmas, recorrer à sessão 5.11.....	41
Tabela 6 – Constantes de solubilidade do CO ₂ (K ₀) e de ácido carbônico (K ₁ e K ₂) utilizadas por alguns artigos que calcularam pCO ₂ entre os anos 2001-2018.....	43
Tabela 7 – Classes de estado trófico e suas características principais.	48
Tabela 8 – Classificação das variáveis analisadas no presente estudo	48
Tabela 9 – Tipos de testes post-hoc utilizados no presente estudo e suas utilizações.....	49
Tabela 10 – Resultados dos testes amostrais pareados de comparação entre as médias das variáveis discretas.....	50
Tabela 11 – Síntese do comportamento hidroquímico em um ponto fixo no estuário do rio Jaguaribe durante os meses de Outubro/2017 e Setembro/2018.	52
Tabela 12 – Coeficientes de correlação de Pearson determinados para as variáveis discretas do estuário do Rio Jaguaribe para o mês de Outubro/2017.....	53
Tabela 13 – Coeficientes de correlação de Pearson determinados para as variáveis discretas do estuário do Rio Jaguaribe para o mês de Setembro/2018.	53
Tabela 14 – Caracterização física do estuário do Rio Jaguaribe para o ano de 2012.....	58
Tabela 15 – Temperaturas médias observadas na primeira campanha amostral (Outubro/2017) por estágio da maré e período do dia.	60
Tabela 16 – Temperaturas médias observadas na segunda campanha amostral (Setembro/2018) por estágio da maré e período do dia.	60
Tabela 17 – Concentrações médias de oxigênio dissolvido por estágio da maré e período do dia.....	70
Tabela 18 – Concentrações médias de clorofila <i>a</i> por estágio da maré e período do dia.	75
Tabela 19 – Variáveis hidroquímicas afetadas pelos diferentes estados tróficos no estuário do Rio Jaguaribe.	81
Tabela 20 – Concentrações médias e desvios padrão da pCO ₂ discreta e contínua por período do dia, estágio da maré e classificação do estado trófico para os meses de Outubro/2017 e Setembro/2018. ..	86
Tabela 21 – Tipo de dados utilizados em estudos sobre a variabilidade diurna da pCO ₂	88
Tabela 22 – Valores médios com desvios, mínimos e máximos dos fluxos discretos e contínuos de CO ₂ calculados com diferentes parametrizações e tendo como base dos cálculos dados de pressão parcial de CO ₂ para os meses de Outubro/2017 e Setembro/2018.....	94
Tabela 23 – Resumo das médias dos valores contínuos de pCO ₂ (µatm), vento (m.s ⁻¹), coeficiente de troca gasosa (k ₆₆₀ - cm.h ⁻¹) e fluxos de CO ₂ (mmol.m ⁻² .d ⁻¹) na interface ar-água para o estuário do Rio Jaguaribe para ambos os períodos de amostragem do presente estudo.	96
Tabela 24 – Fluxos de CO ₂ (FCO ₂ ; mmol.m ⁻² .d ⁻¹) reportados para estuários de baixa latitude (0-30°) ao redor do mundo.....	97

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Equilíbrio de dissolução do CO ₂ em água	17
Equação 2	Formação do ácido carbônico	17
Equação 3	Primeira dissociação do ácido carbônico com formação de bicarbonato	17
Equação 4	Segunda dissociação de ácido carbônico com formação de carbonato	17
Equação 5	Carbono inorgânico dissolvido	17
Equação 6	Alcalinidade carbonática	18
Equação 7	Alcalinidade total	18
Equação 8	Reação de fotossíntese simplificada.....	23
Equação 9	Reação de calcificação	23
Equação 10	Estado de saturação da pCO ₂	37
Equação 11	Conversão da xCO ₂ em pCO ₂	39
Equação 12	Gradiente de transferência da pCO ₂	39
Equação 13	Conversão de pCO ₂ em fCO ₂	39
Equação 14	Primeiro coeficiente viriel	39
Equação 15	Segundo coeficiente viriel	39
Equação 16	Correção da fCO ₂ em função da temperatura	40
Equação 17	Cálculo do fluxo de CO ₂ na interface ar-água	40
Equação 18	Excesso de carbono inorgânico dissolvido	44
Equação 19	Produtividade primária líquida de uma comunidade.....	44
Equação 20	Cálculo da clorofila a em µg.ml ⁻¹ segundo Jeffrey e Humphrey (1975)	46
Equação 21	Cálculo da clorofila a em µg.L ⁻¹ segundo Jeffrey e Humphrey (1975).....	46
Equação 22	Cálculo da concentração de clorofila a em µg.L ⁻¹ segundo a ISO 10260:1992.....	46
Equação 23	Cálculo da concentração de feofitina em µg.L ⁻¹ segundo a ISO 10260:1992.....	46
Equação 24	Reação química de análise das concentrações de fósforo em água.....	46
Equação 25	Cálculo do limite detecção	47
Equação 26	Cálculo do índice do estado trófico baseado no fósforo total.....	47
Equação 27	Cálculo do índice do estado trófico baseado na clorofila a	47
Equação 28	Cálculo do índice do estado trófico final.....	47
Equação 29	Cálculo da alcalinidade total normalizada de acordo com a salinidade	63
Equação 30	Reação de calcificação.....	66
Equação 31	Reação de fotossíntese adaptada à razão C:N:P de organismos marinhos	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de componentes principais
ACP _{Out/17}	Análise de componentes principais calculada para os dados de pCO _{2D-Out/17}
ACP _{Set/18}	Análise de componentes principais calculada para os dados de pCO _{2D-Set/18}
A _C	Alcalinidade carbonática
A _T	Alcalinidade total
nA _T	Alcalinidade total normalizada para a salinidade média do estudo
CID	Carbono inorgânico dissolvido
E-CID	Excesso de carbono inorgânico dissolvido
nCID	Concentrações de carbono inorgânico dissolvido normalizadas com a salinidade
Cla _(ISO)	Clorofila <i>a</i> calculada com base nas equações da ISO 10260 (1992)
Cla _(JH)	Clorofila <i>a</i> calculada com base nas equações propostas por Jeffrey e Humphrey (1975)
CO ₂	Dióxido de carbono
xCO ₂	Fração molar do CO ₂
pCO ₂	Pressão parcial do CO ₂
pCO _{2C}	Pressão parcial do CO ₂ obtido de forma contínua
pCO _{2D}	Pressão parcial do CO ₂ obtido de forma discreta
pCO _{2SAT}	Estado de saturação da pressão parcial do CO ₂
fCO ₂	Fugacidade do CO ₂
FCO ₂	Fluxo de CO ₂ na interface ar-água
J08	FCO ₂ calculados com a parametrização de Jiang, Cai e Wang (2008)
M01	FCO ₂ calculados com a parametrização de McGillis <i>et al.</i> (2001)
N00	FCO ₂ calculados com a parametrização de Nightingale <i>et al.</i> (2000)
RC01	FCO ₂ calculados com a parametrização de Raymond e Cole (2001)
S07	FCO ₂ calculados com a parametrização de Sweeney <i>et al.</i> (2007)
W14	FCO ₂ calculados com a parametrização de Wanninkhof (2014)
W92	FCO ₂ calculados com a parametrização de Wanninkhof (1992)
CV	Coefficiente de variação de Pearson
feof	Feofitina
IET	Índice do estado trófico
IET-Cla	Índice do estado trófico – clorofila <i>a</i>
IET-PT	Índice do estado trófico - fósforo total
k	Velocidade de transferência do CO ₂
K ₀	Constante de solubilidade de CO ₂ em água do mar

K_1 e K_2	Constantes do ácido carbônico
n_a	Tamanho amostral
NCP	Produtividade primária líquida da comunidade
OD	Oxigênio dissolvido
	UAO Utilização aparente do oxigênio
	OD _{SAT} Estado de saturação do oxigênio dissolvido
PD	Fósforo dissolvido
PT	Fósforo total
u	Velocidade do vento ($m.s^{-1}$)
ZCIT	Zona de convergência intertropical

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Sistema carbonato	17
1.2. Estuários e o carbono	19
1.2.1. Ciclo diuturno e metabolismo dos estuários	22
1.2.2. Maré, características físicas e eutrofização	24
2. OBJETIVOS	25
2.1. Geral	25
2.2. Específicos	25
3. ÁREA DE ESTUDO	26
3.1. Caracterização da bacia hidrográfica do Jaguaribe	26
3.2. Clima	28
3.3. Hidrodinâmica do estuário do Rio Jaguaribe	31
3.4. Aspectos Socioeconômicos	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1. Amostragem	36
4.2. Medição de pCO ₂	37
4.3. Vento	40
4.4. Fluxos de CO ₂ através da interface ar-água	40
4.5. Parâmetros hidroquímicos	42
4.5.1. Alcalinidade Total	42
4.5.2. Cálculo indireto de parâmetros do sistema carbonato	43
4.5.3. Produtividade primária líquida de uma comunidade	44
4.5.4. Clorofila <i>a</i>	45
4.5.5. Fosfato	46
4.5.6. Índice de Estado Trófico	47
4.6. Análises Estatísticas	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1. Altura da Maré	53
5.2. Salinidade	55
5.3. Temperatura	58
5.4. Sistema carbonato	60
5.4.1. Alcalinidade Total	60

5.4.2.	Carbono inorgânico dissolvido	64
5.4.3.	pH	68
5.5.	Oxigênio Dissolvido	69
5.6.	Clorofila <i>a</i>	72
5.7.	Fosfato	76
5.8.	Índice do Estado Trófico.....	79
5.9.	Pressão parcial do CO ₂	81
5.10.	Produtividade primária líquida de uma comunidade	89
5.11.	Vento.....	89
5.12.	Fluxos de CO ₂ através da interface ar-água	93
5.13.	Análise de Componentes Principais.....	99
6.	CONCLUSÕES	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1. INTRODUÇÃO

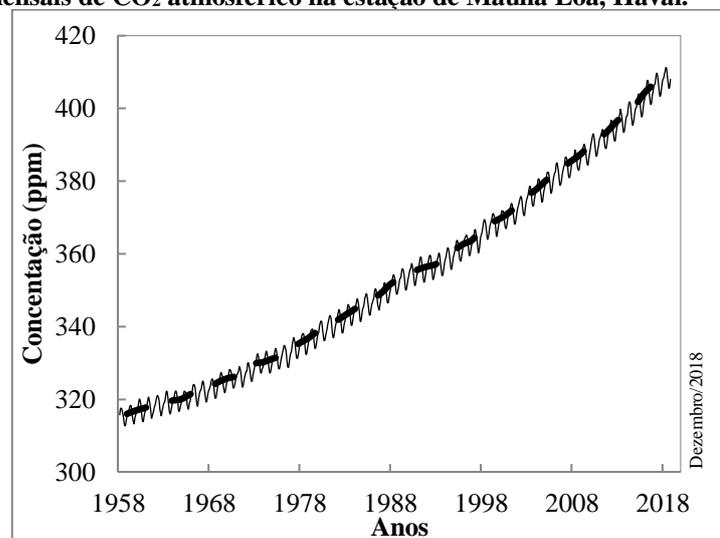
O dióxido de carbono (CO_2) atmosférico representa a fase atmosférica mais importante no ciclo global do carbono, que pode ser visto como uma série de reservatórios de carbono no sistema terrestre, os quais estão conectados por fluxos de trocas de carbono. Podemos dividir esses reservatórios entre aqueles de trocas rápidas e os lentos. Os reservatórios de trocas rápidas consistem no carbono armazenado na atmosfera, no oceano, nos solos e na água doce. Em contraste, os reservatórios de trocas lentas são aqueles em que o carbono está armazenado em rochas e sedimentos, que trocam carbono através de emissões vulcânicas de CO_2 , intemperismo químico, erosão e formação de sedimentos no fundo dos oceanos (CIAIS *et al.*, 2013).

A concentração de CO_2 atmosférico aumentou desde o início da Era Industrial, de 277 partes por milhão (ppm) em 1750 (LE QUÉRÉ *et al.*, 2015), para aproximadamente 320 ppm na década de 1960, sendo sua concentração atual de 408,48 ppm (Figura 1), isso representa um aumento da concentração em quase 50% ao longo dos últimos 268 anos.

A extração e a queima de combustíveis fósseis são apontadas como os principais fatores que resultaram na transferência de quantidades significativas de carbono armazenado nos reservatórios de domínio lento para os de domínio rápido, causando perturbações no ciclo do carbono e nas suas taxas de transferência entre os reservatórios (CIAIS *et al.*, 2013).

A Figura 1 mostra a concentração (em ppm) do dióxido de carbono no ar para a estação de Mauna Loa no Havaí, que possui o mais longo registro de medições diretas de CO_2 atmosférico (linha contínua). A curva tracejada representa os dados corrigidos sazonalmente.

Figura 1 – Médias mensais de CO_2 atmosférico na estação de Mauna Loa, Havaí.



Fonte: Scripps Institution of Oceanography e NOAA. **Elaboração:** a autora.

1.1.Sistema carbonato

Os oceanos absorvem mais dióxido de carbono a partir da atmosfera do que se esperaria devido ao fato de que o CO₂ atmosférico (CO_{2(g)}) reage com a água (HAUCK; VÖLKER, 2015), passando para sua fase aquosa (CO_{2(aq)} – Equação 1), que posteriormente forma ácido carbônico (H₂CO_{3(aq)} – Equação 2), o qual se dissocia liberando íons de hidrogênio, bicarbonato (HCO_{3(aq)}⁻ – Equação 3) e carbonato (CO_{3(aq)}²⁻ – Equação 4). A adição de CO₂ à água oceânica, aumenta as concentrações de CO_{2(aq)}, bicarbonato e hidrogênio, o que causa diminuição do pH (DONEY *et al.*, 2009).



Segundo Millero *et al.* (1993), o sistema carbonato é constituído por quatro parâmetros principais, a saber: pH, pressão parcial do CO₂, alcalinidade total (A_T) e carbono inorgânico dissolvido (CID), que é definido pela soma das espécies inorgânicas de carbono (Equação 5).



Em condições marinhas normais, o bicarbonato é a espécie dominante, seguido pelo carbonato, enquanto o CO₂ dissolvido está presente em pequenas concentrações, de acordo com a proporção CO₂ : HCO₃⁻ : CO₃²⁻ de 0,5 : 86,5 : 13, que é controlada pelo pH. Este pode ser medido em quatro escalas, sendo elas: a escala livre, a escala total, a escala da água do mar e a escala NBS (proposta pelo *National Bureau of Standards*). A escala NBS se baseia em soluções tampão de baixa força iônica, assim não é recomendado medir o pH da água do mar, que possui elevada força iônica, com pHmetros que utilizem essa escala porque a diferença entre as forças iônicas pode causar erros na calibração e na medição do pH da amostra. Para contornar esse problema, pode ser utilizado qualquer das outras escalas já que estas foram desenvolvidas com base em água do mar artificial. No entanto, a escala livre requer uma determinação precisa da constante de estabilidade do HSO₄⁻ na água do mar, o que não é uma questão simples, sendo preferível utilizar a escala total ou da água do mar (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001).

A determinação de pelo menos dois parâmetros é necessária para se obter uma descrição válida de todo o sistema carbonato (HOPPE *et al.*, 2012), esses cálculos são baseados

em constantes de dissociação bem conhecidas do equilíbrio termodinâmico e podem ser executados com uma variedade de pacotes computacionais (ORR; EPITALON; GATTUSO, 2015).

Hoppe *et al.* (2012) sugerem que dados indiretos de pCO₂ publicados não devem ser comparados caso os parâmetros ou as constantes utilizadas em seu cálculo sejam diferentes. Os autores indicam que os parâmetros utilizados no cálculo sejam a alcalinidade total e o pH, uma vez que a pCO₂ calculada com base nos dados de CID foram subestimadas em até 30% em relação as calculadas com A_T. Ademais, os parâmetros de pH e alcalinidade total são normalmente utilizados no cálculo da pCO₂, por possuírem baixo custo associado a sua obtenção (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001) e elevada precisão para o cálculo da pCO₂ (MILLERO *et al.*, 1993).

Entretanto, a obtenção de dados de alcalinidade de forma contínua é dificultada pela logística de análise e detecção, dificultando a mensuração em grande frequência temporal como o requerido para avaliações diurnas. Além disso, a qualidade das medições de pH é geralmente incerta. Abril *et al.* (2015) sugerem que dados de pCO₂ devem ser obtidos preferencialmente a partir de medições diretas, uma vez que são mais estáveis e precisas. Esses autores chegaram a essa conclusão depois de estudarem sistemas de água doce, onde a validade do cálculo da pCO₂ a partir de dados de pH, A_T e temperatura foi mais robusta em águas com pH entre neutro e básico e com A_T excedendo 1000 µmol.L⁻¹.

A alcalinidade é um parâmetro inerentemente associado ao equilíbrio de cargas (BREWER; GOLDMAN, 1976), uma vez que ela pode ser definida para águas salinas como o número de moles de íons de hidrogênio equivalentes ao excesso de aceptores de prótons em 1kg de amostra (DICKSON, 1981). Podemos destacar dois tipos de alcalinidade: a carbonática (A_C – Equação 6), que pode ser definida como as contribuições feitas para a alcalinidade total pelos componentes do sistema carbonático (WHITFIELD; TURNER, 1986), e a alcalinidade total (A_T – Equação 7)¹, que inclui também outras espécies que neutralizam os íons de hidrogênio, como o borato e o fosfato (SMITH; KEY, 1975).

Equação 6

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Equação 7

$$A_T = A_C + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO(OH)}_3^-] + [\text{HS}^-] + [\text{NH}_3] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots$$

Smith e Key (1975) demonstraram que borbulhar a água com CO₂ ou alterar diretamente o CO₂ livre não altera a capacidade da água de neutralizar os íons de hidrogênio

¹ As equações descrevem as espécies iônicas que contribuem para os dois tipos de alcalinidade.

liberados, uma vez que para cada carga negativa adicionada na água na forma de íons de bicarbonato ou carbonato, há um balanço com os íons de hidrogênio adicionados. Não havendo assim alterações na alcalinidade total, o que explica porque Wolf-Gladrow *et al.* (2007) afirmaram que a alcalinidade total não sofre alterações como resultado das trocas de CO₂ com a atmosfera.

A alcalinidade total é particularmente útil devido ao seu comportamento ser considerado conservativo (CAI *et al.*, 2010), uma vez que possui uma relação linear com a salinidade em águas superficiais de três grandes oceanos (MILLERO; LEE; ROCHE, 1998).

Entretanto, a distribuição superficial dessa variável é afetada por diversos fatores em ecossistemas costeiros, que incluem: processos físicos de adição e/ou remoção de água doce através da precipitação e da evaporação (MILLERO; LEE; ROCHE, 1998); entrada de alcalinidade fluvial, principalmente em zonas costeiras de grandes rios (CAI *et al.*, 2010; FRIIS, KÖRTZINGER e WALLACE, 2003); produção e exportação de carbonato de cálcio (FRY *et al.*, 2015); consumo e regeneração de nutrientes pela produção primária ou respiração, respectivamente, como amônio, nitrato (BREWER; GOLDMAN, 1976) e fosfato (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007), ainda que este último possua um efeito menor quando comparado ao efeito da assimilação de nitrato.

A pressão parcial do CO₂ é um dos focos centrais do presente estudo e assim informações sobre essa propriedade serão apresentadas e discutidas ao longo das diferentes sessões do estudo. Um dos principais usos dessa propriedade é para a realização de cálculos que informam se determinado corpo d'água está liberando ou absorvendo CO₂ da atmosfera e a velocidade com que isso acontece (para mais detalhes ver sessão 4.2) através de fluxos. Os fluxos apresentam elevada variabilidade já que dependem de parâmetros como o vento, as correntes, temperatura, salinidade e outros fatores atmosféricos (para mais detalhes ver sessão 4.4). Informações sobre processos que possam afetar a pCO₂ são apresentados abaixo.

1.2. Estuários e o carbono

Ao longo dos anos várias definições de estuários foram propostas. No entanto, a definição mais comumente utilizada é a proposta por Cameron e Pritchard (1963), que define um estuário como um corpo de água costeiro semifechado com ligação livre com o oceano aberto, no interior do qual a água do mar é diluída pela água doce oriunda da drenagem continental. Contudo, Valle-Levinson (2010) destaca que essa definição se aplica de maneira mais eficaz a estuários temperados clássicos, mas é irrelevante para estuários localizados em bacias áridas, uma vez que o agente impulsionador da circulação de longo prazo nos estuários

clássicos é a entrada de água doce, enquanto nos inversos, a perda de água doce por evaporação é o principal agente forçante no desenvolvimento de gradientes longitudinais de densidade. No entanto, a hipersalinidade de um estuário não define por si só uma estrutura inversa de densidade, uma vez que essa também depende da temperatura da água (LARGIER, 2018).

Em uma definição mais recente, Largier (2018) propõe uma nova categoria de estuários, os estuários de baixo fluxo, como sendo aqueles que recebem baixo aporte de água doce, resultando na ausência da circulação estuarina clássica regida pela densidade. Normalmente, esse tipo de sistema se desenvolve quando a evaporação excede a precipitação por um tempo mais longo que o tempo de residência da bacia, geralmente durante a estação seca, culminando num balanço hídrico negativo, como indicado para o que ocorreu durante o período de amostragem do presente trabalho. Durante o período chuvoso, quando o fluxo do rio aumenta, esses sistemas funcionam como bacias clássicas.

As zonas costeiras, áreas que incluem estuários entre outros ecossistemas, representam 7% da área superficial total dos oceanos (CHEN *et al.*, 2013) e são áreas importantes para os ciclos biogeoquímicos porque recebem aportes significativos de nutrientes e matéria orgânica terrestre, trocam grandes quantidades de matéria e energia com o oceano e são biológica e geoquimicamente ativas, além disso, são as áreas mais impactadas dentre os ecossistemas marinhos, uma vez que 37% da população mundial vive em um raio de menos de 100 km do litoral (GATTUSO; FRANKIGNOULLE; WOLLAST, 1998).

As emissões de CO₂ por parte dos estuários são desproporcionais em relação a sua área superficial, uma vez que estes ocupam 0,2% da área total dos oceanos (BAUER *et al.*, 2013) e os seus valores de emissão, anteriormente estimados em aproximadamente 0,25 PgC.ano⁻¹ por Cai (2011), são atualmente considerados como da ordem de 0,10 PgC.ano⁻¹ através de um estudo Chen *et al.* (2013). De acordo com estimativas de Chen e Borges (2009), esses valores são equivalentes a um quarto da absorção de CO₂ nas plataformas continentais (0,36 PgC.ano⁻¹). A taxa de absorção de CO₂ por parte dos oceanos foi estimada como sendo da ordem de $2,0 \pm 1,0$ PgC.ano⁻¹ para o ano de 2000 (TAKAHASHI *et al.*, 2009).

Laruelle *et al.* (2010) discutem que o fluxo global integrado de CO₂ na interface ar-água, quando se consideram estuários e plataformas continentais, é próximo ao neutro. Os autores afirmam ainda haver diferenças latitudinais no padrão de absorção de CO₂ por parte das plataformas continentais e dessa forma afirmam que a caracterização inadequada da variabilidade espacial e temporal (que varia em escalas diárias a interanuais) do CO₂ pode afetar enormemente a avaliação dos fluxos anuais na interface ar-água.

Jiang, Cai e Wang (2008) citam que a maior parte dos estudos sobre o CO₂ estuarino tem se focado em sistemas estuarinos que recebem uma descarga substancial de água doce, sendo os sistemas estuarinos tropicais dominados pela forçante marinha pouco estudados. Assim, os fluxos globais estimados de CO₂ na interface ar-água de estuários podem ser consideravelmente superestimados ao desconsiderar o elevado nível de retenção hídrica causado pelo barramento de rios no mundo e em especial em climas semiáridos.

Estudos realizados sobre a dinâmica do CO₂ em estuários brasileiros ainda são escassos. Trabalhos como os de Noriega, Araujo e Lefèvre (2013) e Cotovicz Jr *et al.* (2016) investigaram a dinâmica do carbono em estuários pressionados pela ação antrópica, enquanto o trabalho de Chielle (2019) trata de um sistema onde não foram detectadas fontes antrópicas.

Noriega, Araujo e Lefèvre (2013) estudaram os estuários dos rios Tejipló, Capibaribe e Beberibe que compõe o sistema estuarino do Recife (SER). Os fluxos integrados para a área total do SER foram da ordem de +30 e +48 mmol.m⁻².d⁻¹ a depender da parametrização de velocidade de transferência do gás (k_{600}) adotada (as parametrizações utilizadas foram as de Raymond e Cole (2001) e a de Borges *et al.* (2004), respectivamente). Os autores consideraram que a heterotrofia, causada devido à eutrofização de origem antropogênica, foi o principal controlador dos fluxos dessa região.

Cotovicz Jr *et al.* (2015) mediram a pCO₂ na Baía de Guanabara (BG) e no Rio São Francisco (RSF), ambas áreas intensamente impactadas, a primeira pela descarga dos esgotos gerados pelos 7 milhões de pessoas que moram ao redor da baía e a segunda, pelo alto nível de barramento do rio. Ambos os ambientes apresentaram valores de pCO₂ acima do equilíbrio atmosférico, sendo fontes de CO₂ para a atmosfera (pCO₂ média de 418 ± 431 ppmv para a BG e de 1469 ± 2948 ppmv para o RSF). Nesse estudo foi ainda realizado um fundeio de 25 horas na Baía de Guanabara, mas não foram observadas variações diurnas ou relacionadas com a maré de forma clara.

Chielle (2019) observou um fluxo médio de 179,13 ± 210,37 mmol.m⁻².d⁻¹ no delta do rio Parnaíba. Apesar do delta ter sido considerado eutrófico, os dados do estudo não sugerem impacto de origem antrópica. A autora conclui que os principais fatores controladores das variações da fugacidade do CO₂ foram a respiração da matéria orgânica e a produtividade primária do sistema.

É importante notar que os três trabalhos mencionados acima foram realizados em áreas com elevadas precipitações acumuladas médias, o que não é o caso da área de estudo do presente estudo (mais detalhes na seção 3.2). Noriega, Araujo e Lefèvre (2013) mencionam valores de precipitação acumulada acima de 1400 mm para o sistema estuarino do Recife. Na

Baía de Guanabara as precipitações acumuladas anuais variam entre 1220 e 1800 mm.ano⁻¹, um valor semelhante ao relatado para o Rio São Francisco 1250 e 1500 mm. Para o rio Parnaíba não foram mencionados valores de precipitação anual, apesar disso, as precipitações acumuladas dos meses de amostragem foram de 178,70 mm e 169,20 mm, respectivamente em Abril/2017 e em Março/2018.

O presente trabalho visa contribuir para a diminuição das incertezas nos fluxos estuarinos de CO₂ na interface ar-água, através da geração de dados de pressão parcial do CO₂ (pCO₂) em tempo real em um estuário controlado pela maré que fica localizado em uma região semiárida do Brasil. Abaixo são apresentados alguns dos fatores que podem causar alterações na dinâmica do CO₂ em estuários.

1.2.1. Ciclo diuturno e metabolismo dos estuários

O ciclo diuturno é um dos sinais mais proeminentes no espectro da variabilidade climática da Terra. Para propriedades que podem ser controladas por fatores biológicos, como a pCO₂ em água, o ciclo diuturno da fotossíntese e da respiração pode ser bastante importante (LEINWEBER *et al.*, 2009).

As grandes variações da pCO₂ na água das regiões costeiras representam um sério desafio para qualquer tentativa de quantificar as trocas na interface ar-água dessas regiões. Essa dificuldade vem do fato de que medições diurnas não são a norma padrão, e o uso de dados interpolados pode subestimar a variabilidade, o que pode levar a estimativas de fluxo tendenciosas (LEINWEBER *et al.*, 2009). Além disso, em ambientes costeiros como os estuários as reações que envolvem o CO₂ são mais complexas quando comparadas ao oceano, uma vez que essas áreas apresentam maiores gradientes físico-químicos (COTOVICZ JR, 2016).

Apesar de variações locais da pCO₂ com o tempo terem pequeno impacto sobre a taxa de aumento da concentração do CO₂ atmosférico em uma escala de tempo curta, isso proporciona informações importantes sobre a dinâmica do ciclo do carbono além de dar *feedbacks* sobre processos climáticos de longo prazo (RHEIN *et al.*, 2013).

Borges e Abril (2011) apontaram que os principais fatores que controlam os fluxos estuarinos de CO₂ são a trofia desses ecossistemas (heterotrofia – leva a um acúmulo de CO₂ na camada superficial da água; autrofia – leva a remoção do CO₂ nessa camada) e o aporte de águas fluviais ricas em CO₂. Os autores indicaram ainda que a maior parte dos estuários avaliados no estudo era heterotrófico. No entanto, a generalização desses dados é controversa, uma vez que as resoluções espaciais e temporais aplicadas nesse tipo de estudo são restritas,

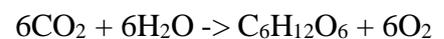
com a maior parte dos dados de fluxos estuarinos de CO₂ sendo avaliados em áreas localizadas nas costas da Europa, Ásia, Índia e leste da América do Norte (LARUELLE *et al.*, 2010).

A produtividade primária líquida de um ecossistema (*Net Ecosystem Production – NEP*) pode ser definida como a diferença entre a produtividade primária bruta (*Gross Primary Production – GPP*) e a respiração da comunidade (*Community Respiration – CR*) que habita esse ecossistema. A avaliação da NEP requer que sejam determinadas as taxas de respiração de ambas as comunidades planctônicas e bênticas. Assim, se torna mais útil definir a produtividade primária líquida de uma comunidade (*Net Community Productivity – NCP*), sendo ela a diferença entre a GPP e a CR de uma comunidade específica. Uma comunidade autotrófica se caracteriza por apresentar um NCP positivo ($GPP > CR$), havendo exportação ou armazenamento de carbono orgânico. Uma comunidade heterotrófica se caracteriza por valores negativos de NCP ($GPP < CR$), e o metabolismo do sistema é apoiado pelas entradas externas de matéria orgânica (BORGES; ABRIL, 2011).

A NCP é um termo crítico no ciclo de carbono global, pois representa o carbono inorgânico dissolvido (CID) que pode eventualmente ser fixado através da produção de carbono orgânico, sendo exportado através da bomba biológica e, portanto, é um sumidouro biológico líquido para CO₂ (GUO *et al.*, 2009; NICHOLSON *et al.*, 2015).

Estudos sugerem que a variabilidade diuturna nas concentrações de CO₂ em estuários é relacionada a fatores biológicos, relacionados ao ciclo de produção primária e respiração (Equação 8), além disso, a calcificação e a dissolução do carbonato de cálcio (Equação 9) também podem exercer algum controle sobre as trocas gasosas (ZHANG *et al.*, 2013; YATES *et al.*, 2007).

Equação 8



Equação 9



Em um estudo pretérito sobre a variação langrageana dos fluxos de CO₂ no estuário do Rio Jaguaribe observou-se que houve uma correlação negativa entre os dados diretos da pCO₂ e a salinidade, tendo sido considerada que essa variável foi o principal fator controlador da variabilidade da pCO₂ para uma amostragem realizada em Julho/2015 (SILVA, 2016). Nessa amostragem, os valores de pCO₂ foram mais elevados na parte mais interna do estuário (menor salinidade) e foram diminuindo em direção a foz (maior salinidade). Os menores fluxos foram observados junto à foz. Foi ainda observado que com o passar do dia, a intensidade dos fluxos diretos de CO₂ na interface ar-água diminuiu, o que pode indicar a existência de variação diuturna nesse estuário.

Em estudo na plataforma continental adjacente à costa nordeste brasileira, desde o litoral do Rio Grande do Norte ao Maranhão, Carvalho *et al.*, (2017) observaram salinidades elevadas próximas à foz do Rio Jaguaribe, segundo os autores, isso é devido às altas taxas de evaporação em relação à precipitação e também devido às barragens do rio. Os valores de $f\text{CO}_2$ obtidos próximos à foz do Jaguaribe foram os mais baixos observados pelos autores.

Esses autores observaram que a parte leste da plataforma, onde se encontra a foz do rio Jaguaribe, agiu de forma muito similar ao oceano aberto, tendo a dinâmica da fugacidade do CO_2 sido dominada por parâmetros físicos, especialmente a salinidade. Na porção mais oeste da plataforma, outros parâmetros tornaram o comportamento da $f\text{CO}_2$ mais complexo, como a temperatura e a salinidade da superfície do mar, velocidade do vento e as concentrações de nutrientes e clorofila *a*.

1.2.2. Maré, características físicas e eutrofização.

Vários estudos (DAVID *et al.*, 2018; JIANG; CAI; WANG, 2008), tem demonstrado haver variações na pCO_2 de acordo com o estágio da maré (vazante ou enchente), com valores mais elevados de pCO_2 sendo observados durante a maré vazante. Foi sugerido pelos autores que os ciclos de maré podem adicionar CO_2 no sistema através de entradas laterais ou de águas subterrâneas, o que promove o aumento da pCO_2 na coluna d'água e altera o equilíbrio do sistema carbonato.

As características físicas dos estuários, em particular a ocorrência de estratificação vertical e longitudinal, o tempo de residência da água e o aporte de água doce, também podem influenciar os fluxos de CO_2 entre o ar e a água (BORGES; ABRIL, 2011). Dai *et al.* (2009) destacam ainda que devido as condições hidrológicas complexas desses ecossistemas, a pCO_2 aquática dos mesmos pode ser significativamente modulada por diferentes massas de água. Normalmente as correntes oceânicas e as marés são as principais forças que promovem a mistura de massas de água diferentes nos estuários do semiárido.

A eutrofização de origem antrópica de estuários, provocada pelo rápido aumento das concentrações de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo nesses corpos d'água, estimula a produtividade primária (WALLACE *et al.*, 2014) e potencial consumo de CO_2 devido ao aumento da atividade fotossintética. No entanto, a matéria orgânica produzida em excesso é posteriormente decomposta, consumindo oxigênio dissolvido e produzindo CO_2 , o que pode levar a formação de zonas hipóxicas e acidificadas no fundo da coluna d'água (SHEN *et al.*, 2019).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Este trabalho tem como objetivo principal determinar a variabilidade da pressão parcial do CO₂ e das variáveis físico-químicas que podem alterar a dinâmica do estuário do Rio Jaguaribe e sua capacidade de atuar como fonte ou sumidouro de CO₂ atmosférico em um ponto fixo durante ciclos diuturnos da estação seca de anos diferentes, quantificando os fluxos na interface água-atmosfera.

2.2. Específicos

- Medir a pCO₂ de forma direta e calcular os fluxos de CO₂;
- Calcular parâmetros do sistema carbonato, pH e carbono inorgânico dissolvido (CID), a partir de dados de pCO₂ e alcalinidade total;
- Calcular fluxos discretos e contínuos a partir de diferentes parametrizações do vento que influenciam na velocidade das trocas gasosas;
- Realizar medições de parâmetros hidroquímicos que ajudarão a explicar o sistema, sendo eles: salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido (OD) e alcalinidade total;
- Determinar o estado trófico, a partir de dados de clorofila *a* e fósforo, das águas estuarinas e investigar a importância do mesmo para a emissão ou absorção de CO₂ para ou a partir da atmosfera;

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. Caracterização da bacia hidrográfica do Jaguaribe

De acordo com o recorte geográfico da Divisão Hidrográfica Nacional (DHN), estabelecida pela Resolução CNRH n.º 32, de 15 de outubro de 2003 (BRASIL, 2003), 97% do território do Estado do Ceará estão contidos na Região Hidrográfica (RH)² Atlântico Nordeste Oriental, que também é composta pelos Estados de Alagoas, Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte. Tal região possui uma área de cerca de 286.800 km² abrangendo cerca de 3,4% do território nacional e conta com aproximadamente 24,1 milhões de habitantes (BRASIL, 2015).

Além disso, a região apresenta as condições mais críticas de demanda e disponibilidade de água no Brasil, o que é agravado em algumas localidades devido a elevada densidade populacional (BRASIL, 2006). Historicamente, a açudagem é a principal solução adotada para lidar com o problema da seca nessa RH, sendo a regularização da vazão o principal mecanismo utilizado para atender as demandas hídricas. O estado do Ceará possui o maior número de reservatórios de regularização do país (BRASIL, 2015), com um total de 247 açudes públicos construídos (CEARÁ, 2017a).

Esta região hidrográfica é constituída de seis Bacias e 23 Sub-bacias (BRASIL, 2006), dentre estas se destaca a bacia hidrográfica (BH)³ do Jaguaribe, que possui uma área de drenagem de 74.327,89 km² (CEARÁ, 2009a, 2009b, 2009c, 2009d, 2009e), o que representa cerca de 50% do Estado do Ceará, cujo principal rio, o rio Jaguaribe, se estende por cerca de 610 km (CAVALCANTE; CUNHA, 2012).

A bacia do rio Jaguaribe é dividida em cinco sub-bacias: a sub-bacia do Salgado, a sub-bacia do Banabuiú, e as sub-bacias do Alto, Médio e Baixo Jaguaribe (ANDRADE *et al.*, 2014). A Figura 2 apresenta a área das sub-bacias (em porcentagem) em relação à área total da bacia hidrográfica. Nota-se que a sub-bacia do Baixo Jaguaribe, onde se localiza a área de estudo, é a de menor área de drenagem (9% da área total da BH do Jaguaribe), 7.021 km², o que equivale a 4% da área do território cearense (CEARÁ, 2009a).

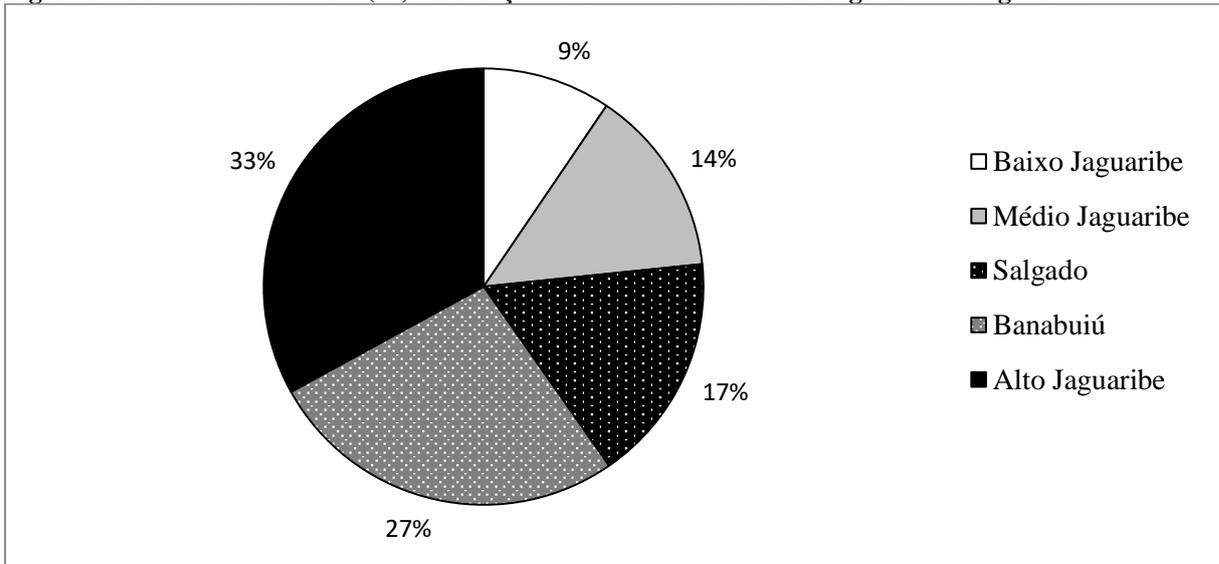
² Marcuzzo (2017) define:

Região Hidrográfica (RH): espaço territorial compreendido por uma ou mais bacias ou sub-bacia hidrográficas com características naturais, sociais e econômicas homogêneas ou similares, com vistas a orientar o gerenciamento dos recursos hídricos.

³ O mesmo autor define ainda:

Bacia Hidrográfica (BH): área que possui uma única confluência das águas sob seu domínio e separada topologicamente por divisores de águas

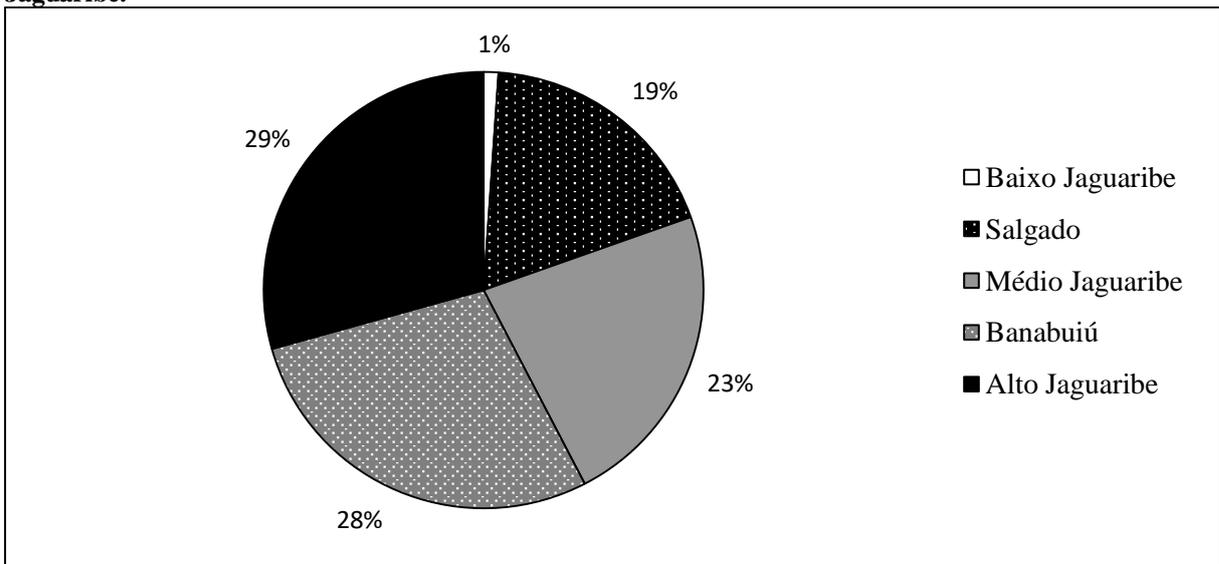
Figura 2 – Área das sub-bacias (%) em relação à área total da bacia hidrográfica do Jaguaribe.



Fonte: COGERH, 2018. **Elaboração:** a autora

A BH do Jaguaribe se caracteriza pelo alto nível de açudagem, com um total de 92 açudes públicos (CEARÁ, 2017a), que visam aumentar a disponibilidade de água para a região (LACERDA *et al.*, 2012), uma vez que esta é formada principalmente por rochas do embasamento cristalino, que possuem baixo potencial hídrico e baixa perspectiva de reserva de águas subterrâneas (SOUSA; SILVA, 2013). A Figura 3 apresenta a quantidade de açudes (em porcentagem) para cada uma das sub-bacias desta BH.

Figura 3 – Quantidade de açudes (%) em relação ao total de açudes localizados na bacia hidrográfica do Jaguaribe.



Fonte: SRH, 2018. **Elaboração:** a autora

Dentre os açudes mais importantes da BH do Jaguaribe destacam-se o Castanhão, o Orós, o Cedro e o Banabuiú, que são responsáveis por mais de 70% do total de água represada no Estado (MORAIS *et al.*, 2008). A Tabela 1 abaixo apresenta os cinco maiores açudes

públicos da bacia e os classifica quanto à sua localização, capacidade de armazenamento (m³) e ano de conclusão da construção dos mesmos.

Além disso, também são apresentadas nessa tabela as porcentagens do volume de água armazenada nesses açudes para os meses de Outubro de 2017 e Setembro de 2018, quando as amostragens foram realizadas. Percebe-se assim que esses açudes apresentaram baixo rendimento (variando entre 0,61% e 7,83%) durante a primeira amostragem em função das peculiaridades do clima regional e das altas taxas de evaporação, como descrito anteriormente por Marins *et al.* (2003). Já durante o período da segunda campanha, havia maior volume de água armazenado nesses reservatórios, especialmente quando se observa que o açude Santo Antônio de Russas, o mais próximo da área de estudo estando distante apenas 90km, atingiu quase metade do seu volume total de armazenamento.

Tabela 1 – Principais açudes da Bacia Hidrográfica do Jaguaribe, classificados quanto à sua capacidade e identificados quanto à sua localização.

Açude	Localização	Capacidade (m ³)	Volume (%)		Conclusão da construção
			Out/17	Set/18	
Castanhão	Médio Jaguaribe	6.700.000.000	3,81	6,42	2003
Orós	Alto Jaguaribe	1.940.000.000	7,83	7,82	1961
Banabuiú	Banabuiú	1.601.000.000	0,61	6,40	1966
Cedro	Banabuiú	125.694.000	1,46	1,39	1906
Atalho	Salgado	108.250.000	7,35	19,11	1991
Santo Antônio de Russas	Baixo Jaguaribe	24.000.000	0,95	48,99	N.E.

Fonte: SRH, 2018; FUNCEME, 2019. **Elaboração:** a autora. **Notas:** N.E. – não especificado.

Dentre os impactos negativos de reservatórios destacam-se a diminuição dos fluxos à jusante dos reservatórios, podendo transformar essas áreas em ecossistemas terrestres com consequências negativas para a biota local (KINGSFORD, 2000), além do favorecimento da intrusão salina em estuários, redução da quantidade de sedimento transportado pelo rio e mudanças hidrológicas nos padrões de vazão sazonal (IBÁÑEZ; PRAT; CANICIO, 1996). A açudagem pode ainda causar mudanças no tempo de residência, temperatura e estratificação da coluna d'água, além de poder causar erosão costeira e afetar os ciclos biogeoquímicos do carbono e dos nutrientes em ecossistemas à jusante do reservatório, como estuários (FRIEDL; WÜEST, 2002).

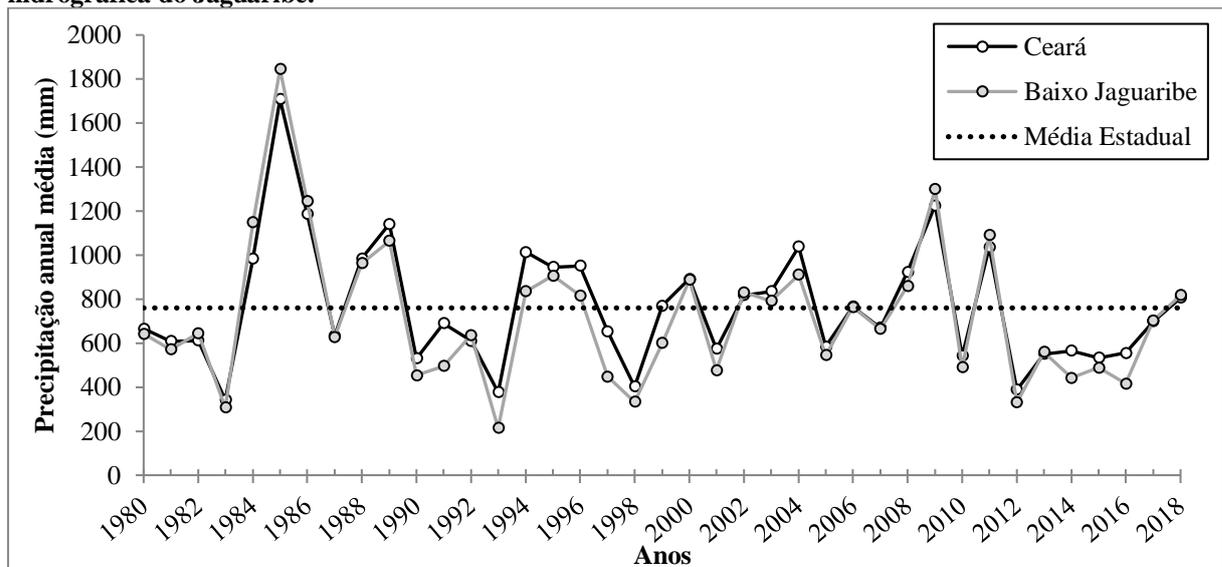
3.2. Clima

A sub-bacia hidrográfica do Baixo Jaguaribe drena 13 municípios: Alto Santo, Aracati, Fortim, Ibicuitinga, Icapuí, Itaiçaba, Jaguaruana, Limoeiro do Norte, Morada Nova, Palhano, Quixeré, Russas e Tabuleiro do Norte (CEARÁ, 2009a). Esses municípios encontram-

se na região semiárida de acordo com a Resolução 115 de 23/11/2017 (BRASIL, 2017), apresentando variabilidade espaço-temporal das chuvas, altas temperaturas e elevada deficiência hídrica (CEARÁ, 2017b).

Uma característica comum da região semiárida é a ocorrência de secas periódicas. Através da Figura 4 podemos perceber que o Estado do Ceará, bem como a região da sub-bacia do Baixo Jaguaribe, enfrentou seis anos (2012-2017) consecutivos de seca, uma vez que seus valores estão abaixo da linha pontilhada, que representa a média histórica da precipitação pluviométrica observada, tendo o ano de 2018 sido ligeiramente acima da mesma. Ademais, dos 38 anos utilizados para a elaboração deste gráfico, 21 tiveram valores de precipitação anual menores que a média histórica, demonstrando assim que estas são áreas que passam por longos períodos de estiagem. A precipitação acumulada anual para os anos de 2017 e 2018 foi respectivamente de 703,3 e 818,3 mm.

Figura 4 – Precipitação pluviométrica anual observada média (mm) do estado do Ceará e da região hidrográfica do Jaguaribe.

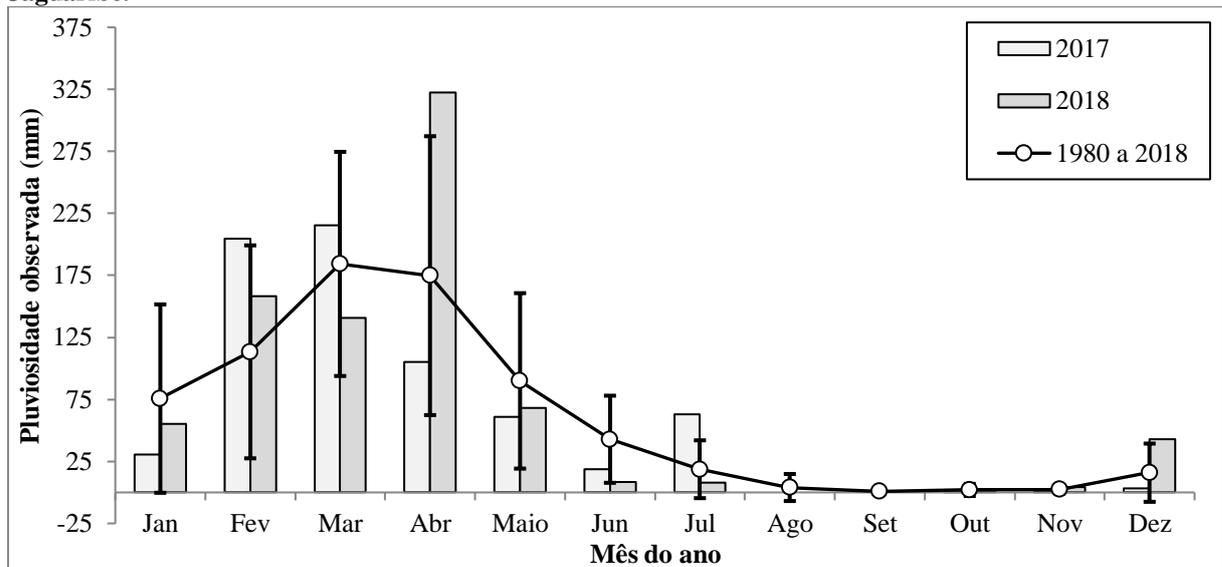


Fonte: FUNCEME, 2018. **Elaboração:** a autora

Os municípios mais vulneráveis as adversidades da seca no Estado do Ceará são classificados através do Índice Municipal de Alerta (IMA), levando em consideração questões climáticas, agrícolas e de assistência social. Seis dos municípios do Baixo Jaguaribe (Aracati, Fortim, Icapuí, Itaiçaba, Quixeré e Russas) foram classificados como possuindo vulnerabilidade média-baixa; cinco (Ibicuitinga, Jaguaruana, Limoeiro do Norte, Palhano e Tabuleiro do Norte) tiveram vulnerabilidade média-alta; e dois (Alto Santo e Morada Nova) alta vulnerabilidade para o ano de 2017 (CEARÁ, 2017b).

A região apresenta dois períodos distintos quanto à pluviosidade, um longo e seco (junho a dezembro) e um curto e chuvoso (janeiro a maio). A Figura 5 ilustra as médias mensais de precipitação observada ao longo dos últimos 38 anos bem como seu desvio padrão associado, o que torna evidente a variabilidade no volume das chuvas mensais desta região; além de dar destaque para as médias mensais dos anos de 2017 e 2018, quando as coletas de dados foram realizadas, predominantemente abaixo da média histórica.

Figura 5 – Climatologia das chuvas observadas (mm) dos últimos 38 anos na região hidrográfica do Baixo Jaguaribe.



Fonte: FUNCEME, 2018. **Elaboração:** a autora

A Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) é o principal sistema atmosférico responsável pelo desencadeamento de chuvas sobre o Estado do Ceará (XAVIER *et al.*, 2003), sendo a sua proximidade e permanência os principais fatores de geração de precipitação sobre o setor norte do Nordeste brasileiro (NEB), o que é facilmente observável quando se considera que o pico de precipitação sobre o NEB ocorre na mesma época em que a ZCIT atinge suas posições mais ao sul da linha do Equador. Além disso, o maior tempo de permanência da ZCIT em torno de suas posições mais ao sul determina a duração da estação chuvosa (UVO, 1989).

O Dipolo do Atlântico Tropical pode afetar a posição e a intensidade da ZCIT, quando o dipolo é positivo, ou seja, quando ocorrem anomalias positivas da temperatura da superfície do mar na bacia Norte do Atlântico Tropical e negativas na bacia Sul, ocorre o deslocamento da ZCIT para regiões mais ao norte da linha do Equador, o que ocasiona secas no NEB (MOURA; SHUKLA, 1982). Ademais, a combinação do El Niño e do dipolo positivo resulta em secas mais severas na região (NÓBREGA; SANTIAGO; SOARES, 2016). Outro fator que atua sobre a ZCIT são os ventos alísios, que apresentam velocidades médias de 3–4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ durante o primeiro semestre do ano, e podem chegar a 5–6 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ durante o segundo

semestre do ano. Tais ventos podem empurrar a ZCIT para mais perto do NEB durante o período chuvoso (DIAS; CASTRO; LACERDA, 2013).

3.3. Hidrodinâmica do estuário do Rio Jaguaribe

O estuário do rio Jaguaribe é um estuário tropical que se localiza no litoral leste do Estado do Ceará, distante aproximadamente 125 km da capital do Estado. O estuário possui uma área total de aproximadamente 1.350 km² (DIAS; MARINS; MAIA, 2009), desaguando no oceano Atlântico Equatorial.

A vazão média da água doce para o oceano Atlântico dessa bacia variava entre 0 e 7.000 m³.s⁻¹ antes da construção do primeiro grande açude, o açude do Cedro em 1906 (CAMPOS *et al.*, 2000). Segundo Dias, Marins e Maia (2009) entre as décadas de 1960 e 1980, os valores de vazão decaíram para 80 m³.s⁻¹. Vale ainda destacar que os açudes do Orós e de Banabuiú foram construídos na década de 1960 (Tabela 1). Ainda segundo esses autores, na década de 1990 (década responsável por 30% da construção dos açudes da BH do Jaguaribe – (SHR, 2018)), esse valor caiu para 60 m³.s⁻¹. Dessa forma, o intenso represamento da BH do Jaguaribe resultou na normalização e diminuição da descarga hídrica média do Jaguaribe, que é estimada atualmente entre 20 a 60 m³.s⁻¹ (MORAIS *et al.*, 2008).

Segundo Dias (2007) essa diminuição do aporte de água doce devido aos barramentos e ao padrão de circulação do estuário, que é fortemente controlado pelo regime de marés, provocou o surgimento de novas áreas de sedimentação, causando assoreamento em alguns trechos do estuário devido ao aporte de sedimentos das dunas. Godoy (2011) investigou mais a fundo a mudança nos processos de sedimentação no estuário do rio Jaguaribe e chegou à conclusão de que houve aumento da área das ilhas dentro do estuário, tendo isto sido provocado pelas mudanças nos usos do solo dentro da BH e que acabam por alterar o equilíbrio sedimentar do estuário. O autor ainda indicou que tais ilhas são colonizadas por manguezal, aumentando a área destes e impossibilitando a remoção dos sedimentos depositados.

O estuário do rio Jaguaribe exhibe um regime de meso-marés do tipo semi-diurna com amplitude de 2,8 m (DIAS; MARINS; MAIA, 2009), sendo considerado bem misturado, não havendo estratificação térmica e/ou salina que sejam significativas (MARINS *et al.*, 2003). Ainda segundo os autores, quando se leva em consideração a pequena entrada de água doce no estuário devido aos barramentos, nota-se um favorecimento da intrusão salina nas águas interiores do rio. Essa intrusão pode se estender até 34 km para o interior do estuário durante o período seco, sendo barrada pela presença do canal do Trabalhador em Itaiçaba, que exporta água para as bacias metropolitanas (CEARÁ, 2009f).

Dias, Marins e Maia (2009) relataram que o efeito da maré mostrou ser dominante no canal estuarino do rio Jaguaribe durante a estação seca, quando os fluxos de água de maré enchente são mais elevados que os de maré vazante, o que o classifica como um estuário negativo durante o período seco.

Dias (2007) caracterizou o tempo de residência (TR) no período chuvoso como sendo de 12 horas, enquanto no período seco, o TR foi de 3 horas. Assim, o autor diagnosticou que durante o período seco o domínio das águas marinhas sob o estuário faz com que a massa d'água entre e saia do sistema estuarino com maior facilidade, justificando assim um tempo de residência menor no período seco e o seu comportamento inverso no período chuvoso.

Dias, Marins e Maia (2005) compararam a curva de maré obtida a partir de dados da tábua de maré disponibilizados pela Divisão de Hidrografia e Navegação do Brasil do porto mais próximo ao estuário do Rio Jaguaribe, o porto de Areia Branca-Termisa (RN) com dados de altura de nível maré medida durante marés do tipo sizígia. Os autores observaram um atraso médio de duas horas entre os picos de maré alta ideal e medida, e de três horas entre os picos de maré baixa ideal e medida para o interior do estuário.

3.4. Aspectos Socioeconômicos

A Tabela 2 apresenta os dados das cidades mais próximas ao estuário do rio Jaguaribe relativos à estimativa da população residente bem como da densidade demográfica (em habitantes/km²) para o ano de 2017, os percentuais de domicílios com abastecimento de água e com instalações sanitárias ligadas à rede de esgotamento nas zonas urbanas (ZU), além de apresentar os resultados da posição de cada cidade no ranking de classificação do Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) para os anos de 2000 e 2010 em relação a todos os municípios do Estado do Ceará (CEARÁ, 2017c).

Tabela 2 – Indicadores demográficos, de infraestrutura e de qualidade de vida para os municípios próximos ao estuário do rio Jaguaribe.

Municípios	Estimativa da população residente 2017	Densidade demográfica estimada (hab./km ²) 2017	Taxa de cobertura (%)		IDH	
			Abastecimento de água (ZU) 2016	Esgotamento sanitário (ZU) 2016	Ranking	
					2000	2010
Aracati	73.629	59,96	98,6	43,4	25	20
Fortim	16.272	58,37	92,6	N.E.	88	61
Itaíçaba	7.738	36,29	89,1	N.E.	68	19

Fonte: IPECE (anuário estatístico 2017). **Elaboração:** a autora. **Nota:** N.E. – não especificado.

Nota-se que as densidades demográficas das cidades de Aracati, Fortim e Itaíçaba são cerca de 1,5 a 3 vezes maiores que a média brasileira, que é de 22,4 hab./km² (BRASIL,

2015). Os dados obtidos através do portal do Anuário Estatístico do Ceará (IPECE, 2017) mostram um percentual de domicílios com abastecimento de água superior a 80% na zona urbana dos municípios. Os dados de esgotamento sanitários demonstram uma situação de precariedade, tal falta de dados pode indicar um descarte inadequado de efluentes, além do que, não há dados disponíveis para a zona rural.

De acordo com Paula Filho (2004, p. 35-36 *apud* Abreu *et al.*, 2003), a deficiência ou inexistência de tratamento dos efluentes urbanos representam a maior fonte de fósforo para o estuário do rio Jaguaribe. Uma vez que a contribuição de fontes litogênicas de fósforo é pouco significativa para o conteúdo total de fósforo neste ambiente estuarino, já que não são encontrados depósitos de minerais fosfáticos na região (ESCHRIQUE, 2007, p. 36 *apud* Morais *et al.*, 2002).

Em 2000 as três cidades estavam em posições inferiores no ranking do IDH para essas três cidades quanto se comparando aos 184 municípios cearenses. Este índice leva em conta o PIB per capita, a longevidade e a educação. Para as três cidades, esta melhora na situação da população do município se deveu principalmente a melhorias na renda e na longevidade da população (CEARÁ, 2017c).

O último censo demográfico realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2010 indicou haver uma população total de 91.292 habitantes para os municípios de Fortim, Aracati e Itaiçaba (BRASIL, 2010). Segundo os dados apresentados na Tabela 3 (IPECE, 2017), a estimativa da população residente total nesses municípios para o ano de 2017 foi de 97.639 habitantes, o que representa um incremento de 6,95%.

Segundo dados da prefeitura de Aracati, a economia desta cidade conta como sua base a agricultura e a carcinicultura, além do turismo e de atividades industriais variadas. A Tabela 3 apresenta os valores de produção (em R\$ mil) agrícola permanente e temporária e da carcinicultura (que engloba a produção de camarão e suas larvas e pós-larvas), assim como o número de indústrias ativas para o ano de 2016 nas cidades de Aracati, Fortim e Itaiçaba. Além disso, pode-se observar quanto em porcentagem se refere em relação ao produzido total no Estado do Ceará para o mesmo ano.

Tabela 3 – Dados econômicos da região do estuário do rio Jaguaribe para o ano de 2006, com valor da produção agrícola e da indústria da carcinicultura (em R\$ mil) e número de indústrias ativas. Destacados estão as porcentagens (%) a que essas produções se referem em relação ao total do Estado do Ceará.

Município	Agricultura	%	Carcinicultura	%	Indústrias ativas	%
Aracati	44.127	2,26	112.493	31,93	367	0,83
Fortim	3.955	0,20	18.883	4,53	48	0,11
Itaiçaba	1.490	0,08	3.140	0,75	23	0,05

Fonte: IPECE, 2017. Elaboração: a autora

O Estado do Ceará ocupou o primeiro lugar em produtividade da carcinicultura no Brasil, apresentando 129 projetos de empreendimentos de carcinicultura na Bacia do Baixo Jaguaribe para o ano de 2005. Os municípios de Aracati (77 projetos), Fortim (24 projetos) e Itaiçaba (15 projetos) possuíam, respectivamente 31,4%, 9,8% e 6,2% do total de empreendimentos de carcinicultura do Estado (BRASIL, 2005a). Em 2011, a carcinicultura possuía uma área de viveiros de 3.490 hectares no Estado do Ceará que produziram o equivalente a 45,9% da produção total nacional. Em 2016, a área de viveiros aumentou para 10.407 hectares (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO – ABCC, 2017).

Os danos ambientais mais comuns a essa atividade econômica são o desmatamento de áreas de mangue, instalação de fazendas de carcinicultura em áreas de preservação permanente, aterramento de mangues, assoreamento dos corpos hídricos, conflitos pelo excesso de água utilizada, o que contribui para a escassez hídrica (o consumo diário é, em média, de 262m³/ha), além do despejo de efluentes, que por serem ricos em fertilizantes fosfatados pode ocasionar florações de cianobactérias tóxicas (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2006).

Em estudo realizado em fazendas de carcinicultura na Nova Caledônia (Oceania), foi observado que durante o período de produção ativa (que inclui da larvicultura à despescagem), as fazendas foram fontes de CO₂ para a atmosfera com emissões da ordem de 11,1 ± 5,26 mmol.m⁻².d⁻¹ (AIMÉ *et al.*, 2018). Outro estudo que explora formas de diminuir as emissões de CO₂ a partir da carcinicultura, mostra que ao se fazer a calagem dos viveiros ocorre um decréscimo na turbidez, aumento nas concentrações de clorofila e na produtividade primária líquida, provocando a diminuição das emissões de CO₂ dessa atividade produtiva. No entanto, esses resultados ocorrem apenas durante o tratamento, os viveiros voltam a ser uma fonte de CO₂ para a atmosfera quando o processo de calagem acaba (CHANDA *et al.*, 2019).

Figueirêdo *et al.* (2006) estimam que o rio Jaguaribe receba 44% dos efluentes de engorda do camarão sem que estes tenham passado por algum tratamento prévio, o que contribui para o aumento da concentração de nutrientes na coluna d'água, favorecendo o processo de eutrofização. No entanto, os autores destacam que a descarga realizada durante a

despesca do camarão é ainda mais danosa, uma vez que os altos valores de fósforo (4,4 kg/ha.ano) associados à elevada vazão de descarga, que acontece dentro de um curto espaço de tempo, representam uma alta carga de poluição, sendo a principal causa do assoreamento do leito e da eutrofização das águas, especialmente durante o período seco, quando a vazão do rio Jaguaribe é reduzida.

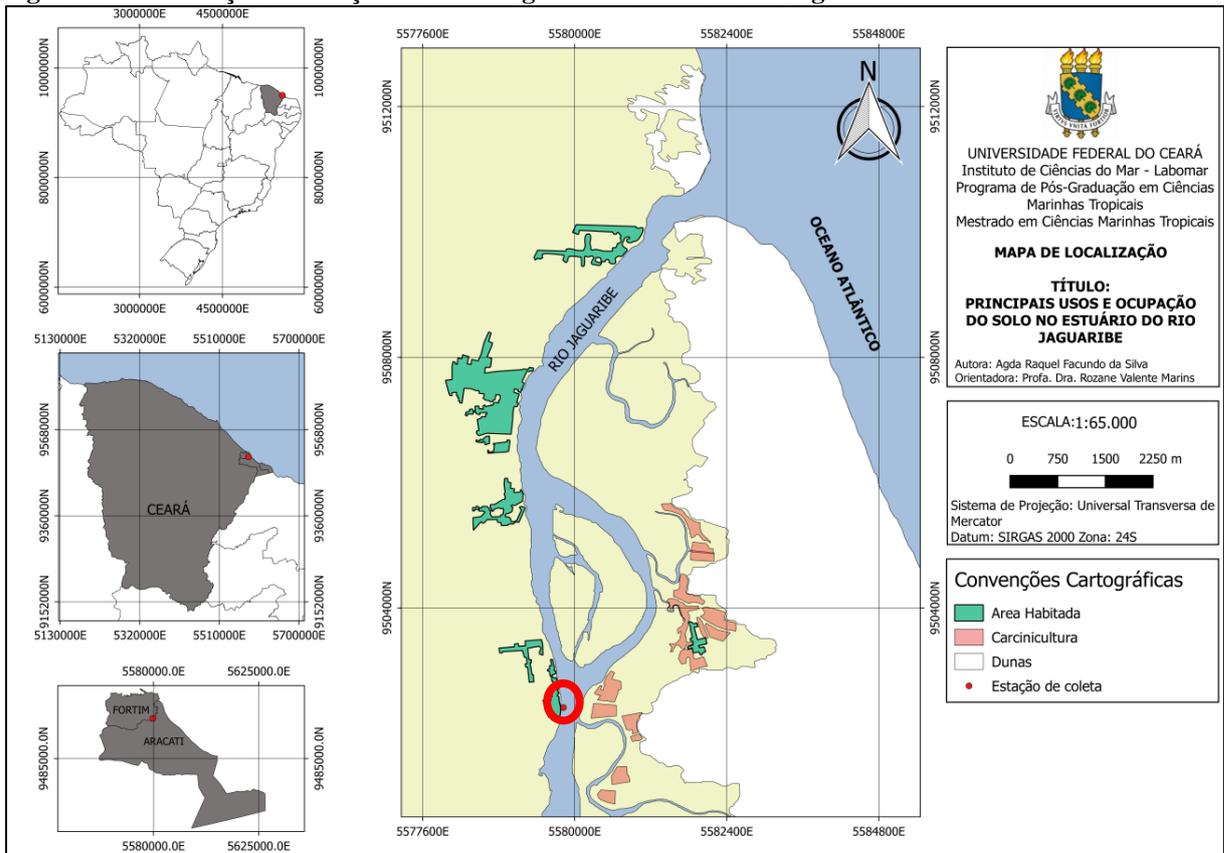
4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Amostragem

No presente estudo, foram realizadas duas campanhas eulerianas de coleta de dados em campo, tendo a primeira ocorrido durante 33 horas no mês de Outubro/2017⁴ e a segunda, por 44 horas em Setembro/2018⁵. Ambas as campanhas foram realizadas durante marés de sizígia na estação seca. A precipitação média mensal observada nessa região hidrográfica foi nula para os meses de coleta, sendo inferior à média histórica (Figura 5).

O local de amostragem (Figura 6) foi escolhido por estar localizado em uma região de intenso gradiente físico-químico (DIAS; MARINS; MAIA, 2005), que pode influenciar a geoquímica do carbono. O tempo de residência das águas estuarinas e o percentual de água doce mostram correlação positiva com o teor de carbono orgânico dissolvido e a zona de mistura do estuário Jaguaribe tem se mostrado retentora de carbono orgânico dissolvido no período de seca (CAVALCANTE, 2015).

Figura 6 – Localização da estação de amostragem no estuário do rio Jaguaribe.



Elaboração: a autora

⁴ Em Outubro/2017 a amostragem começou às 05:30 do dia 05/10/17 e terminou às 13:30 do dia 06/10/17.

⁵ Em Setembro/2018 a amostragem começou às 11:30 do dia 12/09/18 e terminou às 06:30 do dia 14/09/18.

A $p\text{CO}_2$ foi medida de forma direta e contínua, concomitante à essa medição foram registrados dados contínuos de temperatura e salinidade de água subsuperficial do estuário, utilizando um termosalinômetro SBE 21 (SeaBird), além de terem sido gerados dados de velocidade e direção de vento. A salinidade e temperatura também foram medidas, de hora em hora, utilizando-se uma sonda multiparamétrica portátil YSI 5908, previamente calibrada com uma solução *O₂ probe solution*, que também registrou dados de oxigênio dissolvido (OD).

Seguindo o exemplo de Carrillo, Smith e Karl (2004), também foram determinados os estados de saturação (% de saturação) da $p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_{2\text{SAT}}$ – Equação 10) e do OD em relação à atmosfera para determinar a importância relativa dos efeitos da temperatura (aquecimento ou resfriamento) e da atividade biológica (fotossíntese ou respiração) das águas superficiais durante as campanhas amostrais no controle dessas variáveis.

Equação 10 $p\text{CO}_{2\text{SAT}} = (p\text{CO}_{2(\text{ÁGUA})} - p\text{CO}_{2(\text{AR})}) * 100$

Água de subsuperfície foi coletada, de hora em hora, em duplicata, para as análises de clorofila *a*, fosfato total (PT) e dissolvido (PD) e alcalinidade total (A_T). O pH e o carbono inorgânico dissolvido (CID) dessas amostras foram calculados a partir dos dados de $p\text{CO}_2$ e A_T . Durante a segunda campanha, a altura da maré foi medida em campo com a utilização de uma régua feita a base de canos de PVC e graduada a cada 5cm. A Tabela 4 sumariza esses dados.

Tabela 4 – Métodos utilizados na campanha, parâmetros amostrados em campo e escala temporal.

Escala Temporal	Parâmetros avaliados
Contínua	Salinidade, temperatura, $p\text{CO}_2$ e ventos
Horária	Salinidade, temperatura, alcalinidade total (A_T), oxigênio dissolvido, fosfato, clorofila <i>a</i> , altura da maré ⁽¹⁾

Elaboração: a autora. **Nota:** ⁽¹⁾ parâmetro medido apenas na campanha de Setembro/2018.

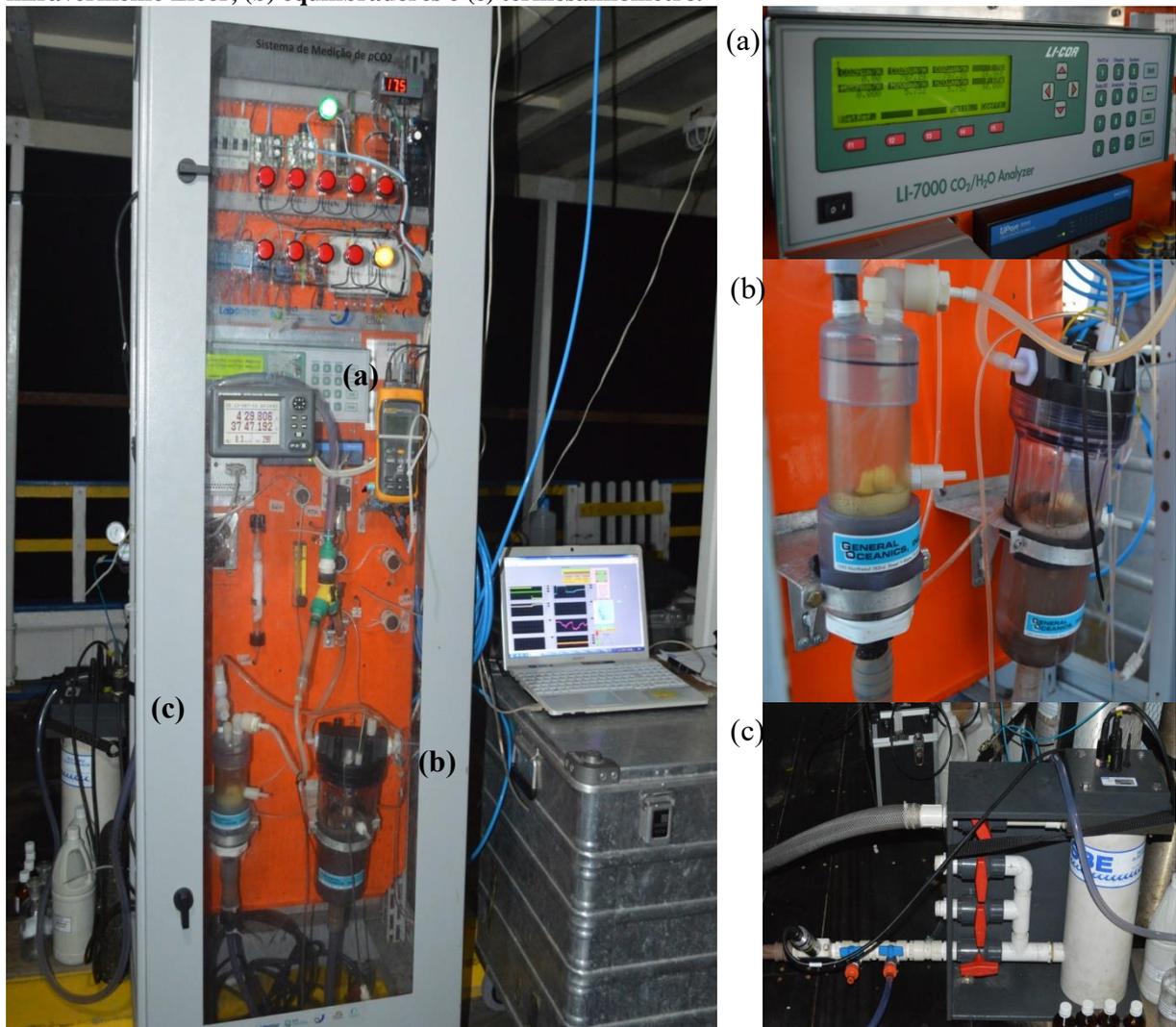
4.2. Medição de $p\text{CO}_2$

A medição da pressão parcial do dióxido de carbono pode ser feita de maneira direta, usando um equilibrador acoplado a um analisador infravermelho não dispersivo do gás, que é reconhecido como a melhor abordagem (DOE, 1994); ou indireta, uma vez que as variáveis do sistema carbonato marinho são relacionadas entre si, sendo possível calcular todas as variáveis do sistema quando se tem duas delas e informações sobre temperatura, salinidade e pressão *in situ* (ORR; EPITALON; GATTUSO, 2015).

Dados diretos são mais precisos e por isso foi escolhido trabalhar apenas com esse tipo de medição no presente trabalho. Por conseguinte, as estimativas dos fluxos de CO_2 também serão mais precisas do que se fossem utilizados dados indiretos de $p\text{CO}_2$ em seu cálculo.

O sistema autônomo de medição contínua da pressão parcial do dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$) utilizado no presente estudo, denominado FOCO2, desenvolvido pelo grupo de pesquisa Biogeoquímica Costeira, é semelhante ao descrito por Pierrot *et al.* (2009), sendo equipado com um equilibrador do tipo *showerhead* (Figura 7). O equipamento já foi utilizado com eficiência em campanhas oceânicas e estuarinas (CARVALHO, 2015; CARVALHO *et al.*, 2017; CHIELLE, 2019; SILVA, 2016).

Figura 7 – Sistema de medição automática da $p\text{CO}_2$ (FOCO2) com destaque para (a) o analisador de infravermelho Licor, (b) equilibradores e (c) termosalinômetro.



Fonte: acervo pessoal. **Elaboração:** a autora.

A determinação da $p\text{CO}_2$ obedeceu a metodologia descrita por Dickson, Sabine e Christian (2007), onde houve o equilíbrio entre um volume fixo de ar e um fluxo corrente de água por um equilibrador. O ar seco, uma vez que passa por armadilhas físicas e químicas (condensador e perclorato de magnésio [$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_3$], respectivamente) para a retirada da umidade, passa por um analisador não dispersivo de infravermelho (LiCor 7000, Inc. USA),

que mede a fração molar do CO₂ (x_{CO_2}). O analisador foi calibrado com quatro padrões cujas frações molares eram conhecidas (nitrogênio puro - 0 ppm de CO₂; padrão baixo - 280,6 ppm; padrão médio - 500,9 ppm; e padrão alto - 1002 ppm).

O aparelho mede a x_{CO_2} do ar e da água e as converte à $p_{CO_2(AR)}$ e $p_{CO_2(ÁGUA)}$, levando em consideração a pressão barométrica no equilíbrio, a qual assume-se ser igual à pressão atmosférica na superfície do estuário (p_{atm}) e a pressão do vapor de água (p_{H_2O}); em um procedimento analítico automático que utiliza o software LABVIEW 11, segundo a equação abaixo.

Equação 11 $p_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot (p_{atm} - p_{H_2O}) - \mu_{atm}$

A x_{CO_2} deve ser corrigida com a pressão do vapor de água, que é uma função da salinidade e da temperatura *in situ*, uma vez que assume-se que o ar dentro do equilibrador esteja 100% saturado de umidade (WEISS; PRICE, 1980). Enquanto o fluxo gasoso, cuja x_{CO_2} é medida no analisador, é seco para a detecção ótima por um analisador não dispersivo de infravermelho.

O potencial termoquímico para transferência de CO₂ na interface ar-água depende do gradiente formado pela diferença entre a p_{CO_2} na água e no ar (Equação 12). Se esse gradiente é negativo, indica que o corpo d'água está agindo como um sumidouro para CO₂ atmosférico; caso contrário, estará agindo como uma fonte de CO₂ para a atmosfera (TAKAHASHI *et al.*, 2009).

Equação 12 $\Delta p_{CO_2} = p_{CO_2(ÁGUA)} - p_{CO_2(AR)}$

É necessário converter a p_{CO_2} em fugacidade do CO₂ (f_{CO_2}), segundo a Equação 13, uma vez que o CO₂ não segue a lei de Henry para gases ideais (DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007). Essa conversão utiliza a pressão atmosférica (p_{atm} em Pascal), a temperatura em Kelvin (T), a constante da lei dos gases (R) e os coeficientes viriais do CO₂ descritos por Weiss (1974) nas Equações 12 e 13.

Equação 13 $f_{CO_2(EQ)} = p_{CO_2} \cdot e^{\left[\frac{p_{atm} \cdot (BT + 2\delta)}{RT} \right]}$

Equação 14 $BT = -1636,75 + (12,0408 \cdot T) - (3,27957 \cdot 10^{-2} \cdot T^2) + (3,16528 \cdot 10^{-5} \cdot T^3)$

Equação 15 $\delta = 2 \cdot (57,7 - 0,118 \cdot T)$

Esse resultado nos dá a f_{CO_2} medida no equilibrador. No entanto, para usar essa informação na camada superficial da água, é necessário que se faça uma correção para a

temperatura medida *in situ* ($T_{in\ situ}$) em relação à temperatura do equilibrador (T_{EQ}) segundo a Equação 16 proposta por Dickson, Sabine e Christian (2007). O coeficiente de efeito da temperatura sobre o CO_2 ($0,0423^{\circ}C^{-1}$) foi definido por Takahashi *et al.* (1993).

Equação 16 $fCO_2 = fCO_{2(EQ)} \cdot e^{[0,0423 \cdot (T_{in\ situ} - T_{EQ})]}$

4.3. Vento

A velocidade do vento foi medida com um anemômetro. Os dados de velocidade do vento são gerados pelo equipamento em intervalos de 4 segundos. A medição foi feita de forma contínua concomitantemente à amostragem contínua da pCO_2 . Foram calculadas as médias para cada 6 minutos e horárias⁶ para uso no cálculo do fluxo de CO_2 derivado da pCO_2 contínua e discreta (pCO_{2C} e pCO_{2D}), respectivamente.

Wanninkhof *et al.* (2002) investigaram os desvios nos fluxos globais de CO_2 que se baseavam em velocidades médias mensais dos ventos quando comparados aos fluxos calculados com velocidades médias a cada 6 horas. Esses autores observaram que o uso de médias mensais superestimava os fluxos de absorção do CO_2 pelo oceano. Desta forma, esperam-se melhores resultados no presente estudo uma vez que os fluxos aqui calculados utilizam médias adaptadas à escala temporal de obtenção de dados de pCO_2 .

4.4. Fluxos de CO_2 através da interface ar-água

Determinar os fluxos de gases entre o oceano e atmosfera é um processo crítico para vários ciclos biogeoquímicos, especialmente para o ciclo do carbono (WANNINKHOF, 2014). Os fluxos de CO_2 (F_{CO_2} , Equação 17) são baseados no gradiente formado entre a fCO_2 presente na água e no ar ($\Delta fCO_2 = fCO_{2(ÁGUA)} - fCO_{2(AR)}$); na solubilidade do gás em água (K_0) que é um função da temperatura da superfície da água e de sua salinidade (WEISS, 1974); e na velocidade de transferência do gás (k) (TAKAHASHI *et al.*, 2009).

Equação 17 $F_{CO_2} = k \cdot K_0 \cdot \Delta fCO_2$

A velocidade de transferência do gás (k) descreve a eficiência com que o gás é transferido na interface água-atmosfera (RUTGERSSON; ANDERSSON; SAHLÉE, 2016), sendo normalmente tratada como uma função da velocidade do vento (WANNINKHOF, 1992),

⁶ A média horária representa a média de 900 observações, enquanto a média para cada 6 minutos representa a média de 75 observações de velocidade do vento. Esses intervalos de tempo foram escolhidos para o cálculo da velocidade do vento para coincidirem com a frequência com que os dados de pCO_2 são gerados: a cada 6 minutos para dados contínuos, a cada hora para dados discretos.

apesar de poder ser calculada a partir de outros parâmetros, como a rugosidade da superfície da água (FREW *et al.*, 2007). A variabilidade de K_0 será discutida um pouco mais a fundo no item 4.5.2.

Raymond e Cole (2001) mencionam que em oceanos, a fonte dominante de turbulência na interface ar-água é a tensão causada pelo vento. Assim nesses ambientes, k é considerado uma função da velocidade do vento. Já em estuários, outras variáveis devem ser levadas em consideração além da velocidade do vento, sendo elas a profundidade da coluna d'água e a velocidade das correntes de maré. Uma vez que esses dados não estavam disponíveis no presente estudo, foram utilizadas parametrizações de k para estuários cujas fórmulas contêm apenas a velocidade do vento em seus cálculos. Segundo Borges *et al.* (2004) k como função do vento deve ser considerada como específica para cada estuário. Assim, os dados de fluxo aqui apresentados ainda contam com algum grau de incerteza, não sendo estes preocupantes.

Infelizmente, não há medições suficientes da velocidade de transferência do CO_2 em estuários, assim os cálculos de fluxo nessas regiões ainda dependem da parametrização para a velocidade do vento (JIANG; CAI; WANG, 2008). Para tentar superar isso, diferentes parametrizações foram utilizadas neste estudo.

No presente estudo, foi escolhido analisar os fluxos de CO_2 na interface ar-água utilizando diferentes parametrizações da transferência do gás (k_{660}), essas parametrizações são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Diferentes parametrizações da velocidade de transferência do gás (k) ajustadas para os números de Schmidt de 660. Destacado em cinza, estão as parametrizações que serão utilizadas nas discussões dos resultados, para mais detalhes sobre a escolha das mesmas, recorrer à sessão 5.11.

Referência	Código	Cálculo de k_{660}
Wanninkhof (1992)	W92	$0,31 \cdot u^2 \cdot (Sc/660)^{-0,5}$
Nightingale <i>et al.</i> (2000)	N00	$0,222 \cdot u^2 + 0,333 \cdot u \cdot (Sc/660)^{-0,5}$
Raymond e Cole (2001)	RC01	$1,91 \cdot e^{(0,35 \cdot u^2)} \cdot (Sc/660)^{-0,5}$
McGillis <i>et al.</i> (2001)	M01	$(3,3 + 0,026 \cdot u^3) \cdot (Sc/660)^{-0,5}$
Sweeney <i>et al.</i> (2007)	S07	$0,27 \cdot u^2 \cdot (Sc/660)^{-0,5}$
Jiang, Cai e Wang (2008)	J08	$(0,314 \cdot u^2 - 0,436 \cdot u + 3,99) \cdot (Sc/660)^{-0,5}$
Wanninkhof (2014)	W14	$0,251 \cdot u^2 \cdot (Sc/660)^{-0,5}$

Elaboração: a autora

Todas as parametrizações são baseadas na velocidade do vento (u) e levam em consideração o número de Schmidt de 660. Segundo Wanninkhof (2014), número de Schmidt é definido como o resultado da divisão entre a viscosidade cinemática da água e o coeficiente de difusão do gás. Esse número é específico para cada gás, salinidade e temperatura. Tominaga e Stathopoulos (2007) recomendam que esse número seja determinado para cada local de estudo ao se considerar as forçantes dominantes no fluxo dos gases. O estuário do Rio Jaguaribe

apresentou salinidades elevadas (salinidades > 35), por isso a parametrização para o número de Schmidt de 660 foi escolhida, pois é a designada para CO_2 em água salgada a 20°C (WANNINKHOF, 1992). As parametrizações RC01 e J08 foram elaboradas para estuários, enquanto as outras foram elaboradas para oceanos.

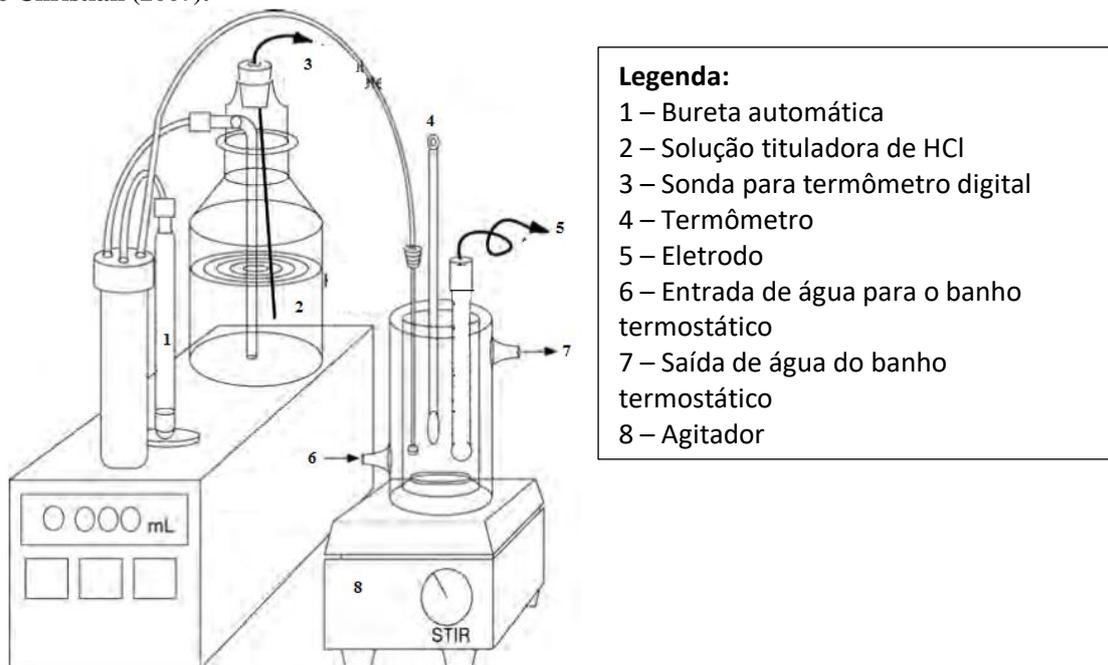
4.5. Parâmetros hidroquímicos

4.5.1. Alcalinidade Total

A alcalinidade total (A_T) foi medida através da adição gradual de ácido clorídrico para determinar os pontos de equivalência em uma curva de titulação (FRY *et al.*, 2015), tendo sido determinada através de um método de titulação potenciométrica de célula aberta de alta precisão descrito por Dickson, Sabine e Christian (2007) (Figura 8).

Uma quantidade conhecida de água (130g), previamente fixada com $2 \mu\text{L}$ de uma solução supersaturada de cloreto de mercúrio, foi titulada com uma solução de ácido clorídrico (HCl) em três estágios: (1) até atingir pH entre 3,5–4,0; (2) passando por um período de agitação para permitir o escape do CO_2 não havendo adição de ácido; e (3) continuação da titulação até que a amostra atinja um pH de aproximadamente 3,0. O processo da titulação é monitorado utilizando um eletrodo de pH. O equipamento armazena os dados de volume de HCl adicionado, bem como a temperatura, peso e salinidade da amostra e os utiliza no cálculo da A_T .

Figura 8 – Esquema do sistema de titulação automático de alcalinidade total proposto por Dickson, Sabine e Christian (2007).



Fonte: Dickson, Sabine e Christian (2007). **Adaptação:** a autora.

4.5.2. Cálculo indireto de parâmetros do sistema carbonato

Parâmetros do sistema carbonato, nomeadamente o pH (escala total – mol.kg⁻¹) e o carbono inorgânico dissolvido (CID – μmol.kg⁻¹) foram calculados utilizando os dados de pCO₂ e alcalinidade total (A_T) obtidos durante as campanhas pelo programa CO2SYS (Pierrot, Lewis e Wallace, 2006) utilizando-se a constante de solubilidade de CO₂ em água do mar (K₀) de Weiss (1974); e as constantes de ácido carbônico K₁ e K₂ de Lueker, Dickson e Keeling (2000), conforme recomendado por Dickson Sabine e Christian (2007).

Ao longo dos últimos anos não houve constância na escolha das constantes de ácido carbônico para calcular a pCO₂ e demais parâmetros do sistema carbonato em zonas costeiras. As constantes K₀, K₁ e K₂ foram escolhidas para ilustrar a diferença entre os trabalhos (Tabela 6) por terem o maior potencial de causar variações nas variáveis computadas devido a sua proeminência no equilíbrio fundamental (ORR; EPITALON; GATTUSO, 2015). Percebe-se que os autores abaixo citados na Tabela 6 não seguiram as recomendações sugeridas para boas práticas de Dickson, Sabine e Christian (2007).

Tabela 6 – Constantes de solubilidade do CO₂ (K₀) e de ácido carbônico (K₁ e K₂) utilizadas por alguns artigos que calcularam pCO₂ entre os anos 2001-2018.

Referência	K ₀	K ₁ e K ₂	Parâmetros utilizados	Ambiente
Frankignoulle e Borges (2001)	Weiss (1974)	Mehrback <i>et al.</i> (1973); Cai e Wang (1998)	pH ¹ -A _T	Estuário do Scheldt (Bélgica)
Guo <i>et al.</i> (2009)	Weiss (1974)	Cai e Wang (1998)	A _T -CID	Estuário do rio Pérola (China)
Hoppe <i>et al.</i> (2012)	N.E.	Mehrback <i>et al.</i> (1973) ajustado por Dickson e Millero (1987)	A _T -CID; A _T -pH ⁰ ; CID-pH ⁰	N.E.
Maher e Eyre (2012)	N.E.	Roy <i>et al.</i> (1993)	pH ¹ -A _T	Estuários dos rios Hastings, Camden Haven e Wallis Lake (Austrália)
Abril <i>et al.</i> (2015)	Weiss (1974)	Millero (1979)	pH ¹ -A _T	Águas interiores na Europa, Amazônia e África
Cotovicz Jr <i>et al.</i> (2015)	Weiss (1973)	Mehrback <i>et al.</i> (1973) ajustado por Dickson e Millero (1987)	pH ¹ -A _T	Baía de Guanabara (RJ - Brasil)
Joesoef <i>et al.</i> (2015)	N.E.	Millero <i>et al.</i> (2006)	A _T -CID	Estuário do Rio Delaware (EUA)
Challener, Robbins e McClintock (2016)	N.E.	Millero <i>et al.</i> (2006)	pH ² -A _T	Baía de São José (Flórida)
Gaspar <i>et al.</i> (2018)	Weiss (1974)	Millero <i>et al.</i> (2006)	pH ² -A _T	Estuário do rio Capibaribe; Estuário da Barra de Jangadas (PE - Brasil)

Elaboração: a autora. **Nota:** N.E. – indicam que esses dados não foram especificados na referência em questão. ⁰ – Escala de pH não especificada. ¹ pH medido na escala NBS. ² pH medido na escala total.

Mehrbach *et al.* (1973) foram os primeiros a determinar, de forma estável e consistente, as constantes de dissociação aparente do ácido carbônico K_1 e K_2 em água do mar levando-se em consideração a pressão atmosférica, a temperatura (2-35°C) e salinidade (19-43), utilizando a escala NBS de pH. As fórmulas de Lueker são um ajuste das fórmulas propostas por Mehrbach *et al.* (1973) para a escala total de pH, mas mantem as restrições quanto a temperatura e salinidade que as amostras devem apresentar, o que pode ser um problema para alguns trabalhos, mas não para o presente estudo já que, como será apresentado nas sessões 5.2 e 5.3, os valores de temperatura e salinidade continuam dentro dos cobertos por essas equações.

As fórmulas mais recentes propostas por Millero (2010) podem ser aplicadas em faixas mais amplas de salinidade (1-50) e temperatura (0-50°C), além de incluírem a possibilidade de se trabalhar com o pH em escala total, escala livre ou escala da água do mar. No entanto, Orr, Epitalon e Gattuso (2015) não recomendam o uso destas constantes, uma vez que identificaram inconsistências entre os resultados gerados por diferentes pacotes computacionais quando utilizando-as no cálculo dos parâmetros do sistema carbonato.

O excesso de CID (E-CID, $\mu\text{mol.kg}^{-1}$) foi calculado segundo Abril *et al.* (2003), sendo definido como a quantidade de CID que deve ser liberada como CO_2 para a atmosfera para que o equilíbrio na interface ar-água seja atingido. O cálculo pode ser resumido como a diferença entre o CID calculado a partir de observações *in situ* ($\text{CID}_{in situ}$) e o CID teórico, obtido assumindo-se equilíbrio com a atmosfera (CID_{eq}) na equação abaixo.

Equação 18

$$\text{E-CID} = \text{CID}_{in situ} - \text{CID}_{eq}$$

4.5.3. Produtividade primária líquida de uma comunidade

A produtividade primária líquida da comunidade do estuário do rio Jaguaribe (*Net Community Productivity – NCP*) foi calculada segundo expressão adaptada à utilizada por Cotovicz Jr (2016), que leva em consideração a variação diurna nas concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID):

Equação 19

$$\text{NCP} = ((\text{nCID}_1 - \text{nCID}_2) \cdot \rho d) / \Delta t - \text{FCO}_2$$

Onde NCP é dada em $\text{mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, nCID_1 e nCID_2 representam a concentração de carbono inorgânico dissolvido (mmol.kg^{-1}) normalizado de acordo com a salinidade, ρ é a densidade da água salgada (assumida como sendo 1025 kg.m^{-3}), d é a profundidade média (m) da área de amostragem, Δt representa o intervalo de tempo entre as medições de CID e FCO_2 é

o fluxo de dióxido de carbono ($\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) na interface ar-água nos picos de maré alta e baixa.

No presente estudo, $n\text{CID}_1$ e $n\text{CID}_2$ representam dados obtidos durante picos seguidos de maré equivalentes, o que quer dizer que os picos das marés enchentes foram comparados entre si e os picos das marés vazantes também o foram. Para a amostragem de Outubro/17 foi possível calcular dois valores de NCP, um para o pico de maré enchente (referem a dados obtidos às 11:30 do dia 05/10/17 e 02:30 de 06/10/17) e um para o pico de maré vazante (17:30 de 05/10/17 e 06:30 de 06/10/17). Para os dados de Setembro/2018, houveram três conjuntos de picos de maré enchente (15:30 de 12/09/2018 e 03:30 de 13/09/2018; 03:30 e 16:30 de 13/09/2018; e 16:30 de 13/09/2018 e 04:30 de 14/09/18) e dois conjuntos picos de maré vazante (21:30 de 12/09/2018 e 08:30 de 13/09/2018; 08:30 e 21:30 de 13/09/2018). As médias dos valores de NCP são apresentadas na sessão 5.10.

4.5.4. Clorofila *a*

As amostras de clorofila *a* (Cla) foram coletadas em campo em garrafas de plástico opaco de 2L. Ainda em campo as amostras foram filtradas com filtros de fibra de vidro AP40 até a saturação dos mesmos. Os volumes foram anotados e os filtros armazenados em tubos de ensaio, estando estes envolvidos em papel alumínio para protegê-los da luz. As amostras foram mantidas em geladeira e transportadas em gelo até o Laboratório de Biogeoquímica Costeira, onde foram armazenadas em freezer até a análise.

As concentrações de clorofila *a* das amostras obtidas durante a campanha de Outubro/2017 foram determinadas por espectrofotometria na faixa de luz visível, segundo metodologia para populações mistas de fitoplâncton sugerida por Jeffrey e Humphrey (1975).

A extração do pigmento foi realizada em laboratório com 10 ml de solução de acetona a 90%, a frio e no escuro, durante um período de aproximadamente 24 horas. Os tubos foram centrifugados e o extrato foi analisado em espectrofotômetro nos picos de absorbância de 630 nm, 647 nm, 664 nm e 750 nm, sendo estes últimos os comprimentos de onda responsáveis por picos de leitura da clorofila *a* e da turbidez, respectivamente.

Cálculos posteriores retiraram o efeito da turbidez das amostras e a concentração da clorofila *a*, segundo Jeffrey e Humphrey (1975), foi calculada em $\mu\text{g.ml}^{-1}$ utilizando-se a Equação 20 abaixo, que foram convertidos para valores em $\mu\text{g.L}^{-1}$ através da Equação 21, que utiliza a concentração do pigmento calculado pela equação anterior, o volume da acetona (ml) usada na extração e o volume de amostra filtrada (L), além do comprimento óptico da cubeta

(cm³). O reagente utilizado na extração (acetona 90%) foi também utilizado como branco das cubetas, que foi lido em todos os comprimentos de onda mencionados acima.

$$\text{Equação 20} \quad \text{Cla}_{(\text{JH})} (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}) = 11,85 \cdot \text{Abs}_{664} - 1,54 \cdot \text{Abs}_{647} - 0,08 \cdot \text{Abs}_{630}$$

$$\text{Equação 21} \quad \text{Cla}_{(\text{JH})} (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{\text{Conc. pigmento} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}\right) \cdot \text{Volume acetona (ml)}}{\text{Comp. óptico da cubeta (cm}^3\text{)} \cdot \text{Volume filtrado (L)}}$$

Para análise das amostras obtidas em Setembro/2018, além do método já apresentado, a concentração clorofila *a* também foi determinada através das equações propostas pela ISO 10260:1992, que também determina a concentração da feofitina. Os cálculos pra clorofila *a* (Cla_(ISO)) e feofitina (Feof) são apresentados abaixo:

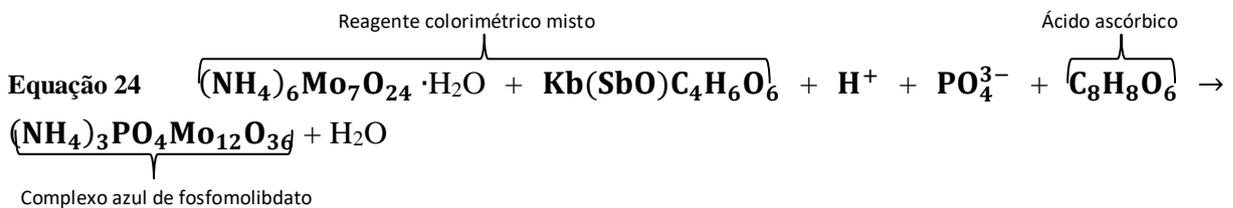
$$\text{Equação 22} \quad \text{Cla}_{(\text{ISO})} (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) = 27,9 \cdot (A - a) \cdot (V_e/V_f)$$

$$\text{Equação 23} \quad \text{Feof} (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) = (a \cdot 19,6 \cdot (V_e/V_f)) - \text{Cla}_{(\text{ISO})}$$

Onde, *A* é a absorbância antes da acidificação (*Abs*₆₆₅ – *Abs*₇₅₀); *a* é absorbância após a acidificação (*Abs*₆₆₅ – *Abs*₇₅₀); *V_e* é o volume do extrato utilizado (10 mL) e *V_f* é o volume filtrado.

4.5.5. Fosfato

O método de determinação do fosfato em água salgada e/ou estuarina é baseado na reação entre os íons de fosfato com um reagente de molibdato de amônio acidificado, cujo resultado é reduzido com ácido ascórbico e se torna um composto azul, cuja intensidade é proporcional à sua concentração (Equação 24). A grande vantagem desse método, é que o composto azul de fosfomolibdato não é influenciado por variações na salinidade (HANSEN; KOROLEFF, 1983).



O fósforo foi determinado por método colorimétrico, utilizando uma metodologia adaptada à descrita por Hansen e Grasshoff (1983) e previamente empregada por Eschrique (2007). As leituras das absorbâncias foram realizadas em espectrofotômetro (modelo AJX-6100PC) no comprimento óptico de 880 nm.

Amostras não filtradas, numa alíquota de 25 ml, foram tratadas por via úmida, em autoclave, tendo sido previamente adicionados 2,5 ml de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) para promover a oxidação das formas orgânicas do íon de fosfato presentes nas amostras. As amostras foram então submetidas a uma temperatura e pressão de 121°C e 1 kgF por 30 minutos. Após serem retiradas do autoclave e atingirem temperatura ambiente, adicionou-se 0,5 ml de ácido ascórbico, seguido de vigorosa agitação e posterior adição de 0,5 ml de reagente colorimétrico misto. Aguardou-se 15 minutos pela reação e fez-se a leitura, obtendo-se resultados em μM subsequentemente convertidos para $mg.L^{-1}$.

A análise de fosfato dissolvido foi realizada com amostras filtradas com filtro de fibra de vidro AP40 e seguiu os mesmos procedimentos descritos acima para o fosfato total, excetuando-se a adição de persulfato de potássio e o uso do autoclave.

Amostras de água Milli-Q foram utilizadas como branco de ambas as análises, cujo desvio padrão (σ) foi utilizado no cálculo do limite de detecção (LD) segundo a equação abaixo (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1999).

Equação 25

$$LD = 3,14 \cdot \sigma$$

4.5.6. Índice de Estado Trófico

A avaliação do grau de trofia do ambiente estuarino foi calculado através do Índice de Estado Trófico (IET) proposto por Carlson (1977) para lagos, modificado por Toledo *et al.* para reservatórios (*apud* LAMPARELLI, 2004) e aperfeiçoado para ambientes lóticos por Lamparelli (2004)⁷. Este índice é composto pelo IET para o fosfato total e para a clorofila *a* descritos abaixo.

Equação 26

$$IET-PT = 10 \cdot \left\{ 6 - \left[\frac{(0,42 - 0,36 \cdot (\ln PT))}{\ln 2} \right] \right\} - 20$$

Equação 27

$$IET-Cl_{(JH)} = 10 \cdot \left\{ 6 - \left[\frac{(-0,7 - 0,6 \cdot (\ln Cl-a))}{\ln 2} \right] \right\} - 20$$

Equação 28

$$IET = \frac{IET \cdot FT + IET \cdot Cl_{(JH)}}{2}$$

PT é a concentração de fosfato total expressa em $\mu g.L^{-1}$. $Cl_{(JH)}$ é a concentração de clorofila *a* expressa em $\mu g.L^{-1}$. A Tabela 7 sumariza os valores limites para caracterizar os

⁷ O índice TRIX proposto por Vollenweider *et al.* (1998), não pode ser utilizado no presente estudo uma vez que não foram coletados dados de nitrogênio total (N_T).

$$TRIX = [\log_{10}(FT \cdot N_T \cdot Cl_a \cdot O_2) + 1,5]/1,2$$

estados de trofia para ambientes lóticos, como proposto por Lamparelli (2004), bem como descreve as principais características de cada estado trófico.

Tabela 7 – Classes de estado trófico e suas características principais.

Estado de trofia	Valores de IET	Significado
Oligotrófico	$47 < IET \leq 52$	São águas limpas com baixa produtividade, em que não ocorrem interferências indesejáveis sobre os usos da água, decorrentes da presença de nutrientes.
Mesotrófico	$52 < IET \leq 59$	São águas com produtividade intermediária, com possíveis implicações sobre a qualidade da água, mas em níveis aceitáveis, na maioria dos casos.
Eutrófico	$59 < IET \leq 63$	São águas com alta produtividade, transparência reduzida e geralmente afetadas por atividades antrópicas, onde ocorrem alterações na qualidade da água.
Supereutrófico	$63 < IET \leq 67$	São águas com alta produtividade, baixa transparência, afetadas por atividades antrópicas, onde ocorrem alterações indesejáveis na qualidade da água como episódios de florações de algas. Deve-se começar o monitoramento de cianotoxinas.

Fontes: Lamparelli (2004); ANA (2018). **Elaboração:** a autora

4.6. Análises Estatísticas

A normalidade dos dados foi avaliada através do teste de Shapiro-Wilk. Leotti; Birck e Riboldi (2005) consideraram que este é o melhor teste de aderência à normalidade. Dados que foram classificados como não normais, tiveram sua normalidade assumida devido ao Teorema do Limite Central, segundo o qual uma população com distribuição qualquer, cujo tamanho amostral (n_a) é superior a 30, pode ter sua distribuição aproximada de uma normal (TRIOLA, 2013).

O teste de homogeneidade de variâncias de Levene também foi realizado. Todos os testes estatísticos consideraram um nível de significância de 5%. A classificação das variáveis está descrita na Tabela 8.

Tabela 8 – Classificação das variáveis analisadas no presente estudo

Tipos de dados	Variáveis
Quantitativos	Salinidade, temperatura, pCO ₂ , alcalinidade total (AT), pH, oxigênio dissolvido, fosfato, clorofila <i>a</i> e CID
Qualitativos	Ciclo diurno ⁽¹⁾ , índice do estado trófico ⁽²⁾

Elaboração: a autora. **Nota:** ⁽¹⁾ classificado como dia (dados obtidos a partir de 05:30 até 17:30) ou noite (dados obtidos a partir de 17:31 até 05:29). ⁽²⁾ esses dados podem ser considerados como semi-quantitativos.

Foi realizada uma análise exploratória dos dados para identificar as variáveis mais importantes em explicar a variação no conjunto de dados, tendo sido utilizada uma análise de componentes principais (ACP). Foram também calculados os coeficientes de correlação linear de Pearson (r) e feitos testes de comparação da média, sendo eles: o teste t para amostras

independentes e ANOVA de uma via, com testes *post-hoc* (Tabela 9). Para esses testes de comparação de média, considera-se que os resultados são significativos se $\rho < 0,05$. Foram ainda realizadas regressões lineares simples e múltiplas

Tabela 9 – Tipos de testes post-hoc utilizados no presente estudo e suas utilizações.

Tipos de teste <i>post-hoc</i>	Utilização
Tukey	Utilizado quando os grupos avaliados possuem tamanhos amostrais iguais
GT2 de Hochberg	Utilizado quando os grupos avaliados possuem tamanhos amostrais muito diferentes
Games-Howell	Similar ao teste post-hoc de Tukey, porém não assume a igualdade das variâncias e dos tamanhos amostrais

Elaboração: a autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados aqui apresentados não puderam ser considerados como um conjunto único de dados do rio Jaguaribe para a estação seca, uma vez que foram considerados diferentes após a realização de um teste *t* pareado. Esse teste foi escolhido por comparar as médias das variáveis discretas obtidas de uma mesma fonte (Rio Jaguaribe) porém em períodos diferentes, realizando comparações do 'antes' (Outubro/2017) e 'depois' (Setembro/2018) de um mesmo indivíduo, enquanto o teste *t* independente compara as médias de grupos distintos. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10 – Resultados dos testes amostrais pareados de comparação entre as médias das variáveis discretas.

Variáveis ⁸	Médias		Estatísticas do teste	
	Outubro/17	Setembro/18	<i>t</i> ⁽¹⁾	<i>p</i>
Salinidade	39,28	39,32	t(32) = -0,52	0,604 ⁽²⁾
Temperatura	28,22	27,87	t(32) = 2,19	0,036
Oxigênio dissolvido	4,75	6,89	t(32) = -12,37	> 0,001
pH	7,91	7,88	t(31) = 5,72	> 0,001
CID	2272,35	2320,58	t(31) = -5,08	> 0,001
Alcalinidade	2569,60	2603,76	t(32) = -2,88	0,007
Clorofila <i>a</i>	2,55	1,70	t(32) = 4,34	> 0,001
Fosfato Total	0,22	0,26	t(32) = -3,53	> 0,001
Fosfato Dissolvido	0,12	0,19	t(32) = -6,56	> 0,001
pCO _{2D}	630,78	698,62	t(31) = -6,04	> 0,001
Vento	4,15	4,01	t(32) = 0,51	0,614 ⁽²⁾

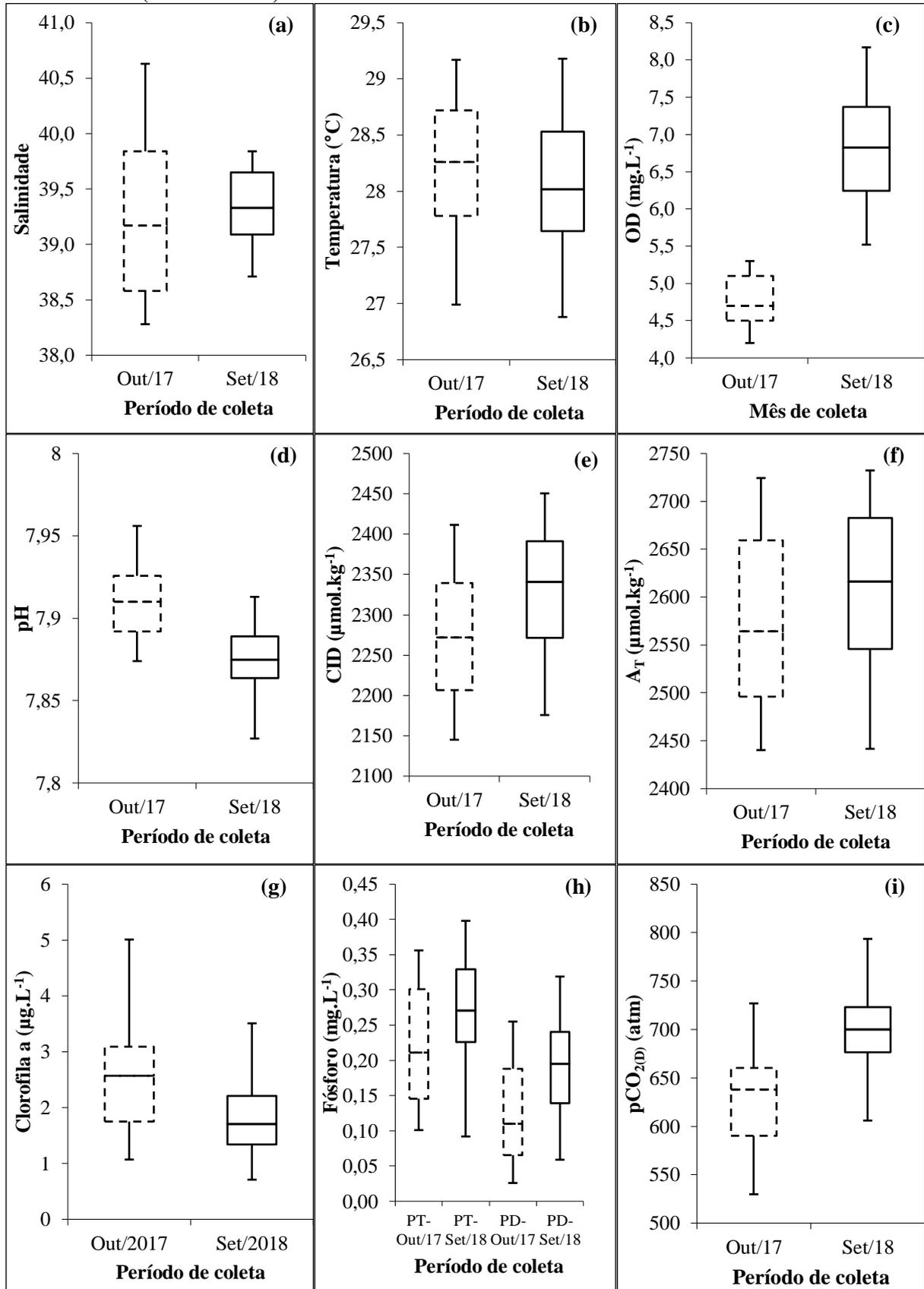
Elaboração: a autora. **Nota:** ⁽¹⁾ valores negativos de *t* indicam que a variável foi em média mais elevada na condição 2 (Setembro/18); ⁽²⁾ indicam variáveis cujas média não foram diferentes.

Valores de *p* inferiores a 0,05 indicam que houve mudanças significativas na média das variáveis. Assim, as únicas variáveis que não sofreram alterações com o período de coleta diferente foram a salinidade e a velocidade dos ventos. Isso pode ser considerado um sinal de que a influência da maré e o padrão de ventos da região são bem definidos durante a estação seca. As demais variáveis apresentaram médias mais elevadas em Setembro/2018 quando comparadas a Outubro/2017, à exceção da temperatura, do pH e da clorofila *a*. No entanto, os pares de variáveis serão discutidas conjuntamente.

Para facilitar a comparação entre as coletas realizadas (Figura 9 (a-i)), uma série de gráficos de *boxplot* são apresentados a seguir. Através da análise visual dos gráficos, podemos identificar as variáveis que apresentaram diferenças quanto ao período de amostragem como aquelas cujas medianas (linhas centrais) não estão no mesmo nível.

⁸ Unidades das variáveis: temperatura - °C; oxigênio dissolvido - mg.L⁻¹; alcalinidade e CID - μmol.kg⁻¹; clorofila *a* - μg.L⁻¹; fósforo total e dissolvido - mg.L⁻¹; pCO₂ - μatm; vento - m.s⁻¹.

Figura 9 – Distribuições da (a) salinidade e (b) temperatura obtidas com termosalinômetro, (c) oxigênio dissolvido, (d) pH, (e) carbono inorgânico dissolvido, (g) clorofila *a*, (h) fósforo total (PT) e dissolvido (PD), e (i) pressão parcial discreta do CO₂ de acordo com os meses de coleta – Outubro/2017 (linha tracejada) e Setembro/2018 (linha contínua).



Elaboração: a autora.

A Tabela 11 abaixo apresenta os dados da estatística descritiva dos dados obtidos durante ambas as amostragens, com valores de tamanho amostral (n_a), média, desvio padrão, alcance das variações e do coeficiente de variação de Pearson (CV)⁹.

Tabela 11 – Síntese do comportamento hidroquímico em um ponto fixo no estuário do rio Jaguaribe durante os meses de Outubro/2017 e Setembro/2018.

Variável	Outubro/2017			Setembro/2018		
	n_a	Valores	CV(%)	n_a	Valores	CV(%)
Salinidade _(D)	33	39,28 ± 0,72 (38,28 - 40,63)	1,8	44	39,34 ± 0,33 (38,71 - 39,84)	0,8
Salinidade _(C)	321	39,32 ± 0,72 (38,26 - 40,83)	1,8	379	39,43 ± 0,28 (38,79 - 39,87)	0,7
Temperatura _(D) (°C)	33	28,22 ± 0,61 (26,99 - 29,17)	2,2	44	28,03 ± 0,58 (26,91 - 29,15)	2,1
Temperatura _(C) (°C)	321	28,22 ± 0,56 (26,95 - 29,29)	2	379	28,03 ± 0,6 (26,87 - 29,18)	2,1
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	32	4,75 ± 0,34 (4,20 - 5,28)	7,2	44	6,83 ± 0,74 (5,52 - 8,17)	10,8
pH	32	7,91 ± 0,02 (7,87 - 7,96)	0,3	42	7,87 ± 0,02 (7,83 - 7,91)	0,2
Alcalinidade total (µmol.kg ⁻¹)	33	2569,61 ± 85,74 (2440,23 - 2724,32)	3,3	44	2609,25 ± 80,3 (2441,52 - 2732,26)	3,1
CID (µmol.kg ⁻¹)	32	2272,35 ± 76,78 (2145,09 - 2411,49)	3,4	42	2330,15 ± 75,65 (2175,79 - 2450,50)	3,2
Cla _(JH) (µg.L ⁻¹)	33	2,55 ± 0,97 (1,07 - 5,01)	38,0	44	1,98 ± 0,98 (0,71 - 5,73)	49,5
Cla _(ISO) (µg.L ⁻¹)		N.A.		44	1,58 ± 0,89 (0,46 - 4,39)	56,4
Feofitina		N.A.		44	0,72 ± 0,50 (0,14 - 2,44)	69,5
Fosfato Total (mg.L ⁻¹)	33	0,22 ± 0,08 (0,10 - 0,36)	36	44	0,27 ± 0,08 (0,09 - 0,40)	30
Fosfato Dissolvido (mg.L ⁻¹)	33	0,12 ± 0,07 (0,03 - 0,25)	57,4	44	0,19 ± 0,06 (0,06 - 0,32)	31,2
pCO _{2D} (µatm)	32	630,78 ± 48,77 (529,81 - 726,87)	7,7	44	705,30 ± 47,70 (600,97 - 812,24)	6,8
pCO _{2C} (µatm)	321	632,79 ± 49,64 (512,71 - 731,44)	7,8	379	716,79 ± 45,95 (629,64 - 860,22)	6,4
Vento _(D) (m.s ⁻¹)	33	4,15 ± 1,20 (1,45 - 6,10)	29	44	4,22 ± 1,18 (1,37 - 6,01)	27,9
Vento _(C) (m.s ⁻¹)	321	4,08 ± 1,29 (1,35 - 7,35)	31,6	379	4,04 ± 1,29 (0,98 - 6,52)	32

Elaboração: a autora. **Notas:** Cla_(JH) - clorofila *a* calculada com equações de Jeffrey e Humphrey (1975); Cla_(ISO) - concentração calculada com as equações da ISO 10260 (1992). N.A.: variável não avaliada. _(D) dados diretos discretos; _(C) dados contínuos.

Os dados discretos de salinidade_(Set/18), Cla_{(JH)-Set/18}, Cla_{(ISO)-Set/18}, Feofitina_(Set/18) e Vento_(Set/18), bem como os dados contínuos de salinidade, temperatura, vento e pressão parcial

⁹ CV = caracteriza a variabilidade dos dados em termos relativos ao seu valor médio.

$$CV = (\text{desvio padrão}/\text{média}) \cdot 100$$

Baixa variabilidade	CV ≤ 15%
Média variabilidade	15% < CV < 30%
Alta variabilidade	CV ≥ 30%

do CO₂ (pCO_{2C}) obtidos durante ambos os meses de amostragem não apresentaram normalidade segundo o teste de Shapiro-Wilk ($\rho < 0,05$). Assim, a normalidade desses dados foi assumida com base no tamanho amostral para possibilitar a realização de testes estatísticos.

Os resultados das análises de correlação linear de Pearson são apresentados nas Tabelas 12 e 13. Nestas, dados destacados em negrito representam correlações significativas a um nível de significância de 5%, enquanto os dados em vermelho e sublinhados representam correlações que não devem ser consideradas, uma vez que se referem a dados indiretos e as variáveis usadas nos seus cálculos.

Tabela 12 – Coeficientes de correlação de Pearson determinados para as variáveis discretas do estuário do Rio Jaguaribe para o mês de Outubro/2017.

	Sal	Temp	OD	pH	CID	A _T	Cla	PT	PD	pCO ₂	Vento
Sal	1										
Temp	0,65	1									
OD	0,10	0,55	1								
pH	-0,44	0,05	0,68	1							
CID	0,94	0,45	-0,15	-0,63	1						
A _T	0,97	0,60	0,06	-0,48	0,98	1					
Cla	0,53	0,28	0,29	-0,10	0,44	0,48	1				
PT	0,96	0,54	-0,01	-0,51	0,98	0,99	0,51	1			
PD	0,94	0,56	-0,05	-0,50	0,96	0,96	0,49	0,96	1		
pCO ₂	0,69	0,16	-0,53	-0,95	0,85	0,73	0,25	0,75	0,74	1	
Vento	0,35	0,60	0,15	-0,11	0,18	0,30	-0,13	0,26	0,24	0,15	1

Elaboração: a autora.

Tabela 13 – Coeficientes de correlação de Pearson determinados para as variáveis discretas do estuário do Rio Jaguaribe para o mês de Setembro/2018.

	Sal	Temp	OD	pH	CID	A _T	Cla	PT	PD	pCO ₂	Vento	Maré
Sal	1											
Temp	0,28	1										
OD	-0,04	0,41	1									
pH	-0,22	0,19	0,77	1								
CID	0,96	0,17	-0,20	-0,38	1							
A _T	0,98	0,27	-0,04	-0,22	0,98	1						
Cla	0,26	0,41	0,09	0,08	0,27	0,30	1					
PT	0,95	0,34	-0,05	-0,22	0,96	0,97	0,37	1				
PD	0,96	0,28	-0,14	-0,30	0,96	0,96	0,28	0,96	1			
pCO ₂	0,60	-0,07	-0,65	-0,90	0,74	0,62	0,07	0,60	0,66	1		
Vento	-0,40	0,55	0,35	0,35	-0,47	-0,40	0,35	-0,31	-0,38	-0,47	1	
Maré	-0,75	-0,10	0,05	0,12	-0,77	-0,77	-0,39	-0,78	-0,80	-0,44	0,29	1

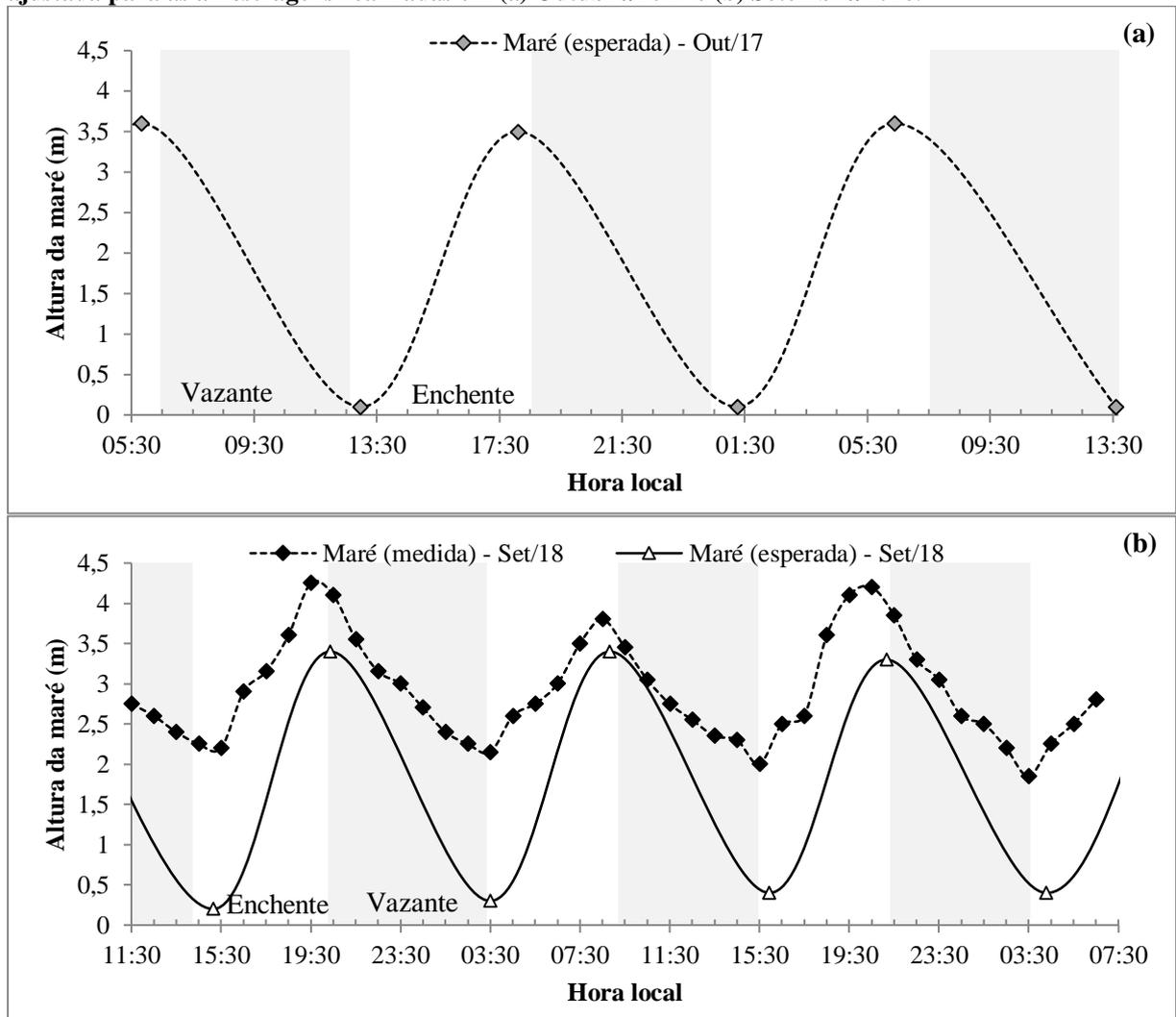
Elaboração: a autora.

5.1. Altura da Maré

As curvas de maré para as amostragens eulerianas realizadas em (a) Outubro de 2017 e (b) Setembro/2018 estão plotadas na Figura 10, tendo a primeira sido elaborada apenas com base nos dados fornecidos pela DHN para o porto de Areia Branca-Termisa (RN) e

ajustados segundo Dias, Marins e Maia (2009) e a segunda contando com dados de altura de maré medidos em campo.

Figura 10 – Variação do nível estimado da água no estuário do rio Jaguaribe gerada a partir curva de maré ajustada para as amostragens realizadas em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.



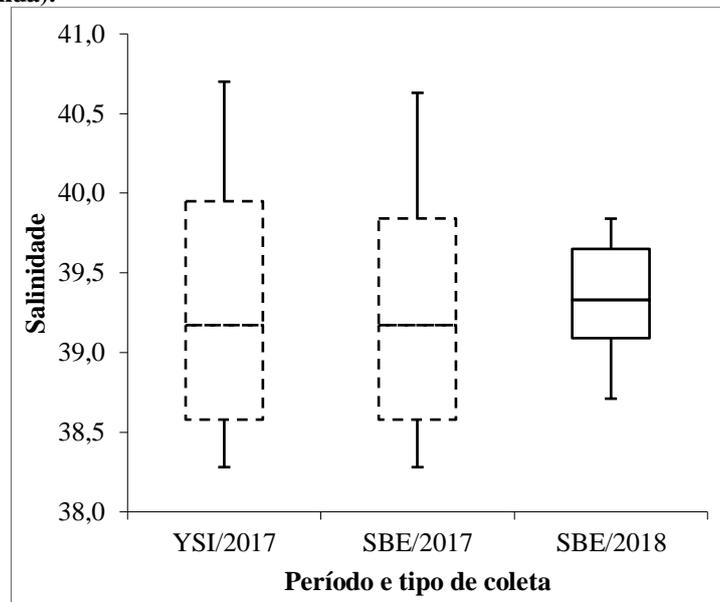
Elaboração: a autora.

Pode-se observar pela Figura 10b que o comportamento da maré medida em Setembro/2018 foi similar ao da maré esperada, ainda que seus valores tenham sido diferentes. Por esse motivo foi considerado que o ajuste proposto por Dias, Marins e Maia (2009) ainda é adequado para o estuário do Rio Jaguaribe em relação à maré enchente e vazante ao longo do dia.

5.2.Salinidade

Ao considerar apenas os dados de salinidade discreta obtidos em Outubro/2017, com uso da sonda multiparamétrica YSI e do termosalinômetro SBE 21, nota-se que esses apresentaram distribuições semelhantes. Estatisticamente, os valores apresentam homogeneidade de variâncias ($\rho > 0,05$). Através de um teste t independente, obteve-se que esses dados não são diferentes entre si em relação à média ($\rho > 0,05$). Portanto, opta-se daqui em diante em utilizar os valores obtidos com o termosalinômetro quando se tratando dos valores de salinidade discreta para essa amostragem. Durante a amostragem de Setembro/2018, os dados de salinidade foram obtidos exclusivamente com uso do termosalinômetro (Figura 11).

Figura 11 – Comparação da distribuição dos dados discretos de salinidade coletados com a sonda multiparamétrica (YSI) e com o termosalinômetro (SBE) em Outubro/2017 (linha tracejada) e Setembro/2018 (linha contínua).

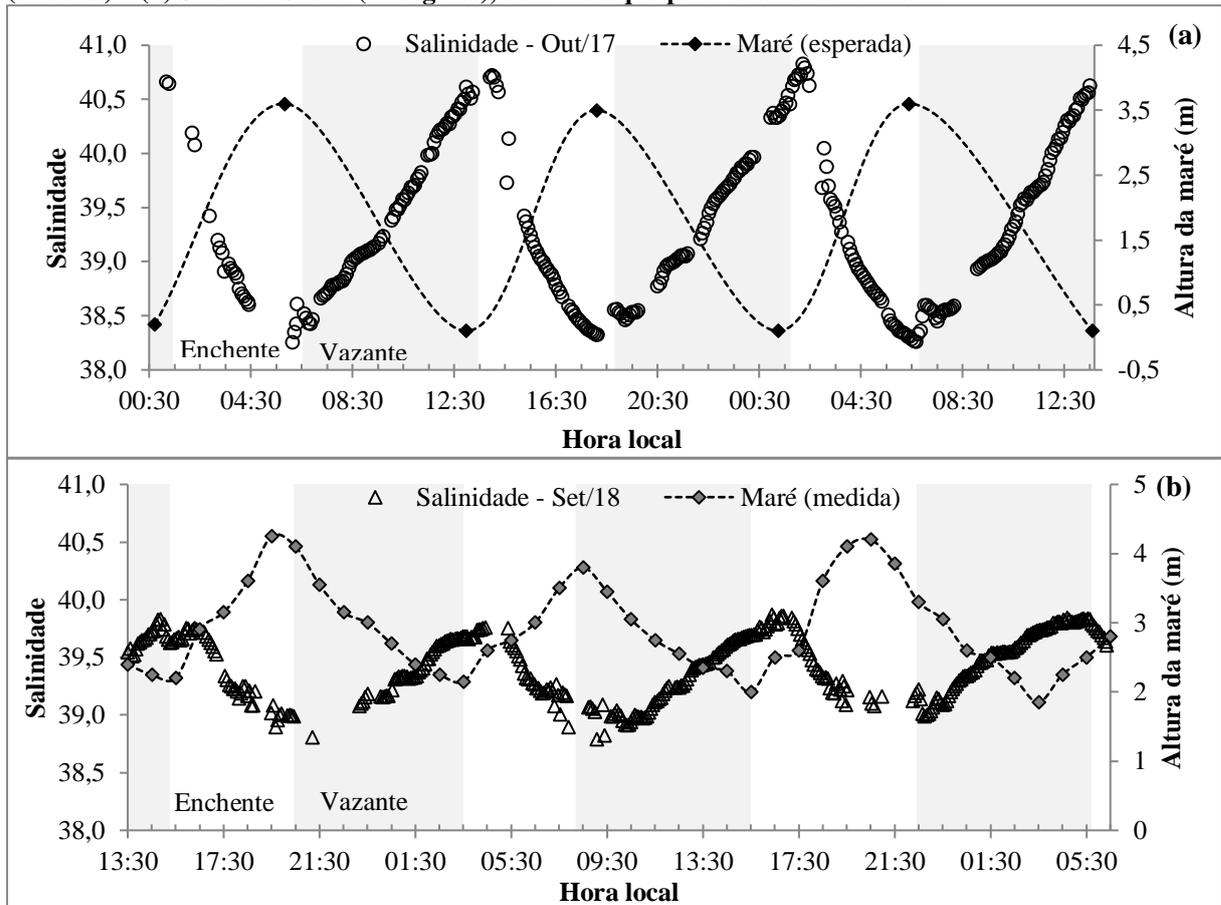


Elaboração: a autora.

Os dados de salinidade discreta e contínua para ambos os períodos de amostragem apresentaram o mesmo padrão de distribuição, assim serão apresentados somente os gráficos de distribuição temporal para os dados contínuos de salinidade em relação à altura da maré para os meses de Outubro/2017¹⁰ e Setembro/2018 (Figura 12 (a) e (b), respectivamente).

¹⁰ Vale ressaltar que os dados de altura de maré esperada para o mês de Outubro/2017 se referem a dados obtidos para o Porto de Areia Branca-Termisa (RN). Apesar de os dados estarem temporalmente ajustados para o que é observado no interior do estuário do Rio Jaguaribe, as alturas em si se referem ao que pode ser observado no referido porto.

Figura 12 – Distribuição da salinidade das águas do estuário do Jaguaribe durante (a) Outubro/2017 (círculos) e (b) Setembro/2018 (triângulos), com destaque para as alturas da maré.



Elaboração: a autora.

Os valores de salinidade foram bastante elevados, tendo os dados obtidos em Outubro/2017 (Figura 12a) apresentado uma variabilidade ligeiramente mais elevada ($CV = 1,8\%$), que aquela dos dados de Setembro/2018 (Figura 12b), apesar de ambas serem consideradas baixas. Nota-se a influência marinha, mesmo o ponto de amostragem estando localizado a aproximadamente 10 km da foz. Dessa forma, as águas do estuário do Jaguaribe, durante a estação seca, são classificadas como águas salinas (salinidade ≥ 30) de classe 1, por serem destinadas à recreação de contato primário, à aquicultura e à atividade de pesca (BRASIL, 2005b).

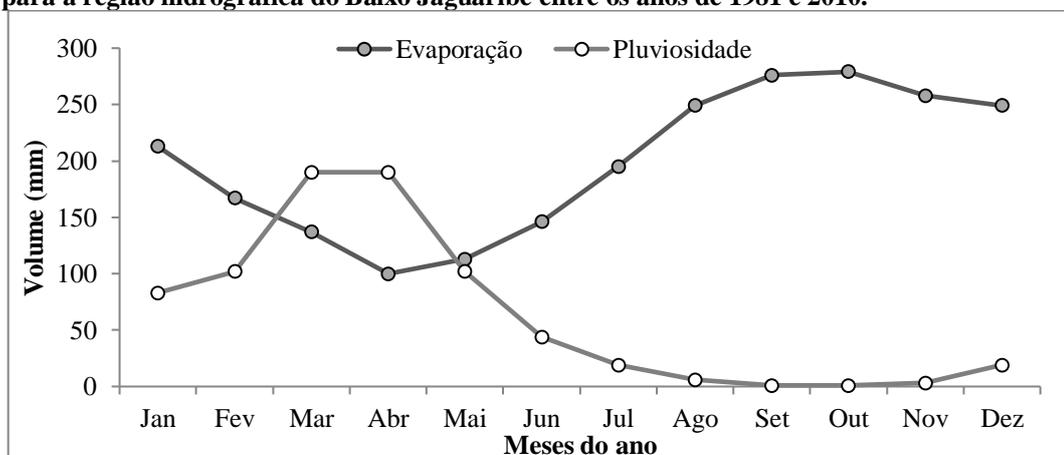
Os valores mais elevados de salinidade em ambas as amostragens foram observados durante as marés vazantes, enquanto os valores mais baixos foram observados durante as marés enchentes. Considerando-se os dados de Setembro/2018, quando houve medição em campo da altura da maré, foi possível observar uma correlação inversa e significativa (a um nível de significância de 0,05) entre a salinidade e a altura da maré ($r = -0,75$). Esse comportamento inverso da salinidade com a maré indica que o aumento do volume de água presente no estuário,

graças às marés enchentes, causa a diluição das salinidades no interior do estuário. Ocorrendo o inverso durante as marés vazantes.

Schettini, Valle-Levinson e Truccolo (2017) estudaram os padrões de circulação e transporte nos estuários dos rios Cocó, Pacoti e Pirangi, três importantes rios do estado do Ceará, sendo os dois primeiros localizados na região metropolitana de Fortaleza e o último próximo ao limite entre os municípios de Beberibe e Fortim. Esses autores também observaram que o mínimo de salinidade foi registrado durante a maré alta para os rios Pacoti e Pirangi, ocorrendo ainda o aumento da salinidade em direção ao interior do estuário (salinidade de 37 em posto de coleta a 7km da foz, e de 45 à 11km da foz). Os autores consideraram esse comportamento como resultado do balanço hídrico negativo desses rios. No caso do Cocó, foi observado um comportamento clássico de diluição das salinidades, que os autores atribuíram ao aporte de água doce originária das águas residuais urbanas que são despejadas no rio.

Um balanço hídrico negativo é obtido quando a perda de água doce por evaporação excede a entrada de água doce por precipitação (VALLE-LEVINSON, 2010), havendo consequente acumulação de sal dentro do estuário. A Figura 13 ilustra a média mensal da evaporação entre os anos de 1981 e 2010, dados obtidos no site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) para a estação de Jaguaruana (código OMM: 81798) (BRASIL, 2018); assim como a média histórica de pluviosidade para a região hidrográfica do Baixo Jaguaribe (CEARÁ, 2018). A partir da análise dos dados obtidos através desses dois portais, foi possível determinar que historicamente os meses de setembro e outubro possuem as maiores taxas de evaporação (276 e 279 mm respectivamente) e as menores taxas de precipitação (1 mm ambos).

Figura 13 – Evaporação total mensal média (mm) observada na cidade de Jaguaruana e pluviosidade média (mm) para a região hidrográfica do Baixo Jaguaribe entre os anos de 1981 e 2010.



Fonte: INMET (2018); Funceme (2018). **Elaboração:** a autora.

Cavalcante (2015) realizou uma caracterização física euleriana do estuário do Rio Jaguaribe no mesmo local de amostragem do presente estudo. A autora observou que os dados

de vazão, percentual de água doce, volume hídrico e tempo de residência do sistema durante a estação seca foram menores que os obtidos durante a estação chuvosa. A salinidade foi próxima à marinha durante a estação seca, atingindo valores médios bem mais baixos durante a estação chuvosa (Tabela 14), naquela ocasião.

Tal comportamento dessas variáveis aponta para a influência da sazonalidade climática no aporte de água doce para esse ambiente estuarino, sendo ele dominado por águas marinhas que possuem pouca ou nenhuma restrição devido a influência da maré durante a estação seca, o que é em parte refletido pelos baixos valores de tempo de residência, os menores já reportados.

Tabela 14 – Caracterização física do estuário do Rio Jaguaribe para o ano de 2012.

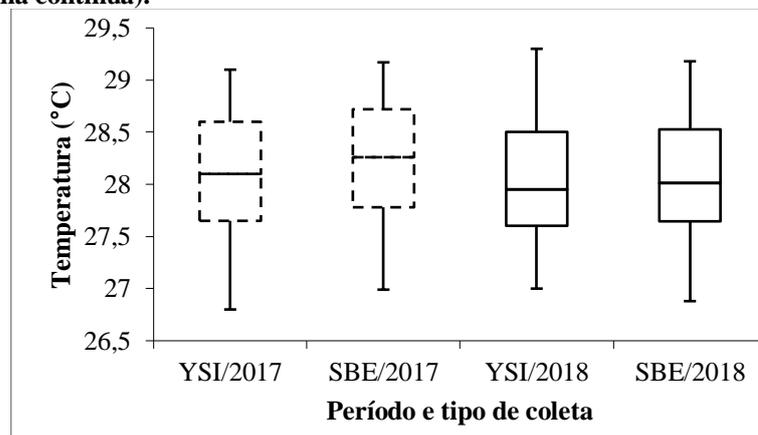
Parâmetro	Estação Seca (2012)
Vazão ($m^3.s^{-1}$)	90 (7 – 267)
Volume hídrico (m^3)	2×10^6 ($1,6 \times 10^5$ – $6,1 \times 10^6$)
% de água doce	6,3 (2,2 – 11,8)
Tempo de residência	24 minutos (6 – 42min)
Salinidade	34,2 (32,2 – 35,7)

Fonte: Cavalcante (2015). Elaboração: a autora.

5.3. Temperatura

Os dados discretos de temperatura apresentaram o mesmo comportamento da salinidade no que concerne aos dados obtidos com a sonda multiparamétrica YSI e com o termosalinômetro SBE 21 para ambas as coletas. Assim como foi feito com a salinidade, os valores utilizados para análises estatísticas posteriores foram os dados discretos obtidos com o termosalinômetro para cada mês. No geral, os valores de temperatura discretos e contínuos tiveram distribuição parecida (Figura 14) e baixa variabilidade dos dados ($CV \approx 2\%$).

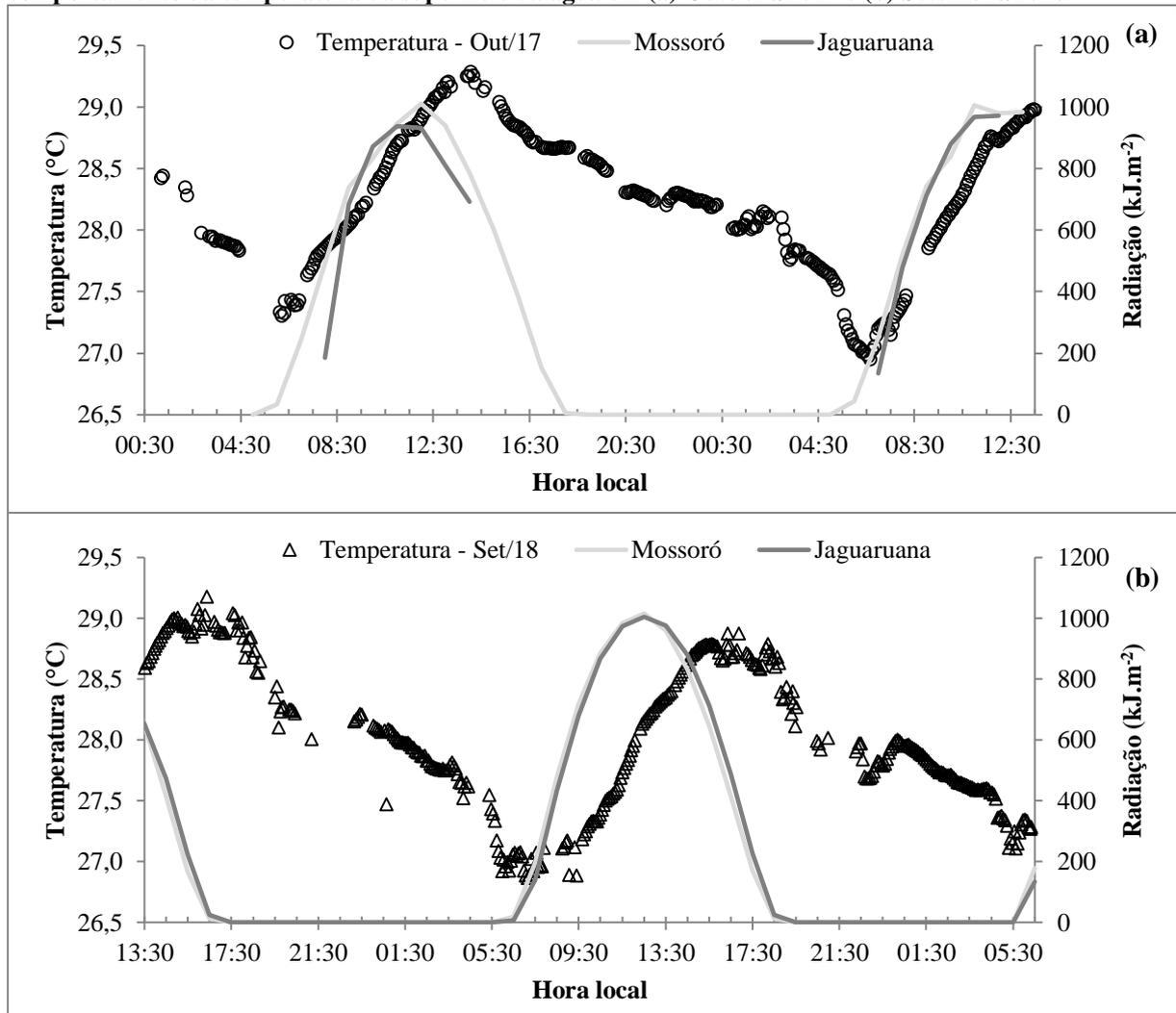
Figura 14 – Comparação da distribuição dos dados discretos de temperatura coletados com a sonda multiparamétrica (YSI) e com o termosalinômetro (SBE) em Outubro/2017 (linha tracejada) e Setembro/2018 (linha contínua).



Elaboração: a autora.

A Figura 15 ilustra o comportamento da temperatura da superfície da água em relação à radiação a partir de dados obtidos no portal do Instituto Nacional de Meteorologia para as estações meteorológicas automáticas de Mossoró (código OMM 81834) e de Jaguaruana (código 81798), distantes aproximadamente 65 km e 40 km da área de estudo, respectivamente. Essas estações foram escolhidas por serem as mais próximas à área de estudo.

Figura 15 – Radiação incidente no topo da atmosfera para duas cidades próximas à área de estudo e comportamento da temperatura da superfície da água em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.



Elaboração: a autora.

A variabilidade da média dos dados de temperatura discreta da primeira campanha não foi influenciada significativamente pelo período do dia ($t(28,83) = 0,198$; $\rho > 0,05$), nem pelo estado da maré ($t(16,56) = -0,425$; $\rho > 0,05$). Não houve evidências estatísticas suficientes ($t(206,95) = -0,546$; $\rho > 0,05$) para se afirmar que a média da temperatura contínua foi diferente quando se comparando as médias observadas durante as marés enchente e vazante (Tabela 15). No entanto, houve diferença significativa quando se considerando o período do dia ($t(284,55) = 2,612$; $\rho < 0,05$).

Tabela 15 – Temperaturas médias observadas na primeira campanha amostral (Outubro/2017) por estágio da maré e período do dia.

Condições Ambientais		Temperatura (°C)			
		Discreta		Contínua	
		n_a	Média	n_a	Média
Maré	Enchente	12	28,15 ± 0,78	113	28,20 ± 0,60
	Vazante	21	28,26 ± 0,51	208	28,23 ± 0,53
Ciclo diuturno	Dia	22	28,23 ± 0,73	194	28,28 ± 0,67 ^(*)
	Noite	11	28,20 ± 0,26	127	28,13 ± 0,29 ^(*)

Elaboração: a autora. **Nota:** ^(*) indica valores estatisticamente diferentes.

O mesmo teste foi realizado com os dados de temperatura obtidos durante a campanha de 2018. Como pode ser observado pelas médias apresentadas na Tabela 16 abaixo, as médias da temperatura discreta e contínua foram estáveis durante a segunda campanha e não foram afetadas pelo estágio da maré ($t^d(24,78) = 0,19$; $t^c(245,62) = 0,68$; $\rho > 0,05$; valores do teste t independente para temperaturas discreta e contínua, respectivamente) nem do dia ($t^d(27,98) = 0,38$; $t^c(259,35) = 1,29$; $\rho > 0,05$).

Tabela 16 – Temperaturas médias observadas na segunda campanha amostral (Setembro/2018) por estágio da maré e período do dia.

Condições Ambientais		Temperatura (°C)			
		Discreta		Contínua	
		n_a	Média	n_a	Média
Maré	Enchente	18	28,03 ± 0,76	160	28,06 ± 0,75
	Vazante	26	28,02 ± 0,44	219	28,01 ± 0,46
Ciclo diuturno	Dia	22	28,06 ± 0,77	178	28,07 ± 0,76
	Noite	22	28,00 ± 0,32	201	28,00 ± 0,40

Elaboração: a autora.

5.4. Sistema carbonato

5.4.1. Alcalinidade Total

A variação observada nos dados de alcalinidade total (A_T) foi baixa ($CV \approx 3\%$) para ambos os meses de coleta. Os dados de Outubro/2017 apresentaram valores mínimos e máximos de 2440,23 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ e 2724,32 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, cuja média foi de 2569,61 ± 85,74 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$. Em Setembro/2018, os valores variaram entre 2441,52 e 2732,26 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ com média de 2609,25 ± 80,30 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ (Figura 16).

Esses valores foram semelhantes aqueles obtidos por Schneider, Wallace e Körtzinger (2007) em um estudo sobre a alcalinidade no Mar Mediterrâneo, com valores médios de 2600 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$. Ligeiramente mais elevados que os encontrados por Cotovicz Jr *et al.* (2018) na Baía de Guanabara, um sistema estuarino dominado pelo mar e localizado numa área

intensamente habitada, que variaram entre um mínimo de $1290 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ e um máximo de $2489 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, atingindo uma média máxima de $2291 \pm 99 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

Quando comparados a dados obtidos em outros estuários da região Nordeste brasileira percebe-se que os dados do presente estudo foram consideravelmente mais elevados que aqueles observados no Pernambuco por Gaspar *et al.* (2018) nos estuários do rio Capibaribe (CP) e da Barra das Jangadas (BJ), cujas médias anuais integradas para a área total de amostragem (estações de coleta desde a porção mais interna até a foz) foram de $1649 \pm 390 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ e $1430 \pm 375 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectivamente. Mesmo quando se considerando os medias anuais de A_T que esses autores encontraram na pluma estuarina desses rios ($A_{T(BJ)} = 2142 \pm 308 \mu\text{mol.kg}^{-1}$; $A_{T(CP)} = 2196 \pm 198 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), os dados do presente trabalho ainda foram mais elevados.

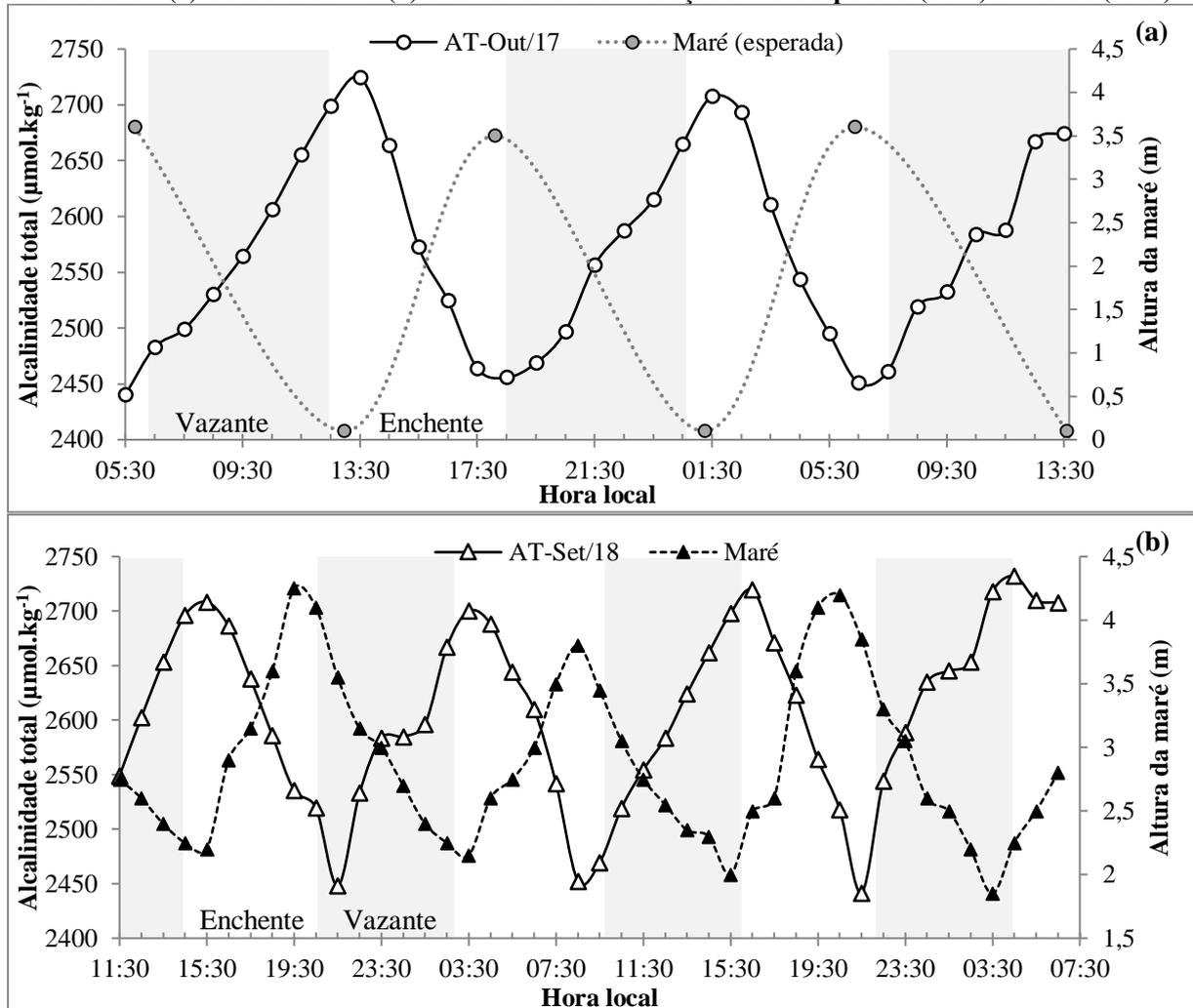
Supõem-se que essa diferença seja devido ao fato de o estuário do Rio Jaguaribe estar localizado na região semiárida enquanto que os estuários estudados por Gaspar *et al.* (2018) estão localizados em uma região que apresenta maior volume de precipitação que o Jaguaribe, ao fato de que os autores realizaram as coletas de água para análise apenas durante a baixa-mar de marés de sizígia e ao fato de que os valores de salinidade observados nos estuários do Pernambuco foram inferiores aos encontrados no Rio Jaguaribe (salinidades de 34 e 35,5 respectivamente para o CP e a BJ durante o período seco).

Os dados de alcalinidade total aqui apresentados também foram mais elevados que valores médios relatados por Jiang *et al.* (2014) para os oceanos Atlântico ($2296 \pm 8 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), Pacífico ($2300 \pm 6 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) e Índico ($2289 \pm 6 \mu\text{mol.kg}^{-1}$). Os autores explicam que a variabilidade da A_T em regiões oceânicas de mar aberto é principalmente controlada por diluição simples causada pela precipitação e evaporação. No entanto, estuários são áreas mais sensíveis a mudanças nessas variáveis do que o oceano aberto.

Oliveira *et al.* (2018) caracterizaram a variabilidade de parâmetros do sistema carbonato ($p\text{CO}_2$, pH e A_T) numa escala temporal do ciclo de maré (a cada hora por 13h de cada vez) em um estuário com padrão de mesomarés em Portugal em um ponto fixo durante o Outono de 2007, quando a vazão do rio estava em seu ponto mínimo. O estuário do Tagus é intensamente represado assim como o Jaguaribe, as porções superior e média da bacia desse rio se encontram em uma região semiárida enquanto na porção inferior, onde se encontra o estuário, um clima oceânico prevalece. Ainda assim, os valores de alcalinidade total (normalizada para 35 de salinidade) relatados no estudo variaram inversamente à maré da mesma forma que o observado no presente estudo. Os autores concluíram que isso se deve ao transporte de águas marinhas mais quentes e biologicamente ativas e pobres em alcalinidade para o interior do

estuário durante a maré enchente, uma vez que a salinidade, temperatura e clorofila seguiram o padrão das marés, apresentando valores máximos durante as marés altas.

Figura 16 – Distribuição temporal da alcalinidade total do estuário do rio Jaguaribe, para amostragens realizadas em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018 em relação a maré esperada (2017) e medida (2018).



Elaboração: a autora.

Whitfield e Turner (1986) foram um dos primeiros autores a identificar que a alcalinidade tende a se comportar como uma propriedade conservativa durante a mistura das águas no interior dos estuários, quando se considerando um estuário dominado por processos inorgânicos. Hoppema (1990) afirma que o conjunto de fatores que influenciam o processo de mistura da A_T é único para cada estuário, mas este tende a se comportar de forma conservativa.

A alcalinidade observada no presente estudo foi correlacionada de forma positiva e significativa com a salinidade ($r_{\text{Out}/17} = 0,97$; $r_{\text{Set}/18} = 0,98$) durante ambas as amostragens. Foram realizadas duas regressões lineares entre a salinidade e a A_T de cada mês. Os valores de $R_{\text{Out}/17}^2$ e $R_{\text{Set}/18}^2$ foram de 0,95, o que nos informa que a salinidade pode explicar 95% da variação da alcalinidade total das campanhas.

Os valores de A_T foram normalizados (nA_T) segundo a Equação 29 abaixo, onde S se refere aos valores de salinidade medidos *in situ* e S_{Ref} se refere a salinidade média do estuário observada em um estudo anterior realizado pela autora em 2015 ($S_{Ref} = 35,00$ para ambas). As correlações foram refeitas com os dados normalizados de A_T e se mantiveram elevadas ($r_{Out/17} = 0,88$; $r_{Set/18} = 0,96$).

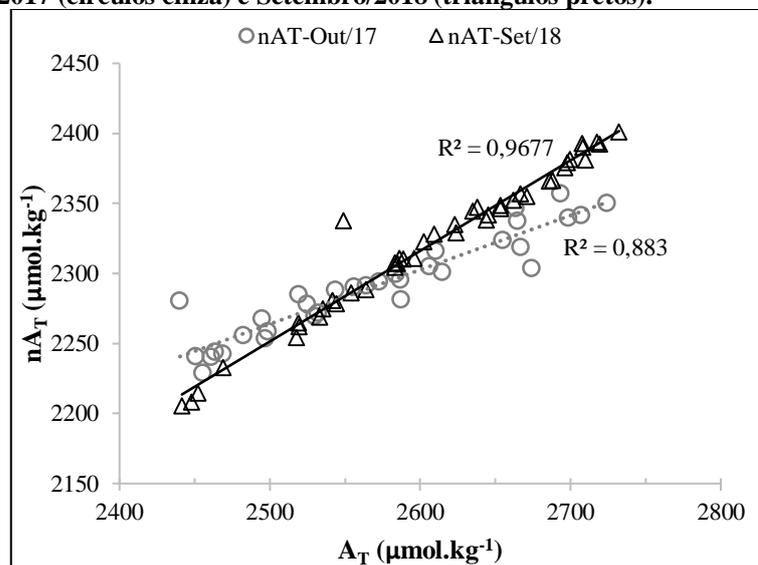
Equação 29

$$nA_T = \left(\frac{A_T}{S}\right) * S_{Ref}$$

Assim como no presente estudo, outros autores já obtiveram equações da regressão linear entre a A_T e a salinidade com valores do intercepto negativo. Segundo estudo de Schneider, Wallace e Körtzinger (2007) realizado no Mar Mediterrâneo, isso se deve às altas taxas de evaporação que provocam um aumento da salinidade e da A_T . Esse aumento proporcional da alcalinidade total com a salinidade se deve, segundo Lee *et al.* (2006), ao fato de que as concentrações das principais espécies químicas (HCO_3^- , CO_3^{2-} e $B(OH)_4^-$) que contribuem para o A_T serem diretamente influenciadas pelo aumento da salinidade. Assim processos que alterem a salinidade (nomeadamente adição ou remoção de água doce) também afetaram a variabilidade da A_T .

Segundo Cai *et al.* (2010) se uma parcela da água é influenciada apenas pela precipitação e evaporação, a alcalinidade normalizada não difere tanto da original, pois o par de valores de salinidade e alcalinidade somente se move ao longo desta linha de mistura. Isso foi verdade para o presente estudo uma vez que as retas de regressão entre os dados normalizados e não normalizados (Figura 17) foi muito próximo da proporção 1:1 ($R^2_{Out/17} = 0,87$; $R^2_{Set/18} = 0,97$).

Figura 17 – Regressão linear entre os dados de alcalinidade total normalizada e não-normalizada para os meses de Outubro/2017 (círculos cinza) e Setembro/2018 (triângulos pretos).



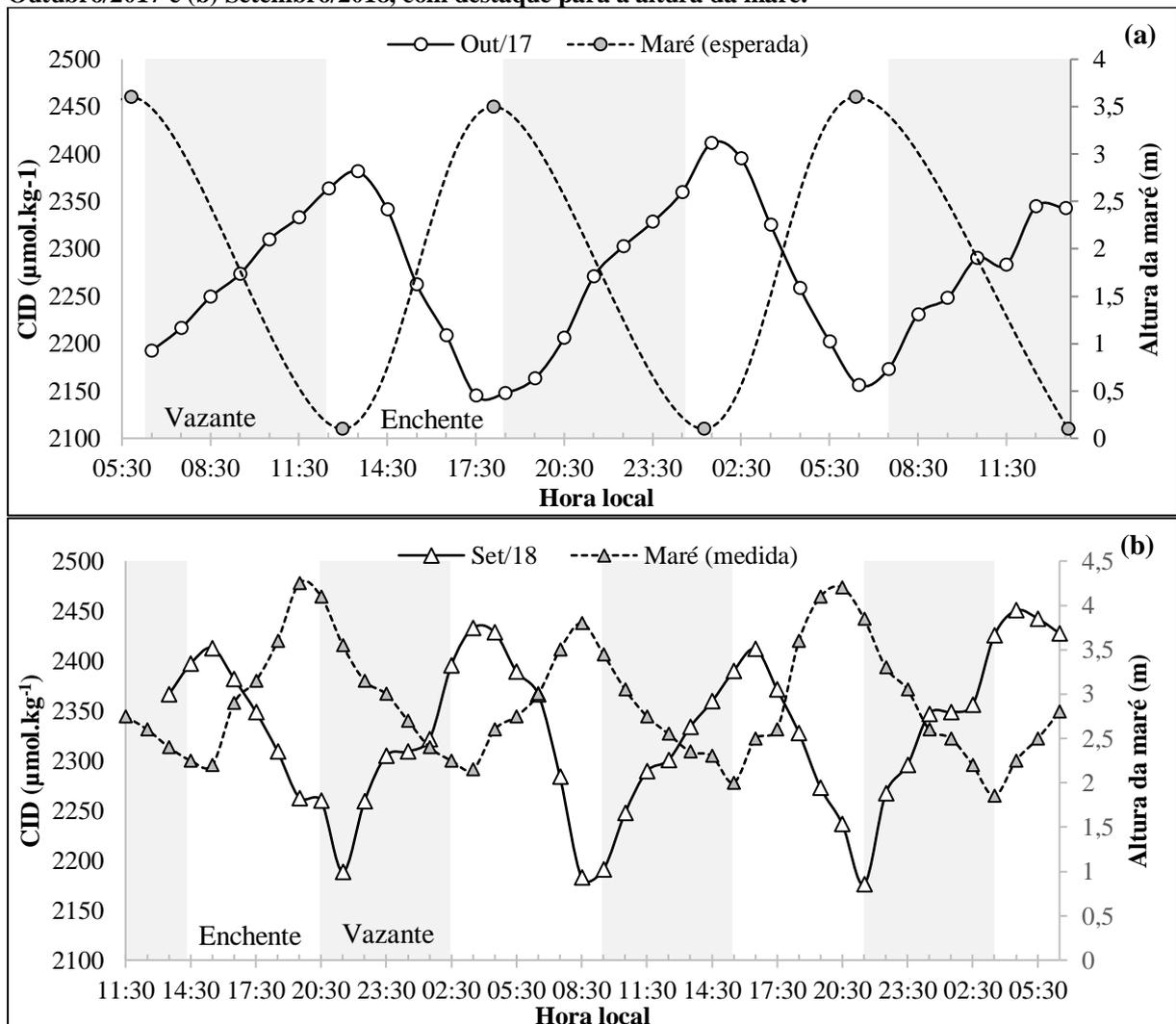
Elaboração: a autora.

Resumidamente, a alcalinidade total tende a apresentar um comportamento diretamente proporcional à salinidade, sendo afetada pelos processos que alterem essa variável, o que foi observado por alguns trabalhos: (PROUM *et al.*, 2018; GASPAR *et al.*, 2018), incluindo a presente dissertação.

5.4.2. Carbono inorgânico dissolvido

Os dados de carbono inorgânico dissolvido calculados (CID) apresentaram uma variação baixa para ambos os meses de coleta ($CV < 10\%$). O CID do mês de Outubro/2017 apresentou valor médio de $2272,35 \pm 76,78 \mu\text{mol.kg}^{-1}$. Em Setembro/2018, a média foi de $2330,15 \pm 75,65 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (Figura 18). O excesso de CID variou entre $57,97$ a $141,02 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, com média de $100,86 \pm 20,85 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ para Outubro/2017 e entre $86,24$ a $164,95 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, com média de $129,17 \pm 17,94 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ em Setembro/2018.

Figura 18 – Concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID – $\mu\text{mol.kg}^{-1}$) nos meses de (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018, com destaque para a altura da maré.



Elaboração: a autora.

Em estudo prévio realizado no estuário do rio Jaguaribe, Cavalcante (2015) obteve uma concentração média geral mais elevada para estação seca, $2721,08 \pm 276,17 \mu\text{mol.kg}^{-1}$. A autora observou que os valores de CID médios obtidos durante a maré enchente ($2379,93 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) foram mais elevados que aqueles obtidos durante a vazante ($1990,05 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) naquele período.

Ao se comparar os valores do presente estudo com outros realizados em estuários ao redor do mundo, nota-se que os valores foram quase tão elevados quanto aqueles encontrados por Cai *et al.* (2015) no Rio Mississippi ($2421 \pm 480 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), um dos maiores rios do mundo. No geral, os valores de concentração de CID foram similares ou superiores aos encontrados na Baía de Guanabara ($2044 \pm 268 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, valor máximo relatado) por Cotovicz Jr et al. (2019); e em comparação a dados obtidos em outro estuário semiárido, a concentração de CID no rio Jaguaribe foi superior a observada por Yao e Hu (2017) durante o período de seca ($2194,4 \pm 156,80 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) no estuário do Mission-Aransas no Texas.

Dentre os motivos destacados por esses autores como justificativa para suas concentrações de CID, foram citados o intemperismo de rochas carbonáticas na bacia drenagem e alterações da química da água devido a elevadas taxas de evaporação durante o período de seca, além de possíveis mudanças nas práticas do uso da terra da região e controle realizado por processos biológicos. Bass *et al.* (2013) citam a importância da dissolução/precipitação de minerais carbonáticos e dos fatores físicos (temperatura, entrada/saída de água) no controle da variabilidade do CID. Shen *et al.*, (2019), ao estudarem os fatores que controlam a dinâmica espaço-temporal do sistema carbonato na Baía de Chesapeake através de um modelo, mencionam ainda a importância da respiração aeróbica, da redução de sulfatos e dos fluxos entre os sedimentos e a água como fontes internas de CID para um sistema estuarino.

Como previamente mencionado, a bacia do Jaguaribe possui a quase totalidade de sua área situada em rochas cristalinas (BRASIL, 1999), apesar de o Baixo Jaguaribe possuir predominantemente rochas sedimentares, essas são calcários, folhelhos, arenitos finos, médios e argilosos, além de dunas e aluviões (CEARÁ, 2009a) e não rochas sedimentares carbonáticas. Assim, a fonte de CID para o estuário provavelmente é pouco influenciada pelo intemperismo de rochas carbonáticas na bacia de drenagem.

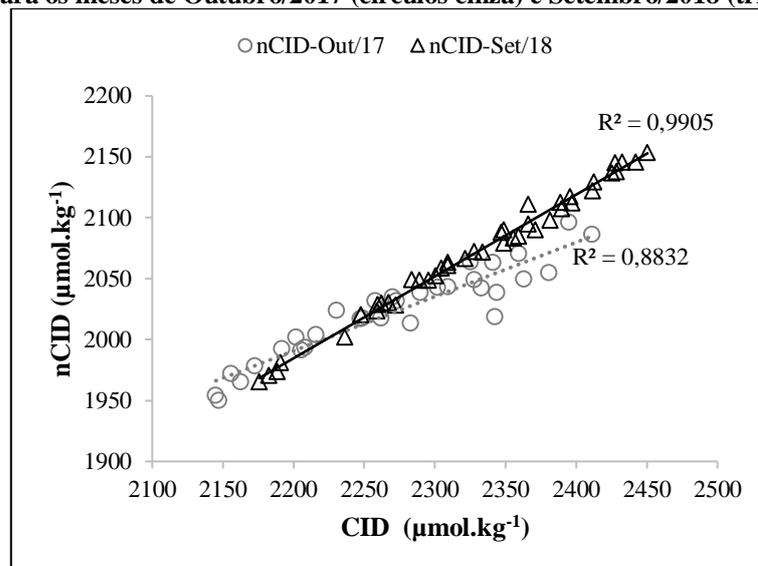
Assim como a alcalinidade total, o carbono inorgânico dissolvido também apresentou correlações significativas com a salinidade ($r_{\text{CID-Out/17}} = 0,94$; $r_{\text{CID-Set/18}} = 0,96$). Esses valores foram normalizados ($n\text{CID}$) e suas correlações com a salinidade se mantiveram elevadas ($r_{n\text{CID-Out/17}} = 0,77$; $r_{n\text{CID-Set/18}} = 0,93$), além disso, os dados de Setembro/2018 foram

significativa e inversamente correlacionados com a altura da maré medida ($r_{CID} = -0,77$; $r_{nCID} = -0,75$).

Tal como a A_T , foram realizadas regressões lineares entre a salinidade e o CID. Respectivamente, 88% e 92% da variação do CID da primeira e segunda campanha foram explicados por variações na salinidade ($R_{Out/17}^2 = 0,88$; $R_{Set/18}^2 = 0,92$).

Seguindo a mesma lógica aplicada a comparação dos dados normalizados e não normalizados da alcalinidade, quanto mais próximo da proporção 1:1, quer dizer que os processos influenciando as variações nas concentrações de CID são aqueles associados à precipitação e evaporação (Figura 19). Assim, pode-se deduzir que os dados de $CID_{Out/17}$ podem ter sido afetados por outros processos, mas mesmo assim tanto esses dados quanto os de Setembro/2018 foram majoritariamente afetados pelos processos que alteram a salinidade ($R_{Out/17}^2 = 0,88$; $R_{Set/18}^2 = 0,99$).

Figura 19 – Regressão linear entre os dados de concentração carbono inorgânico dissolvido normalizada e não-normalizada para os meses de Outubro/2017 (círculos cinza) e Setembro/2018 (triângulos pretos).



Elaboração: a autora.

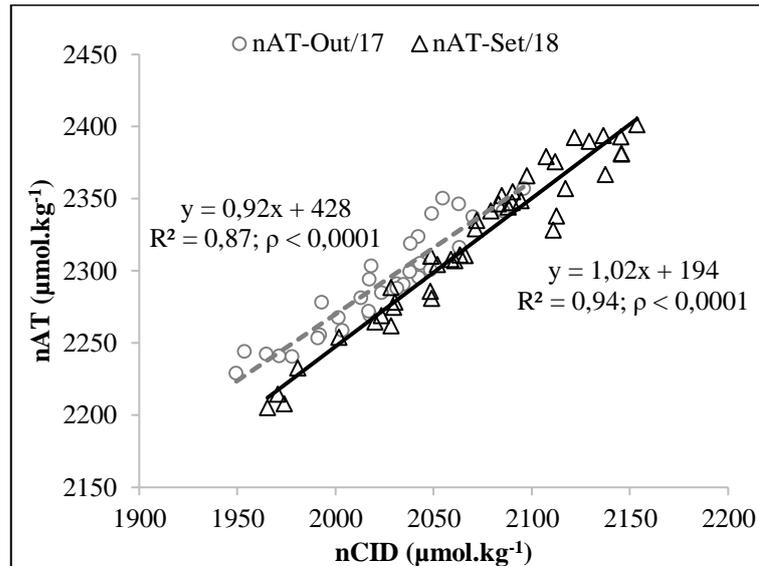
A relação entre a A_T e CID pode ser usada para determinar se as causas da variabilidade dessas variáveis se devem a processos de fotossíntese/respiração (que alteram apenas as concentrações de CID) ou a precipitação/dissolução de carbonato de cálcio, que alteram ambos (BATES *et al.*, 1998b). O impacto causado pelo processo de biomineralização realizado por organismos produtores de conchas carbonáticas segue a reação descrita por Hu *et al.* (2015). Fica óbvio pela reação de calcificação descrita na Equação 30, que ocorre o consumo de alcalinidade (CAI *et al.*, 2010).

Equação 30



A comparação entre a A_T e a concentração de CID (Figura 20) foi realizada com os dados normalizados para uma salinidade de 35,00, que representa a salinidade média de dados obtidos a partir de um estudo anterior (SILVA, 2016), como forma de retirar a variabilidade associada à salinidade.

Figura 20 – Regressões lineares entre os dados de alcalinidade total e carbono inorgânico dissolvido normalizados para uma salinidade de 35 para os meses de Outubro/2017 (círculos cinza) e Setembro/2018 (triângulos pretos).



Elaboração: a autora.

Se as retas observadas geradas fossem constantes em no eixo y, os únicos processos atuantes seriam os processos biológicos, que alteram somente as concentrações de carbono inorgânico dissolvido. Por outro lado, se a reta apresentasse uma inclinação mais elevada na proporção de 2:1, seria um indicativo de que o processo predominante atuando no controle das variações dessas variáveis do sistema carbonato seria a precipitação/dissolução do carbonato de cálcio.

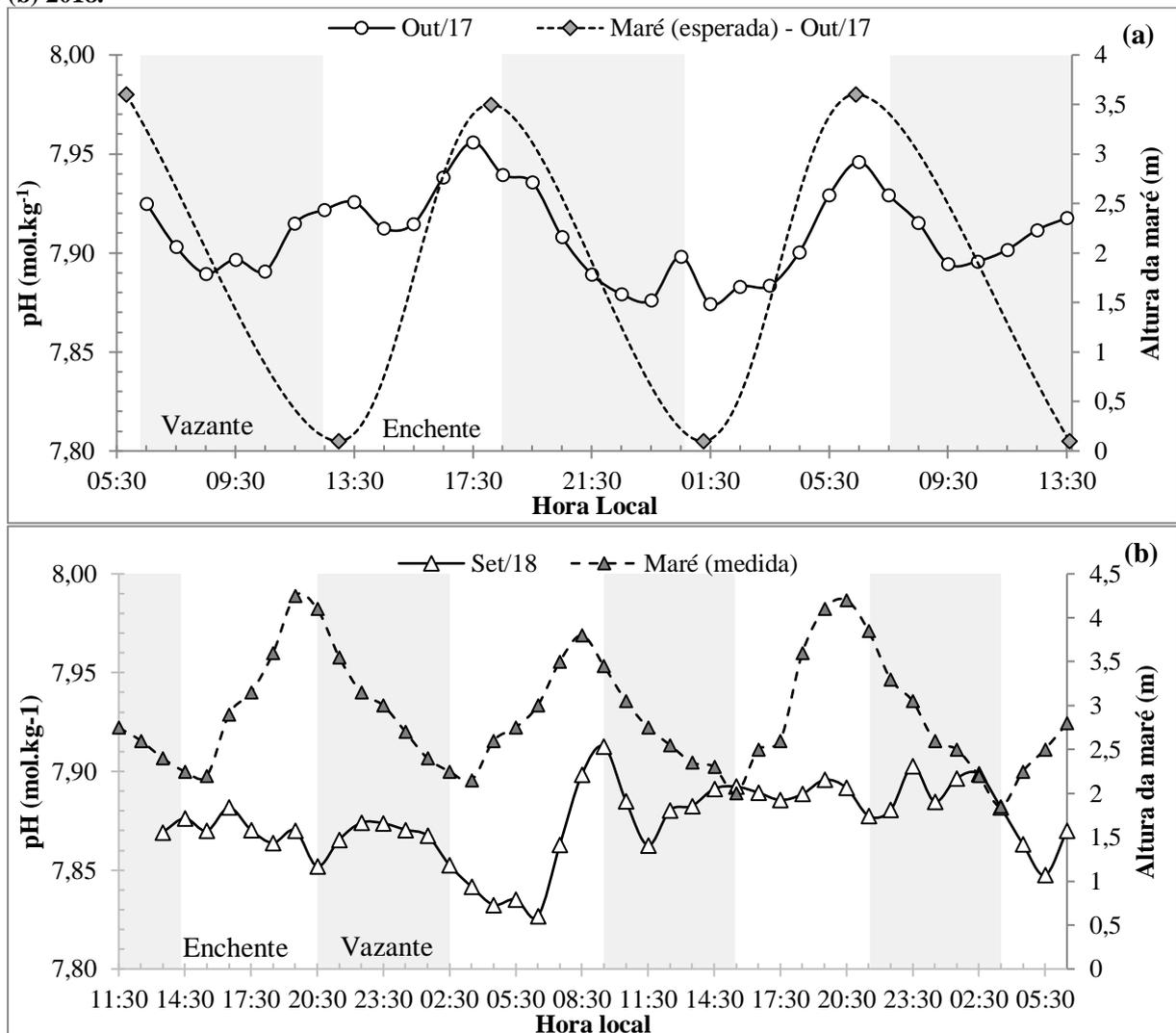
Os ajustes das retas de regressão foram elevados para os dois conjuntos de dados, estando próximo a proporção 1:1, $R_{\text{Out}/17}^2 = 0,87$; $R_{\text{Set}/18}^2 = 0,94$. Assim, os processos que governam a variabilidade da A_T e do CID no estuário do Rio Jaguaribe são uma combinação dos processos de precipitação/dissolução do carbonato de cálcio (que causariam alterações na proporção 2:1) com pequenas variações induzidas pelos processos de fotossíntese/respiração. Esses por sua vez, são possivelmente afetados pela sazonalidade da região, uma vez que segundo Lazar *et al.* (1983) a evaporação da água salgada provoca a precipitação de minerais em uma ordem específica: CaCO_3 , gesso e halita. Esse processo causa mudanças na composição e na força iônica da solução, o que afeta o sistema carbonato diminuindo a

solubilidade do CO_2 , devido ao efeito da precipitação salina, alterando assim as constantes de dissolução do ácido carbônico e a solubilidade do CaCO_3 .

5.4.3. pH

As distribuições do pH calculado indiretamente a partir dos dados de $\text{pCO}_{2\text{D}}$ e alcalinidade total com o uso do programa CO2SYS (PIERROT; LEWIS; WALLACE, 2006) podem ser consideradas homogêneas ($\text{CV} < 1\%$) para ambas as amostragens. O pH foi calculado em escala total utilizando-se as constantes de Lueker Dickson e Keeling (2000). A Figura 21a apresenta a distribuição horária dos dados da primeira campanha, cuja média foi de $7,91 \pm 0,02$, dados variando entre 7,87 – 7,96 e que aparentam estar relativamente em fase com a altura da maré esperada. A Figura 21b ilustra os dados da segunda campanha, cuja média foi de $7,87 \pm 0,02$, dados variando entre 7,83 - 7,91, sem apresentar um padrão claro de variação.

Figura 21 – Distribuição horária do pH no estuário do rio Jaguaribe durante a estação seca de (a) 2017 e (b) 2018.



Elaboração: a autora.

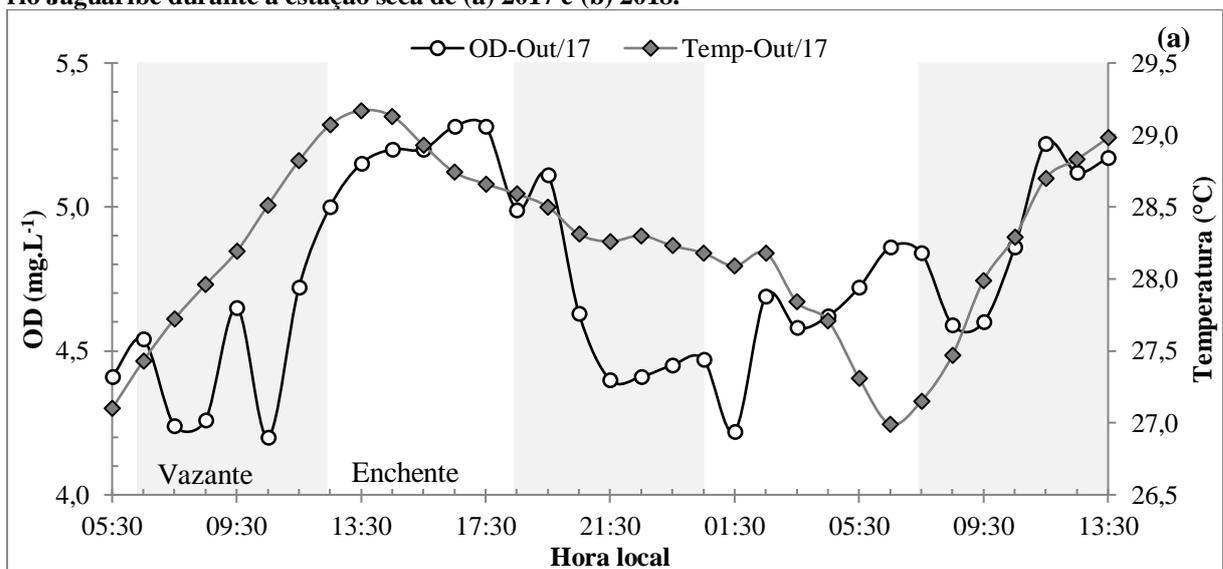
Mais detalhes sobre a correlação inversa entre os dados de pH e $p\text{CO}_2$ ($r_{\text{Out}/17} = -0,95$; $r_{\text{Set}/18} = -0,90$) serão apresentados na próxima seção. Essa correlação é esperada, sendo um dos efeitos mais amplamente conhecidos do processo de acidificação das águas. No entanto, as correlações entre o pH, $p\text{CO}_2$ e A_T ($r_{\text{Out}/17} = -0,48$) devem ser desconsideradas, já que o primeiro foi calculado a base nas demais.

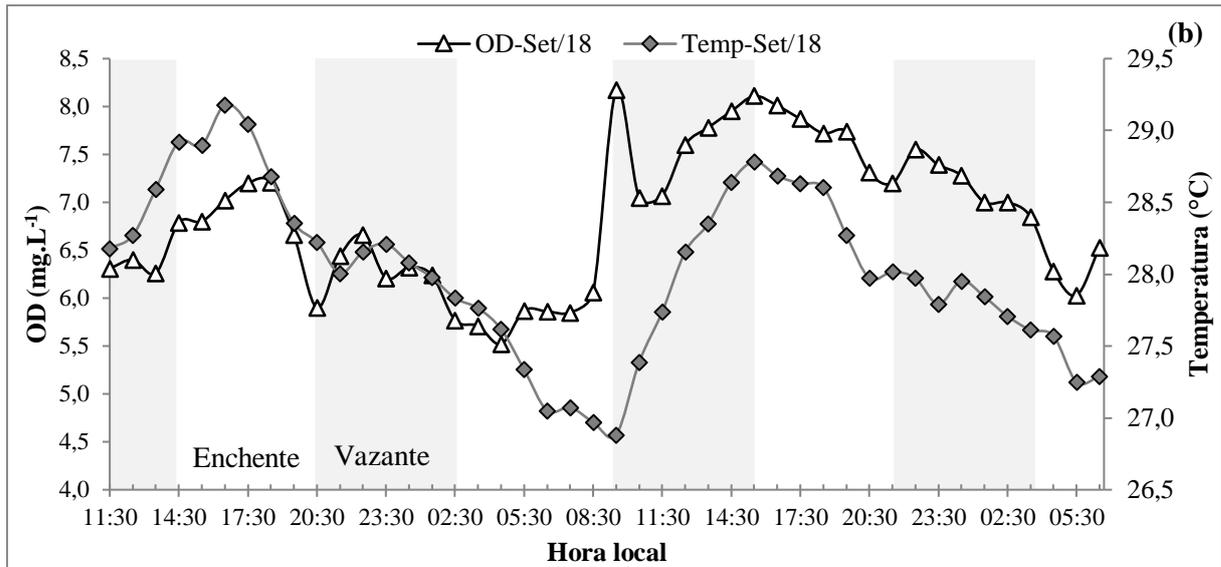
5.5. Oxigênio Dissolvido

A Figura 22 a seguir ilustra as variações no teor de oxigênio dissolvido (OD) durante as duas campanhas realizadas no estuário do rio Jaguaribe. Durante coletas realizadas em Outubro/2017, o OD variou entre 4,20 e 5,28 mg.L^{-1} , com média de $4,75 \pm 0,34 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 22a). As concentrações observadas em Setembro/2018 foram mais elevadas variando entre 5,52 e 8,17 mg.L^{-1} , com média de $6,83 \pm 0,74 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 22b). As distribuições apresentaram baixa variabilidade ($\text{CV} = 7,2\%$ e $10,8\%$ respectivamente).

Logo, o estuário apresentou característica subóxicas e concentração inferiores as recomendadas pela Resolução CONAMA n°357/2005, que estabelece que esse tipo de água não deva apresentar valores inferiores a 6 mg.L^{-1} principalmente durante a primeira amostragem. Entretanto, essa resolução não faz menção ao efeito da temperatura sobre a solubilidade dos gases, sendo esse um fator importante especialmente considerando-se que o local de amostragem se encontra em região de clima semiárido.

Figura 22 – Distribuição horária da temperatura e das concentrações de oxigênio dissolvido no estuário do rio Jaguaribe durante a estação seca de (a) 2017 e (b) 2018.





Elaboração: a autora.

Apesar de estatisticamente não ser possível dizer que há diferenças entre as concentrações médias de oxigênio (Tabela 17) observadas durante o dia e a noite ($t_{\text{Out}/17}(31) = 1,86$; $t_{\text{Set}/18}(42) = 0,30$; $\rho > 0,05$), nem entre aquelas obtidas durante as marés enchente e vazante ($t_{\text{Out}/17}(31) = 1,33$; $t_{\text{Set}/18}(42) = -0,58$; $\rho > 0,05$), ainda é possível notar uma tendência de concentrações mínimas de OD antes do amanhecer, com subsequente incremento no OD até atingirem valores máximos no final da tarde, quando começa a ocorrer diminuição nas concentrações.

Esse tipo de variação implica dizer que a dinâmica do OD é influenciada pela atividade biológica através do ciclo diário da fotossíntese (produção de oxigênio durante o dia) e respiração (consumo de oxigênio durante a noite), um comportamento muito bem documentado por diversos estudos ao longo do anos (por exemplo, NICHOLSON *et al.*, 2015; REYES; MERINO, 2006). Tyler, Brady e Targett (2009) mencionam que desvios nesse padrão geral da variação das concentrações de OD acontecem principalmente devido a variáveis ambientais abióticas como temperatura, insolação, precipitação, maré, vazão e vento.

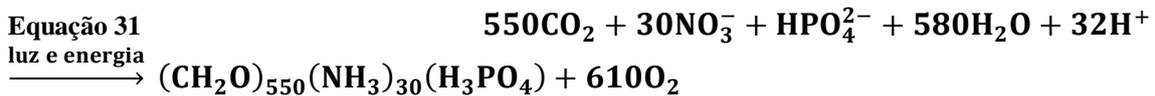
Tabela 17 – Concentrações médias de oxigênio dissolvido por estágio da maré e período do dia.

Condições Ambientais		Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)			
		Outubro/2017		Setembro/2018	
		<i>n_a</i>	Média	<i>n_a</i>	Média
Maré	Enchente	12	4,85 ± 0,36	18	6,75 ± 0,79
	Vazante	21	4,69 ± 0,32	26	6,88 ± 0,71
Ciclo diuturno	Dia	22	4,82 ± 0,36	22	6,94 ± 0,80
	Noite	11	4,60 ± 0,26	22	6,72 ± 0,67

Elaboração: a autora.

Os dados de oxigênio de ambas as campanhas foram correlacionados de forma significativa, a um nível de significância de 5%, com a temperatura ($r_{\text{Out}/17} = 0,55$; $r_{\text{Set}/18} = 0,41$) e com o pH ($r_{\text{Out}/17} = 0,68$; $r_{\text{Set}/18} = 0,77$). Os dados de $\text{OD}_{\text{Set}/18}$ foram ainda correlacionados com a velocidade do vento ($r = 0,35$).

A fixação do carbono pela fotossíntese realizada por organismos marinhos é geralmente acompanhada por mudanças previsíveis no pH do meio circundante. Assim, mudanças no pH podem ser usadas como uma medida da absorção fotossintética de carbono por micro e macroalgas (AXELSSON, 1988). Uma adaptação da reação de fotossíntese apresentada na equação abaixo e feita por Atkinson e Smith (1983) para incluir a razão C:N:P de macrófitas marinhos, torna evidente o consumo de CO_2 e de H^+ , que levam a diminuição da pCO_2 e aumento do pH, resultando na produção de O_2 .



Trabalhos como o de Revsbech *et al.* (1995) também observaram correlações positivas entre OD e pH ao realizarem medidas diretas dessas variáveis e de indicadores de fotossíntese em tecido de corais. A atividade fotossintética das zooxantelas resultou em supersaturação de O_2 e em pH mais alcalinos no tecido dos corais e no meio circundante devido à fixação de CO_2 pelas microalgas. No escuro, a respiração do coral diminuiu a concentração de OD e o pH.

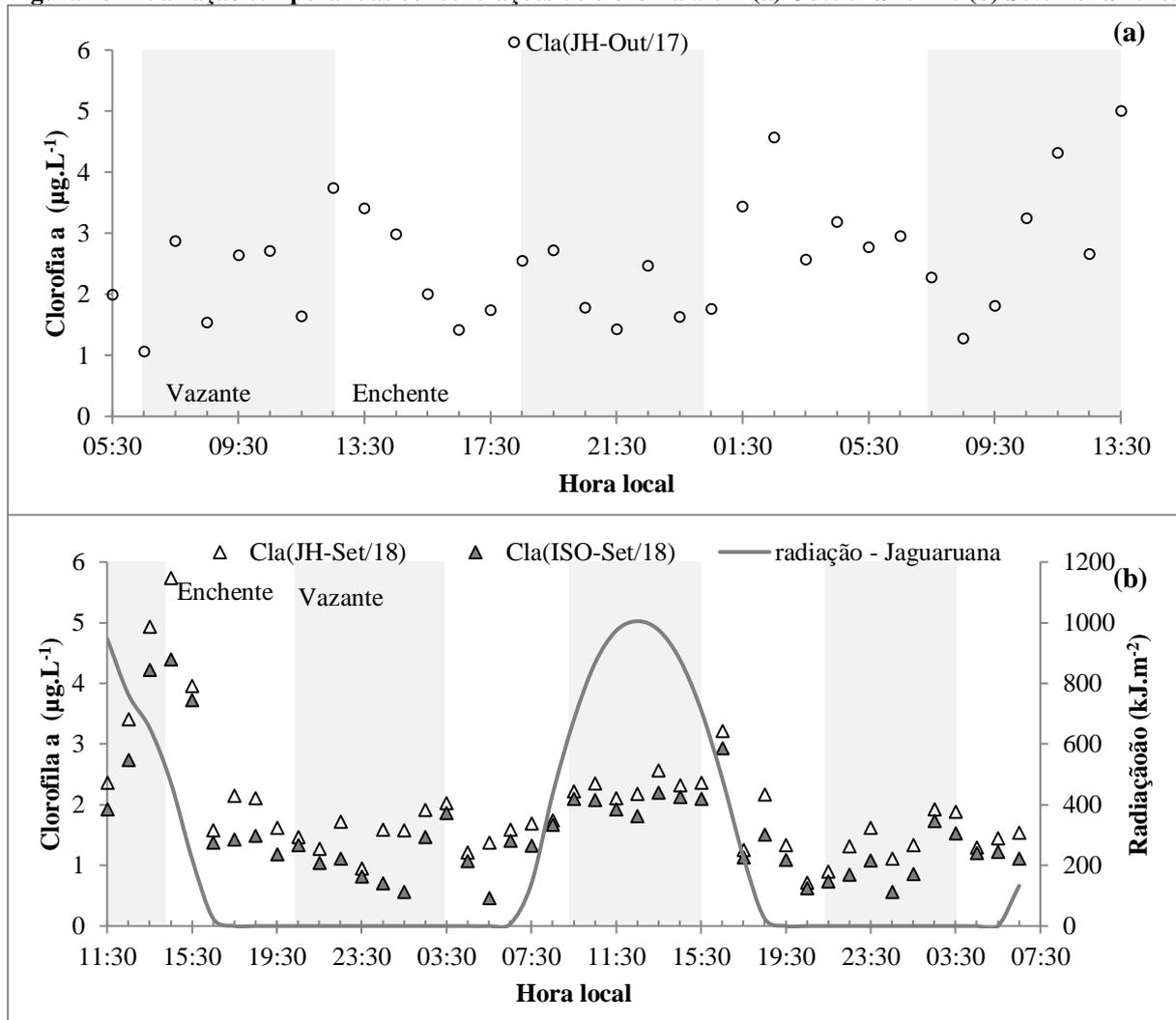
É um fato bem conhecido que a solubilidade do oxigênio depende da temperatura e da salinidade da água (WEISS, 1970), considera-se que a solubilidade do oxigênio é inversamente proporcional a essas propriedades da água (SOUSA; GUPTA, 1986), então seria de se esperar que a relação entre o OD e a temperatura fosse negativa. No presente estudo, a correlação positiva se deve ao fato de que essas duas variáveis se comportaram de forma similar ao longo das horas de amostragem.

Regressões lineares múltiplas foram realizadas entre os dados de OD, temperatura e pH. Ambas foram válidas, segundo suas respectivas ANOVAs, assim os modelos são válidos ($F_{2;29} = 35,22$; $F_{2;39} = 40,28$; $p < 0,05$, para os meses de outubro e setembro, respectivamente). Não houve problemas de colinearidade ($\text{VIF} = 1$ para ambos). O valor ajustado de $R_{\text{Out}/17}^2$ foi de 0,71, o que nos informa que a temperatura e o pH podem explicar 71% da variação do oxigênio dissolvido. Em relação a regressão calculada para os dados de setembro, o $R_{\text{Set}/18}^2$ ajustado foi 0,66 e assim 66% da variação do OD desse mês pode ser explicado pelas variáveis escolhidas.

5.6. Clorofila *a*

A variação observada nos dados de clorofila *a* foi alta ($CV > 35\%$) para ambos os meses de coleta. Os dados de Outubro/2017, calculados com equações propostas por Jeffrey e Humphrey (1975) ($Cl_{a(JH-Out/17)}$), apresentaram valores mínimos e máximos de $1,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $5,01 \mu\text{g.L}^{-1}$, cuja média foi de $2,55 \pm 0,97 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em Setembro/2018, os valores da $Cl_{a(JH-Set/18)}$ variaram entre $0,71$ e $5,73 \mu\text{g.L}^{-1}$ com média de $1,98 \pm 0,98 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os dados de setembro calculados com as equações propostas pela ISO 10260 (1992) ($Cl_{a(ISO-Set/18)}$) variaram entre $0,46$ e $4,39 \mu\text{g.L}^{-1}$ com média de $1,58 \pm 0,89 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 23). As médias das concentrações de Setembro/2018 calculadas com diferentes equações não foram diferentes entre si ($t(86) = 1,97, \rho > 0,05$).

Figura 23 – Variação temporal das concentrações de clorofila *a* em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.



Elaboração: a autora.

Os valores do presente trabalho foram menos elevados que os obtidos em estudo sobre a variação espacial da concentração de clorofila no estuário do Rio Jaguaribe, realizado

durante marés de quadratura da estação seca de 2005 por Eschrique (2007). Essa autora observou uma variação da clorofila entre 1,2 a 8,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ao longo das estações de coleta, cuja média foi de 3,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A concentração média encontrada pela autora no ponto amostragem equivalente ao do presente trabalho foi de 2,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$. No entanto, talvez esses valores mais elevados da clorofila estejam relacionados com o fato da amostragem realizada por Eschrique (2007) ter ocorrido durante a quadratura, quando a maré pode ser menos eficiente, aumentando o tempo de residência dentro do estuário, o que favorece o crescimento fitoplanctônico.

Eschrique (2011) estudou a variação das concentrações de clorofila ao longo de 13 horas de amostragem em duas estações fixas no estuário do rio Jaguaribe. A concentração média obtida na estação próxima a utilizada no presente estudo foi de 4,27 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A autora observou que os resultados da estação localizada na parte superior do estuário foram mais elevados (5,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e discute que isso é devido à baixa vazão hídrica e à penetração de grande volume de água marinha no estuário, causando a restrição da mistura das águas marinha e fluvial na porção intermediária do estuário e isolando a parte superior do estuário, fazendo com que haja maior produção de biomassa fitoplanctônica. Os dados apresentados por Eschrique (2007, 2011) não aparentam possuir relação com o estado da maré nem com o período do dia.

Os resultados médios aqui apresentados foram menores que àqueles obtidos por Barroso, Becker, e Melo (2016) durante a estação seca de 2010 nos estuários semiáridos dos rios Ceará (156,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Cocó (80,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Pacoti (4,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e Pirangi (13,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Os três primeiros estuários se localizam na região metropolitana de Fortaleza, estando os dois primeiros localizados em áreas intensamente urbanizadas e apresentando valores mais baixos de salinidade (respectivamente 25,6 e 1,9) enquanto o Pacoti conta com floresta de mangue e salinidades mais elevadas (40). O estuário do Rio Pirangi (salinidade: 47,4) se localiza a 100 km da capital cearense e possui empreendimentos de carcinicultura ao longo do seu curso. As elevadas concentrações de clorofila *a* em três desses ambientes é provavelmente influenciada pela entrada de nutrientes e dejetos de origem antrópica nesses rios.

Quando avaliada em relação às demais variáveis já apresentadas, a $\text{Cla}_{(\text{JH-Out}/17)}$ apresentou correlações com a salinidade ($r = 0,53$), o CID ($r = 0,44$), a A_T ($r = 0,48$) e com o fósforo total e dissolvido ($r = 0,51$; $r = 0,49$, respectivamente). Os dados de Setembro/2018, $\text{Cla}_{(\text{JH-Set}/18)}$ e $\text{Cla}_{(\text{ISO-Set}/18)}$, apresentaram correlações diretas significativas com a temperatura ($r_{\text{JH}} = 0,41$; $r_{\text{ISO}} = 0,37$), A_T ($r_{\text{JH}} = 0,30$), vento (r_{JH} e $r_{\text{ISO}} = 0,35$), radiação ($r_{\text{JH}} = 0,42$; $r_{\text{ISO}} = 0,47$) e fósforo total ($r_{\text{JH}} = 0,37$; $r_{\text{ISO}} = 0,36$); e inversa com altura da maré medida ($r_{\text{JH}} = -0,39$; $r_{\text{ISO}} = -0,37$).

A produção de matéria orgânica devido à fotossíntese é limitada nas camadas superficiais pela disponibilidade de luz, conseqüentemente a relação direta entre a concentração de clorofila e a radiação é esperada. Redfield (1958) declarou que o fósforo é um dos nutrientes limitantes mais importantes em sistemas marinhos. De forma geral, espera-se uma relação inversa entre essas variáveis, uma vez que o crescimento fitoplanctônico consumiria o fósforo disponível na água. As correlações diretas devem ser resultado das altas concentrações de fósforo (mais detalhes na sessão 5.7) observadas no estuário, provenientes de fontes antrópicas e que ultrapassam a proporção fixada por Redfield (1958).

Kahara e Vermaat (2003) realizaram um experimento com macrófitas de água doce para observar a relação entre a capacidade de uso de bicarbonato (HCO_3^-) e a taxa de fotossíntese, já que a habilidade de usar HCO_3^- provavelmente influencia a composição das espécies em ambientes com baixa disponibilidade de carbono. Segundo resultado das autoras, o aumento da disponibilidade de bicarbonato intensificou a fotossíntese porque utilizar HCO_3^- é um mecanismo que reduz a limitação do carbono, assim quanto mais bicarbonato disponível, maior a taxa de fotossíntese. Assume-se a possibilidade de que o mesmo tipo de relação ocorra no estuário do rio Jaguaribe uma vez que as correlações obtidas entre as concentrações de clorofila *a*, CID e A_T foram significativas e diretas.

Um estudo realizado por Abreu *et al.* (2010) sobre a variabilidade temporal do fitoplâncton, através de análises de clorofila *a*, utilizou uma resolução temporal parecida com o presente estudo. Entre outras frequências de amostragem, os autores coletaram amostras a cada 2h por dois ciclos de 24h. Os resultados desses autores indicaram que a hidrologia foi o fator mais importante no controle da variabilidade da clorofila na Lagoa dos Patos, tendo a velocidade do vento sido a variável mais importante no controle da variabilidade da clorofila *a* em escalas de tempo curtas (horas a semanas). Kumar *et al.* (2016) afirmam que a importância do vento vem do seu poder de provocar uma mistura vertical na coluna d'água e provocar a transferência de nutrientes de zonas mais profundas para a superfície.

Não foi observada uma relação entre as variações da média da concentração de clorofila *a* e do ciclo diuturno em Outubro/2017 ($t_{\text{Out}/17}(31) = -0,01$; $\rho > 0,05$), mas essa relação foi estabelecida em Setembro/2018 teve ($t_{\text{JH-Set}/18}(42) = 3,66$; $t_{\text{ISO-Set}/18}(42) = 4,17$; $\rho < 0,05$). Não foram observadas diferenças estatisticamente significantes entre as médias da clorofila *a* obtidas durante as marés enchente e vazante ($t_{\text{Out}/17}(31) = 0,91$; $t_{\text{JH-Set}/18}(42) = -1,15$; $t_{\text{ISO-Set}/18}(42) = -0,89$; $\rho > 0,05$) (Tabela 18).

Segundo Harding *et al.* (1981), as flutuações diárias na atividade fotossintética dependem da espécie de fitoplâncton presente no meio. Espécies pequenas não apresentam

mudanças diárias na atividade fotossintética, enquanto organismos maiores apresentam mudanças uniformes. Para maiores esclarecimentos, recomenda-se um estudo da diversidade fitoplanctônica no estuário do rio Jaguaribe.

Tabela 18 – Concentrações médias de clorofila *a* por estágio da maré e período do dia.

Condições Ambientais		Clorofila <i>a</i> ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
		JH - Out/17		JH - Set/18		ISO - Set/18	
		n_a	Média	n_a	Média	n_a	Média
Maré	Enchente	12	$2,76 \pm 0,88$	18	$1,77 \pm 0,76$	18	$1,44 \pm 0,76$
	Vazante	21	$2,44 \pm 1,01$	26	$2,12 \pm 1,10$	26	$1,68 \pm 0,98$
Ciclo diuturno	Dia	22	$2,55 \pm 1,00$	22	$2,45 \pm 1,16^{(*)}$	22	$2,06 \pm 1,01^{(*)}$
	Noite	11	$2,56 \pm 0,93$	22	$1,50 \pm 0,40^{(*)}$	22	$1,11 \pm 0,38^{(*)}$

Elaboração: a autora. **Nota:** ^(*) indica valores estatisticamente diferentes.

Enquanto a clorofila *a* não é um indicador específico, sendo comumente utilizado para estimar a biomassa em ambientes aquáticos, os seus produtos de degradação podem ser utilizados como indicadores de processos heterotróficos (BIANCHI et al., 2002). A feofitina *a* tem sua formação associada à senescência celular e ao consumo dos organismos fitoplanctônicos por parte do zooplâncton (CARPENTER; ELSER; ELSER, 1986; STROM, 1993; SPOONER; KEELY; MAXWELL, 1994). Assim, os valores de concentração de feofitina representariam a porção morta da clorofila.

No presente estudo, a concentração da feofitina *a* foi avaliada apenas para o mês de Setembro/2018 e variou entre 0,14 e 2,44 $\mu\text{g.L}^{-1}$ com média de $0,72 \pm 0,50 \mu\text{g.L}^{-1}$. A razão entre as concentrações de feofitina e clorofila *a* é um índice do grau de decaimento da clorofila com maiores proporções representando materiais mais decompostos (BIANCHI et al., 2002). Em geral o estuário apresentou baixa razão de degradação, uma vez que durante a maior parte do período amostral esses valores foram abaixo de 1. Esse mesmo tipo de comportamento já foi previamente observado em estudos anteriores (ESCHRIQUE, 2007, 2011).

Em estudo realizado nos rios Cocó, Pacoti e Pirangi, Schettini, Valle-Levinson e Truccolo (2017) apontam o padrão natural do ciclo das marés, o aumento da perda de água por evaporação, a diminuição do tempo de residência e o represamento dos rios como fatores que aumentam a eficiência na retenção de materiais, como os efluentes ricos em material orgânico que vem das fazendas de carcinicultura (presentes no rio Pirangi), o que pode resultar em aumento das concentrações de clorofila. Esses fatores também são observados no estuário do Rio Jaguaribe.

Em ambas as amostragens foi observada, mas não quantificada, a aparição de macroalgas bênticas (*Ulva sp.*) durante a virada das marés, tendo essas algas provavelmente

sido arrancadas e deslocadas dentro do estuário de acordo com a força da maré. Esse gênero é reconhecido como oportunista, estando presente em ambientes eutrofizados e tendo uma alta taxa de absorção de nutrientes (SCANLAN *et al.*, 2007).

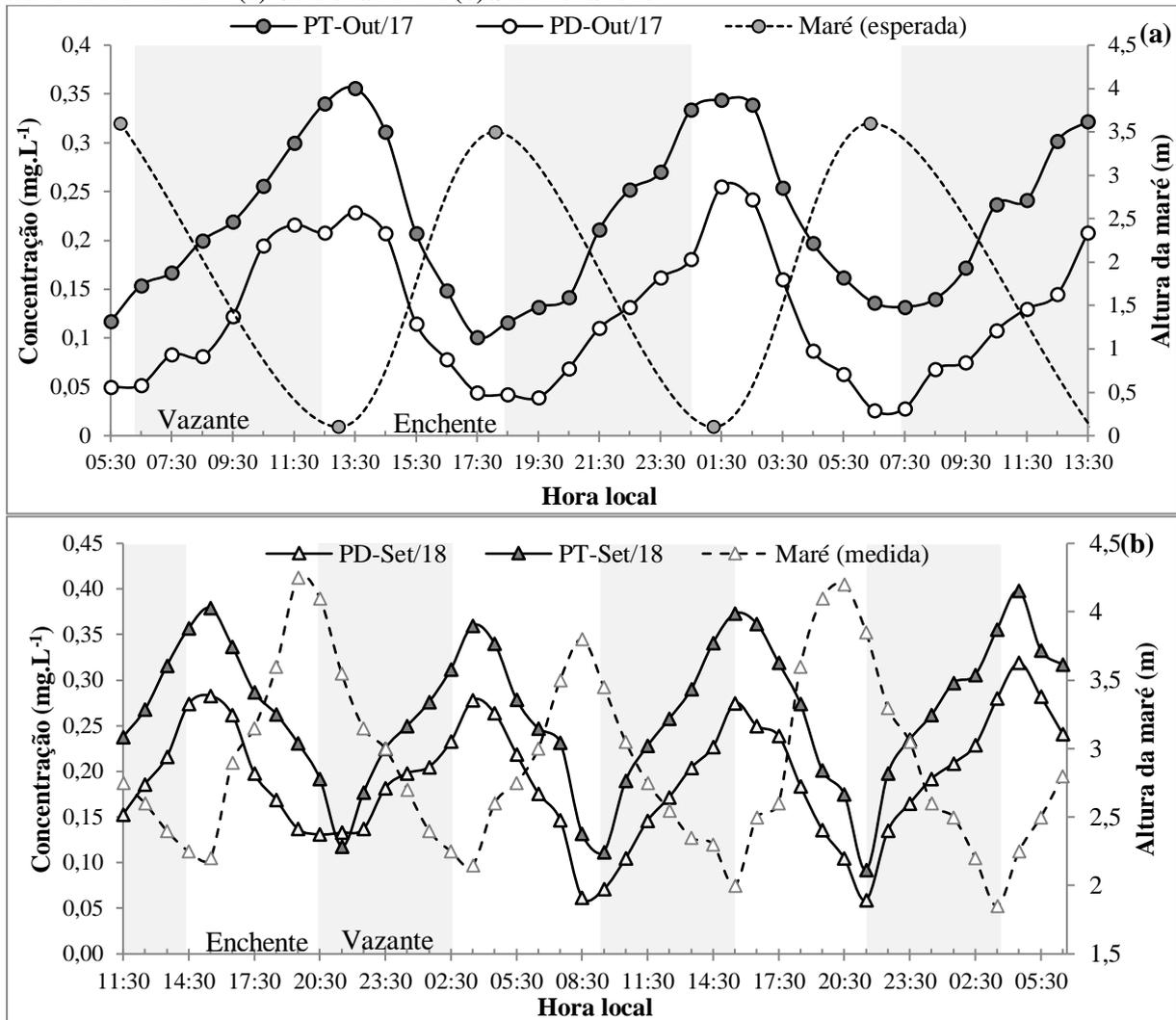
5.7.Fosfato

O limite de detecção do espectrofotômetro utilizado foi menor que $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$. Ambas as frações de fosfato analisadas nas amostragens apresentaram variação elevada ($CV > 30\%$). Os resultados obtidos do fosfato total (PT) e dissolvido (PD) na região estuarina do Jaguaribe durante a amostragem de Outubro/2017 ($PT_{(Out/17)}$ e $PD_{(Out/17)}$) variaram respectivamente entre $0,10$ a $0,37 \text{ mg.L}^{-1}$; e $0,03$ a $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$, cujas médias foram $0,22 \pm 0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,12 \pm 0,07 \text{ mg.L}^{-1}$. Os resultados para amostragem de Setembro/2018 variaram entre $0,09$ e $0,40 \text{ mg.L}^{-1}$ com média de $0,27 \pm 0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ para o $PT_{(Set/18)}$; e entre $0,06$ e $0,32 \text{ mg.L}^{-1}$ com média de $0,19 \pm 0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ para o $PD_{(Set/18)}$. Essas concentrações são muito superiores à concentração máxima de fosfato total recomendada pela resolução CONAMA 357/2005 de $0,062 \text{ mg.L}^{-1}$.

Um estudo anterior realizado no estuário do Rio Jaguaribe encontrou valores menores que os aqui apresentados para o fosfato dissolvido, variando entre $0,006$ e $0,118 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $0,046 \text{ mg.L}^{-1}$ para Novembro/2009 (ESCHRIQUE, 2011). Foi também observada uma diminuição nas concentrações de fosfato dissolvido ao decorrer do dia; essa alteração foi considerada como sendo resultado do movimento de maré e aportes continentais, consumo pelos produtores primários e por associação ao material particulado dentro do seu ciclo biogeoquímico.

Os dados de fosfato (Figura 24) apresentaram comportamento semelhante aos da salinidade e da alcalinidade total em relação à altura da maré (estimada em Outubro/2017 e medida em Setembro/2018), onde as concentrações de fosfato aumentaram durante a maré vazante e diminuíram durante a enchente, fato também observado por outros autores (MONTANI *et al.*, 1998; DAS; DAS; SAHOO, 1997; LONG *et al.*, 2018).

Figura 24 – Variação temporal das concentrações de fosfato total (PT) e fosfato dissolvido (PD) em relação à altura da maré em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.



Elaboração: a autora.

Fonseca (2009) observou valores de concentração de fosfato dissolvido e total elevados, variando entre 0,199 a 0,617 mg.L⁻¹ e 0,304 e 1,510 mg.L⁻¹, com médias respectivas de 0,294 mg.L⁻¹ e 0,836 mg.L⁻¹ para a Gamboa do Cumbe, um canal secundário no estuário do Rio Jaguaribe, cuja entrada se localiza de frente pra área de estudo. Essa Gamboa sofreu desmatamento de mangue, como consequência da implantação dos empreendimentos de carcinicultura (BRASIL, 2005a).

Efluentes de carcinicultura podem contribuir significativamente para o aumento da carga de nutrientes em ambientes costeiros. Trott e Alongi (2000) documentaram o impacto de efluentes de carcinicultura na qualidade da água em um estuário na Austrália, através de estudos pré- e pós-impacto dos teores de fósforo e outros parâmetros em áreas impactadas e áreas controle. Segundo os resultados desses autores, não houve grandes variações das concentrações de fósforo dissolvido e inferiram que o estuário tem capacidade de tolerar entradas periódicas

de efluentes da carcinicultura, através da assimilação ou transformação desses nutrientes. Porém deve-se levar em conta que o estuário estudado por eles aparenta ter uma floresta de mangue saudável.

Fonseca (2009) indica que a fonte mais provável do fósforo para o estuário do Rio Jaguaribe provém do efluente das fazendas de carcinicultura localizados no Canal do Cumbe atuarem como uma das fontes de fósforo para o estuário.

Correlações foram observadas entre o $PT_{(Out/17)}$, o $PT_{(Set/18)}$, $PD_{(Out/17)}$ e a $PD_{(Set/18)}$ e a salinidade ($r_{PT} = 0,96$ para ambos os meses de amostragem; $r_{PD(Out/17)} = 0,94$; $r_{PD(Set/18)} = 0,96$), o CID ($r_{PT(Out/17)} = 0,98$; $r_{PT(Set/18)} = 0,96$; $r_{PD} = 0,96$ para ambos), a A_T ($r_{PT(Out/17)} = 0,99$; $r_{PT(Set/18)} = 0,97$; $r_{PD} = 0,96$ para ambos), a temperatura ($r_{PT(Out/17)} = 0,54$; $r_{PT(Set/18)} = 0,34$; $r_{PD(Out/17)} = 0,56$) e clorofila *a* ($r_{PT(Out/17)} = 0,51$; $r_{PT(Set/18)} = 0,37$; $r_{PD(Out/17)} = 0,49$) e o pH ($r_{PD(Out/17)} = -0,50$).

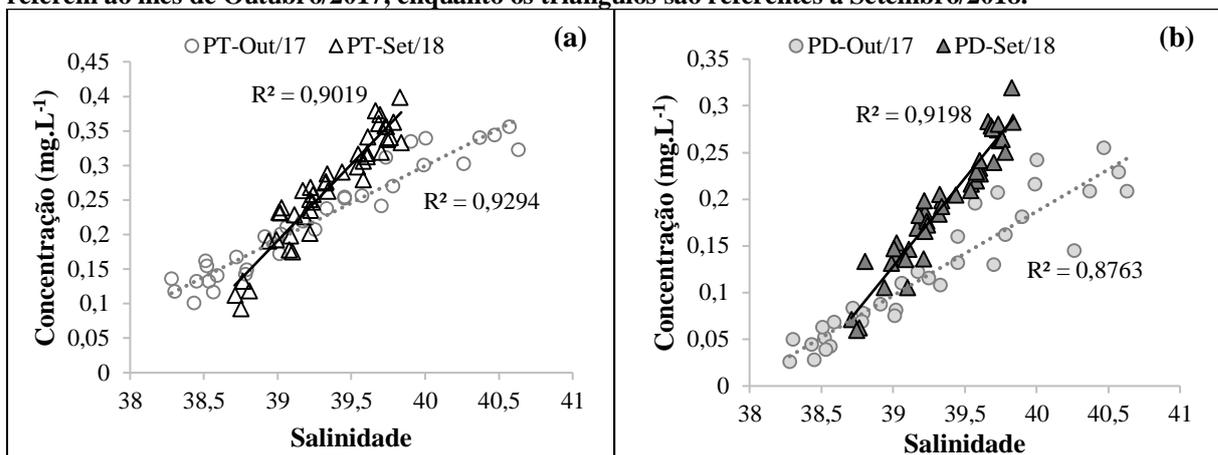
Barrett (1953) foi um dos primeiros autores a investigar a relação entre a alcalinidade e o fosfato total através de experimentos de fertilização em lagos no estado de Michigan (EUA). A máxima variação das concentrações de fosfato total obtido pelo autor foi de 0,02 a 0,141 mg.L⁻¹, valores inferiores aos encontrados no presente estudo. Os lagos que apresentaram alcalinidades mais elevadas, também apresentaram maiores concentrações de fosfato. O autor afirma que essa relação se deve ao fato de ocorrer a liberação de íons de fosfato adsorvidas a partículas coloidais de ferro uma vez que há adição de cálcio, pois essas alteram o eletropotencial nas interfaces coloidais. Além disso, o ácido fosfórico é um dos ácidos fracos que afetam a alcalinidade total (Equação 7).

Não foi possível realizar uma regressão linear múltipla, uma vez que houve problemas de multicolinearidade entre os dados de salinidade, CID e alcalinidade ($VIF > 10$). Além disso, nutrientes tendem a comportar-se de forma conservativa em estuários que apresentam baixo tempo de residência, como é o caso do Jaguaribe. Esse tipo de mistura, considerada como uma função do tempo de descarga do estuário, que controla o grau em que processos internos (biológicos e abióticos), pode modificar as entradas de nutrientes (BALLS, 1994). Assim, optou-se por realizar uma regressão linear simples entre os dados de fosfato e a salinidade.

Regressões lineares entre os dados de fosfato e a salinidade foram realizadas como forma de observar a capacidade de explicação da última sobre esses dados. As ANOVAs das regressões mostraram que os modelos são válidos para a previsão dos valores de fósforo total ($F_{(Out/17)1,31} = 408,09$; $F_{(Set/18)1,42} = 388,27$; $\rho < 0,05$) e dissolvido ($F_{(Out/17)1,31} = 219,70$; $F_{(Set/18)1,42} = 490,01$; $\rho < 0,05$) com base na salinidade. Os valores de adequação da reta foram de

$R^2_{PT(Out/17)} = 0,93$; $R^2_{PT(Set/18)} = 0,90$; e $R^2_{PD(Out/17)} = 0,88$; $R^2_{PD(Set/18)} = 0,92$. Isso revela que a salinidade foi capaz de explicar mais de 85% de todas as variações do fósforo total e dissolvido (Figura 25).

Figura 25 – Distribuição das concentrações de (a) fosfato total (PT) e (b) dissolvido (PD) de acordo com a salinidade para ambas as amostragens realizadas no presente estudo. Dados representados por círculos se referem ao mês de Outubro/2017, enquanto os triângulos são referentes a Setembro/2018.



Elaboração: a autora.

Zhang e Huang (2011) avaliaram os efeitos da salinidade na absorção de fosfato nos sedimentos e sua influência na troca entre estes e o corpo d'água na Baía da Florida. Segundo os resultados de seus experimentos, uma diminuição da salinidade provoca o aumento da adsorção do fosfato aos sedimentos. Assim, espera-se encontrar maiores concentrações de fosfato na coluna d'água à medida que a salinidade aumenta, tal como foi observado no presente estudo.

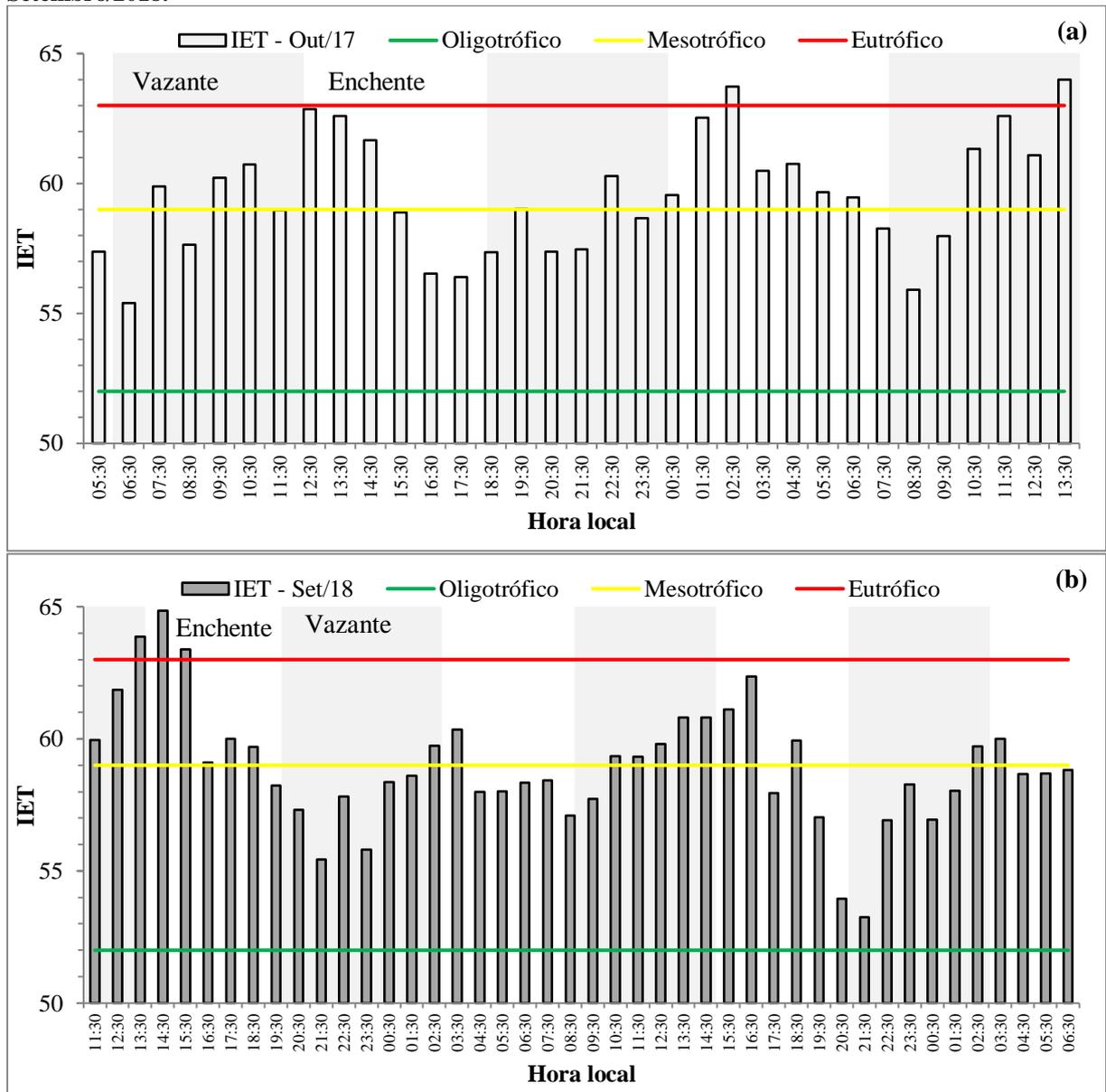
5.8. Índice do Estado Trófico

A Figura 26a ilustra os resultados do cálculo do índice do estado trófico (IET) durante as 33 horas de amostragem realizada em Outubro/2017. Valores abaixo da linha verde seriam classificados como oligotrófico, no entanto não foram obtidos resultados do tipo. Entre a linha verde e amarela, mesotróficos – tendo o estuário sido classificado como tal durante 16 horas. Entre a amarela e a vermelha, eutróficos – o que ocorreu em 15 das horas amostradas. Valores acima da linha vermelha representam resultados supereutróficos, tendo sido observados por 2 horas.

A Figura 26b apresenta os resultados referentes ao mês de Setembro/2018. O estuário foi majoritariamente classificado como mesotrófico (24 horas), tendo também sido classificado como eutrófico (17 horas) e supereutrófico (3 horas). De forma geral, pode-se

observar que, uma vez que o IET usa as concentrações de PT no seu cálculo, ele apresentou uma variação parecida à variação do PT, com os maiores níveis tróficos durante a maré vazante.

Figura 26 – Resultados horários do índice do estado trófico, com destaque para os estados tróficos de mesotrofia, eutrofia e supereutrofia calculados através de dados amostrados em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.



Elaboração: a autora.

Foram realizados testes t independentes para avaliar a associação entre as variáveis do estado trófico, período do dia e estado da maré. Para esse teste, se o valor de significância for menor que 0,05, obtemos que as variáveis estudadas estão relacionadas (FIELD, 2009). As variações no $IET_{Out/17}$ não foram influenciadas pelo período do dia ou estado da maré (respectivamente: $t(31) = -0,27$; $t(31) = 0,77$; $\rho > 0,05$); já as observadas para o $IET_{Set/18}$ foram influenciadas pelo período do dia ($t(42) = 3,72$; $\rho < 0,05$), classificando o estuário como

eutrófico durante o dia e mesotrófico durante a noite, o que reforça a importância da atividade autotrófica durante essa amostragem.

Análises de variância (ANOVAs) de uma via foram executadas para avaliar se as variações no estado trófico (mesotrófico, eutrófico ou supereutrófico) causam algum impacto do nas demais variáveis discretas descritas até aqui. As variáveis cujos valores médios foram afetados pelo IET em ambos os meses foram A_T e CID (respectivamente: $F_{A_T\text{-Out/17}}(2;30) = 11,97$; $F_{CID\text{-Out/17}}(2,29) = 11,45$; $F_{A_T\text{-Set/18}}(2;41) = 4,10$; $F_{CID\text{-Set/18}}(2;10,94) = 7,08$; $\rho < 0,05$). Analisando a Tabela 19, pode-se observar que as concentrações das variáveis tendem a aumentar de acordo com o aumento do nível trófico.

Tabela 19 – Variáveis hidroquímicas afetadas pelos diferentes estados tróficos no estuário do Rio Jaguaribe.

Condições Ambientais		Outubro/2017				Setembro/2018			
		A_T ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)		CID ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)		A_T ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)		CID ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	
		n_a	Média	n_a	Média	n_a	Média	n_a	Média
IET	Mesotrófico	16	2514,10 \pm 61,90*	15	2220,94 \pm 60,9*	24	2581,83 \pm 85,62	24	2307,5 \pm 83,73
	Eutrófico	15	2613,81 \pm 72,29*	15	2311,86 \pm 58,9*	17	2634,35 \pm 61,55*	15	2353,9 \pm 53,45*
	Supereutrófico	2	2583,81 \pm 13,65*	2	2369,03 \pm 37,2*	3	2685,67 \pm 28,29*	3	2392,0 \pm 23,65*

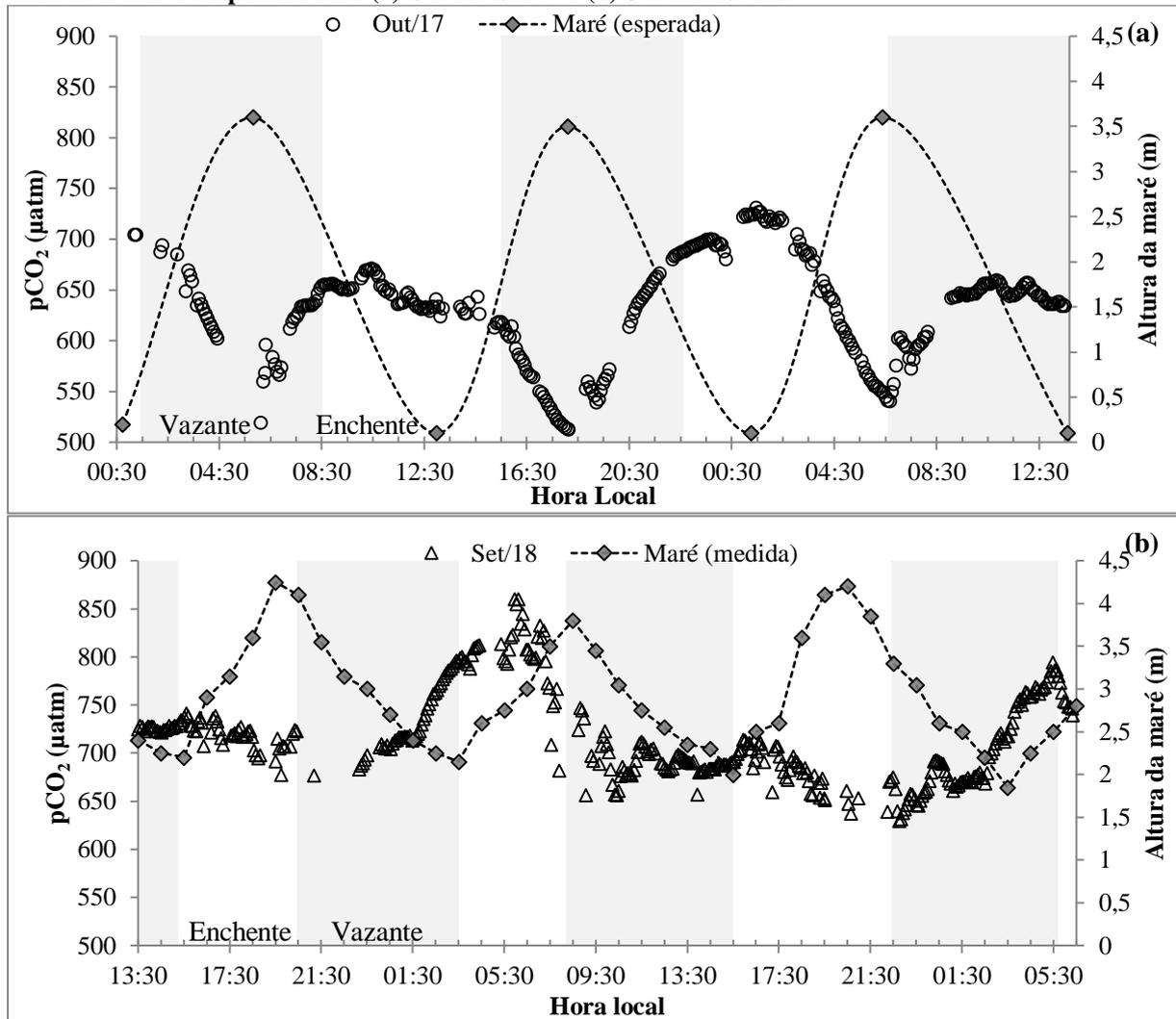
Elaboração: a autora. **Nota:** * valores estatisticamente diferentes.

5.9.Pressão parcial do CO_2

Os dados da pressão parcial do CO_2 discreta ($p\text{CO}_{2D}$) e contínua ($p\text{CO}_{2C}$) de cada período amostral apresentaram o mesmo padrão de distribuição quando comparados entre si, assim serão apresentados somente os gráficos de distribuição temporal para os dados contínuos de $p\text{CO}_2$, em relação à altura da maré, para os meses de Outubro/2017 e Setembro/2018 (Figura 27 (a) e (b), respectivamente).

A $p\text{CO}_{2C}$ da água superficial do estuário do rio Jaguaribe obtida no mês de Outubro/2017 (Figura 27a) variou entre 512,71 μatm e 731,44 μatm , apresentou média de 632,79 \pm 49,64 μatm e esteve acima do equilíbrio atmosférico durante todo o período de amostragem, cuja média foi de 412,6 μatm . Os valores de $p\text{CO}_{2C\text{-Set/18}}$ variaram entre 629,64 μatm e 860,22 μatm (Figura 27b), apresentando média de 716,79 \pm 45,95 μatm e estando acima do equilíbrio atmosférico, cuja média foi de 409,55 μatm . Assim, o estuário do rio Jaguaribe agiu como uma fonte de CO_2 para a atmosfera durante os períodos secos amostrados.

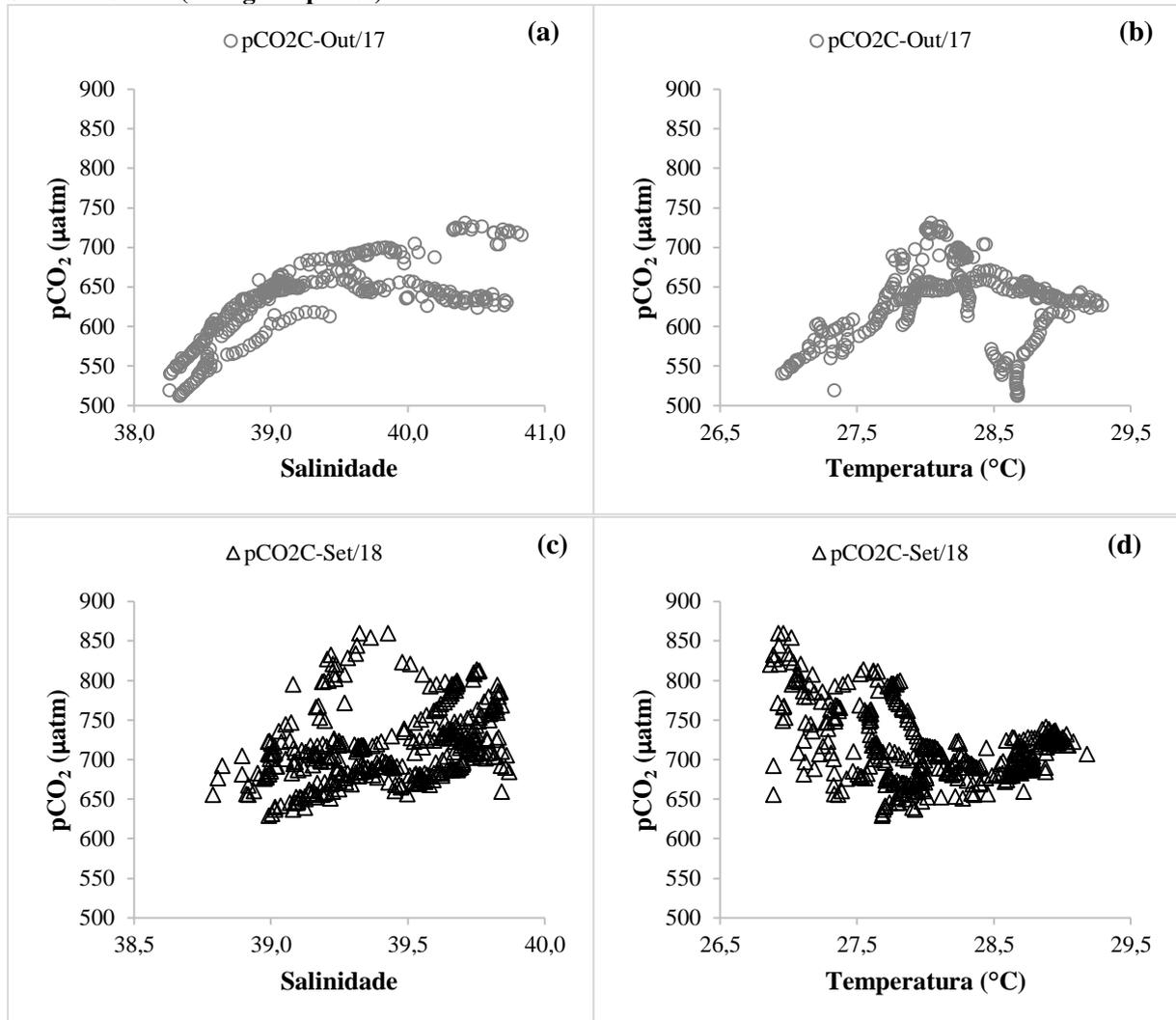
Figura 27 – Variação temporal contínua em ponto fixo da $p\text{CO}_2$ no estuário do rio Jaguaribe durante diferentes meses do período seco (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.



Elaboração: a autora

A $p\text{CO}_{2\text{C-}}^{\text{Out/17}}$ apresentou correlações positivas baixa com a temperatura ($r_{\text{temp}} = 0,13$) e substancial com a salinidade ($r_{\text{sal}} = 0,72$), ambas as correlações foram significativas a um nível de significância de 5%. Os dados de $p\text{CO}_{2\text{C-}}^{\text{Set/18}}$ também se correlacionaram de forma significativa com essas variáveis, porém de forma menos intensa ($r_{\text{temp}} = -0,38$; $r_{\text{sal}} = 0,37$). A distribuição da $p\text{CO}_{2\text{C}}$ ao longo do gradiente dessas variáveis pode ser observado na Figura 28. Nota-se uma tendência geral de aumento da $p\text{CO}_{2\text{C}}$ com aumento da salinidade para ambas as amostragens. Em relação à temperatura, um padrão menos claro é observado, onde os dados de Outubro/2017 parecem aumentar ligeiramente, enquanto os dados de Setembro/2018 diminuem com o aumento da temperatura.

Figura 28 - Distribuição da $p\text{CO}_2$ contínua (μatm) ao longo das variações de (a, c) salinidade e (b, d) temperatura ($^{\circ}\text{C}$) observadas nas amostragens realizadas em Outubro/2017 (círculos cinza) e Setembro/2018 (triângulos pretos).

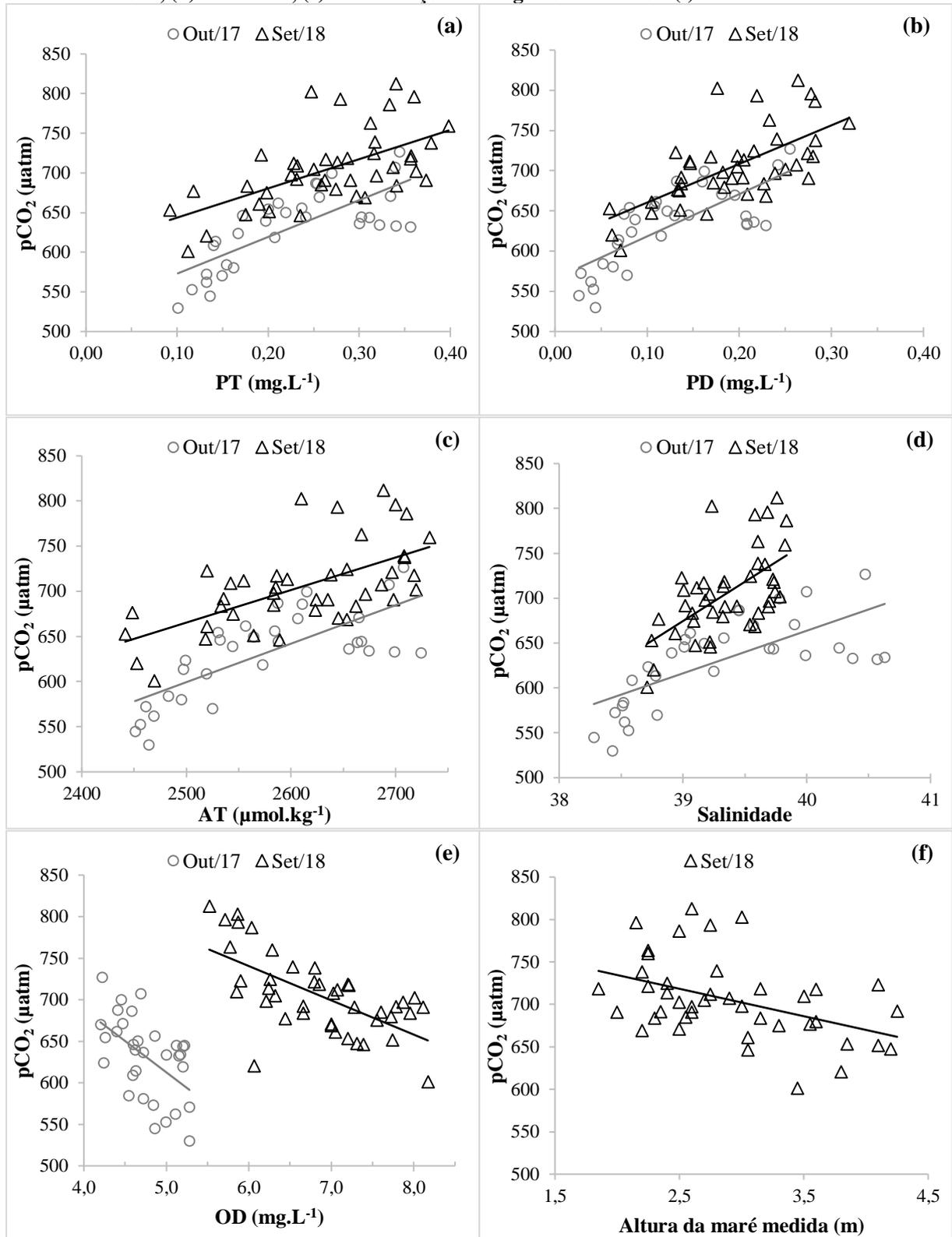


Elaboração: a autora.

As regressões lineares múltiplas realizadas com os dados contínuos, levando em consideração a salinidade (S) e temperatura (T, $^{\circ}\text{C}$), indicaram que essas variáveis são capazes de explicar 63% e 39% das variações da $p\text{CO}_2\text{C}$, respectivamente $R^2_{\text{Out/17}} = 0,63$ e $R^2_{\text{Set/18}} = 0,39$. Os modelos foram válidos ($F_{\text{Out/17}(2;318)} = 279,49$; $F_{\text{Set/18}(2;376)} = 121,87$; $p < 0,05$).

Os dados discretos de $p\text{CO}_2$ de Outubro/2017 ($p\text{CO}_{2\text{D-Out/17}}$) e de Setembro/2018 ($p\text{CO}_{2\text{D-Set/18}}$) foram correlacionados (a um nível de significância de 5%) com os dados de fosfato total ($r_{\text{Out-17}} = 0,75$; $r_{\text{Set-18}} = 0,60$) e dissolvido ($r_{\text{Out-17}} = 0,74$; $r_{\text{Set-18}} = 0,66$), alcalinidade total ($r_{\text{Out-17}} = 0,73$; $r_{\text{Set-18}} = 0,62$), salinidade ($r_{\text{Out-17}} = 0,69$; $r_{\text{Set-18}} = 0,60$) e oxigênio dissolvido ($r_{\text{Out-17}} = -0,53$; $r_{\text{Set-18}} = -0,65$). Os dados de $p\text{CO}_{2\text{D-Set/18}}$ foram ainda correlacionados com o com a altura da maré medida ($r = -0,44$). As distribuições da $p\text{CO}_2$ discreta de acordo com essas variáveis são ilustradas na Figura 29 (a-f).

Figura 29 – Distribuição da $p\text{CO}_2$ discreta observada nos meses de Outubro/2017 (círculos cinzas) e Setembro/2018 (triângulos pretos) de acordo com as concentrações de (a) fosfato total e (b) dissolvido, (c) alcalinidade total, (d) salinidade, (e) concentrações de oxigênio dissolvido e (f) altura da maré medida.



Elaboração: a autora.

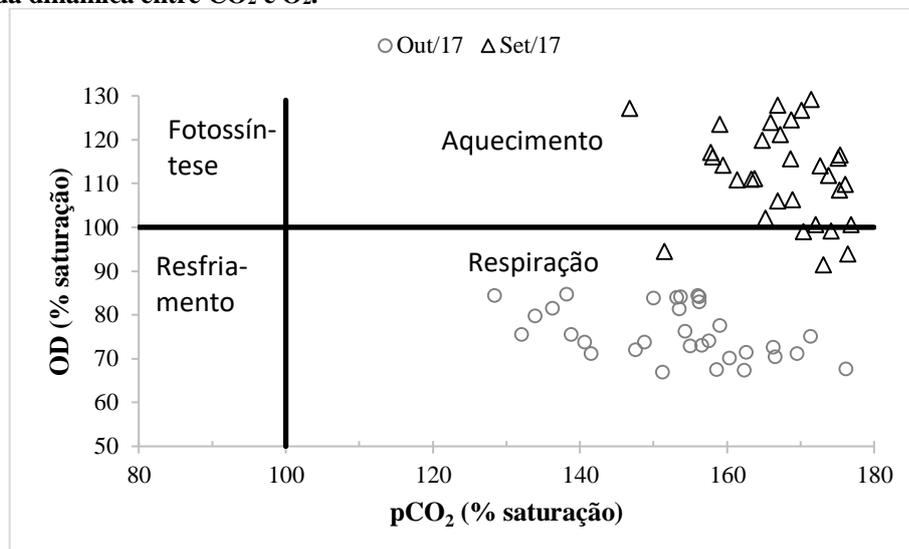
A correlação inversa entre as concentrações de OD e a $p\text{CO}_2$, juntamente com o comportamento clássico do oxigênio dissolvido durante as duas amostragens (tendência de

apresentar concentrações mais elevadas durante o dia que à noite), ressaltam a influência dos processos biológicos no controle da $p\text{CO}_2$, sendo essa uma correlação bem documentada na literatura (por exemplo: GUO et al., 2009; JEFFREY et al., 2018)

A comparação das distribuições de gases dissolvidos que podem ser biologicamente ativos, como o CO_2 e o O_2 , proporciona informações sobre os processos físicos e biológicos que controlam suas concentrações (RICHEY et al., 1988). Os pontos de dados podem cair em um dos quatro quadrantes do gráfico de saturação do OD *versus* a saturação da $p\text{CO}_2$ (Figura 30), sendo os pontos de origem do gráfico referentes a 100% de saturação para ambos os gases. De acordo com Carrillo, Smith e Karl (2004), o quadrante I (superior esquerdo; onde o OD é supersaturada e a $p\text{CO}_2$, subsaturada) sugere que o controle biológico a partir da fotossíntese é o processo dominante no controle da dinâmica dessas variáveis. O quadrante II (superior direito, OD e $p\text{CO}_2$ supersaturados) indica os efeitos do aquecimento. Quadrante III (inferior direito; OD subsaturado, $p\text{CO}_2$ supersaturada) sugere que a respiração é o processo dominante; e o quadrante IV (inferior esquerdo; OD e $p\text{CO}_2$ subsaturados) representa os efeitos do resfriamento.

Assim, o efeito dominante no controle dessas propriedades no estuário do Rio Jaguaribe seria a respiração durante a primeira campanha amostral e o efeito do aquecimento (Figura 30). No entanto, a relação entre essas variáveis deve ser avaliada com cautela, uma vez que foi determinada por Carrillo, Smith e Karl (2004) para águas superficiais na península Antártica e aplicado anteriormente por Dinauer e Mucci (2017) em um sistema estuarino canadense fortemente estratificado e que possui um grande aporte de água doce.

Figura 30 – Comparação entre os estados de saturação da $p\text{CO}_2$ e do OD. Linhas representam 100% de saturação para ambos os gases. O quadrante em que os dados se localizam representa o processo dominante no controle da dinâmica entre CO_2 e O_2 .



Elaboração: a autora

Devido a problemas de multicolinearidade entre os dados de salinidade, alcalinidade e concentrações de fosfato total e dissolvido, as regressões lineares múltiplas realizadas com os dados discretos levaram em consideração apenas com a salinidade (S) e o oxigênio dissolvido (OD). Os modelos foram válidos ($F_{\text{Out}/17(2;29)} = 56,91$; $F_{\text{Set}/18(2;39)} = 55,89$; $\rho < 0,05$) e foram capazes de explicar 78% e 73% das variações da $p\text{CO}_2\text{D}$, respectivamente $R^2_{\text{Out}/17} = 0,78$ e $R^2_{\text{Set}/18} = 0,73$.

Em relação às variáveis qualitativas, os valores de $p\text{CO}_2\text{D-Out}/17$ observados foram mais elevados em momentos que o estuário foi classificado como eutrófico ($F(2) = 5,88$; $\rho < 0,05$) e durante a noite ($t_{p\text{CO}_2\text{D-Out}/17(30)} = -2,17$; $\rho < 0,05$), o que também é observado nos dados contínuos ($t_{p\text{CO}_2\text{C-Out}/17(188,38)} = -4,90$; $\rho < 0,05$). De um ponto de vista puramente estatístico, não houve relação entre mudanças no padrão dos valores de $p\text{CO}_2\text{D-Out}/17$ e o estado da maré ($t_{p\text{CO}_2\text{D-Out}/17(30)} = -0,45$; $\rho > 0,05$). É evidente que esse talvez seja um problema relacionado ao número amostral discreto ser insuficiente, uma vez que foi possível observar diferenças significativas entre as médias dos dados contínuos da $p\text{CO}_2\text{C-Out}/17$ em relação ao estado da maré ($t_{p\text{CO}_2\text{C-Out}/17(173,66)} = -2,09$; $\rho < 0,05$), sendo os maiores valores observados durante as marés vazantes (Tabela 20) e este resultado deve ser considerado, tendo-se em vista que a maré é dinâmica e não discreta.

Possíveis problemas decorrentes do número amostral discreto ser insuficiente se tornam ainda mais evidentes ao se observar pela Tabela 20 que a variabilidade dos dados de $p\text{CO}_2\text{D-Set}/18$ aparentemente não foi influenciada pelas variáveis qualitativas ($t_{\text{Dia-Discreto}(40)} = 0,50$; $t_{\text{Maré-Discreto}(40)} = 1,86$; $F_{\text{IET}(2,39)} = 0,40$; $\rho > 0,05$). No entanto, considerando-se os dados contínuos para esse mês, observa-se que os valores de $p\text{CO}_2\text{C-Set}/18$ foram mais elevados durante as marés enchentes e durante o período diurno ($t_{\text{Maré-Contínuo}(255,2)} = 8,04$; $t_{\text{Dia-Contínuo}(377)} = 2,85$; $\rho < 0,05$). Portanto, os dados discretos não devem ser considerados significativos.

Tabela 20 – Concentrações médias e desvios padrão da $p\text{CO}_2$ discreta e contínua por período do dia, estágio da maré e classificação do estado trófico para os meses de Outubro/2017 e Setembro/2018.

Condições Ambientais		$p\text{CO}_2\text{D}$				$p\text{CO}_2\text{C}$			
		Outubro/2017		Setembro/2018		Outubro/2017		Setembro/2018	
		n_a	Média	n_a	Média	n_a	Média	n_a	Média
Maré	Enchente	11	625,36 ± 64,8	18	720,68 ± 54,7	113	624,15 ± 60,1 ^(*)	160	738,46 ± 51,5 ^(*)
	Vazante	21	633,62 ± 39,5	24	693,73 ± 39,0	208	637,48 ± 42,3 ^(*)	219	700,97 ± 33,6 ^(*)
Ciclo diuturno	Dia	21	617,98 ± 39,1 ^(*)	20	709,17 ± 50,3	194	621,20 ± 37,0 ^(*)	178	723,89 ± 45,2 ^(*)
	Noite	11	655,22 ± 57,6 ^(*)	22	701,78 ± 46,2	127	650,49 ± 60,3 ^(*)	201	710,51 ± 45,8 ^(*)
IET	Mesotrófico	15	603,71 ± 49,3 ^(*)	24	701,88 ± 56,7				
	Eutrófico	15	652,53 ± 33,5 ^(*)	15	706,24 ± 35,2				
	Supereutrófico	2	670,65 ± 51,7 ^(*)	3	727,89 ± 8,7				

Elaboração: a autora. **Nota:** ^(*) valores diferentes

Segundo um levantamento bibliográfico de dados de $p\text{CO}_2$ avaliada de forma diurna em diferentes ecossistemas marinhos (Tabela 21), a maior parte dos autores utilizaram dados diretos de $p\text{CO}_2$, tendo alguns autores utilizado dados indiretos para validar os resultados obtidos. Esses autores discutem as causas para essas variações diurnas e Dai *et al.* (2009) explica que o ciclo diurno, avaliado através das variações da temperatura, afeta a $p\text{CO}_2$ da água através da alteração das condições termodinâmicas do sistema carbonato. As marés alteram a $p\text{CO}_2$ aquática através da mistura de diferentes massas de água. Os processos metabólicos biológicos (fotossíntese/respiração e precipitação/dissolução de carbonato de cálcio) alteram o balanço de massa do sistema carbonato e, portanto, afetam a $p\text{CO}_2$ na água.

A causa das variações diurnas da $p\text{CO}_2$ medida de forma direta de parte desses estudos foram as variações de temperatura (BATES *et al.*, 1998a; COPIN-MONTÉGUT; BÉGOVIC; MERLIVAT, 2004; DAI *et al.*, 2009; DEGRANDPRE *et al.*, 2004). Dois desses estudos (LEINWEBER *et al.*, 2009; MAHER *et al.*, 2015) mencionam um controle mais complexo que envolve a interação das variáveis biológicas (produtividade/respiração), hidrológicas (mistura entre massas d'água causadas pelo ciclo das marés) e físicas (temperatura, ventos).

Outros autores mencionaram que as principais forçantes foram o ciclo das marés e a interação deste com o ciclo diurno biológico da fotossíntese/respiração. No estudo conduzido por Borges e Frankignoulle (1999), os valores de $p\text{CO}_2$ e de alcalinidade total se comportaram como os dados da primeira campanha do presente estudo, ambos diminuindo durante as marés enchentes. Bozec *et al.* (2011) observaram maiores variações da $p\text{CO}_2$ durante marés de quadratura, pois o maior tempo de residência das águas durante a quadratura favoreceu o crescimento do fitoplâncton o que por sua vez reforçou a influência do ciclo biológico. Esse tipo de relação não pode ser observada no presente estudo, uma vez que as amostragens foram realizadas apenas durante marés de sizígia. Em ambos esses estudos, o controle biológico foi observado durante eventos de florações fitoplanctônicas de primavera.

Tabela 21– Tipo de dados utilizados em estudos sobre a variabilidade diuturna da pCO₂.

Tipo	Referência	Ambiente	pCO ₂ (µatm) ⁽¹⁾
Direto	Bates <i>et al.</i> (1998)	Oceano (Mar de Sargaço)	310 – 420
	Borges e Frankignoulle (1999) ⁽²⁾	Zona costeira (Bélgica e Holanda)	90 – 778
	Bozec <i>et al.</i> (2011) ⁽²⁾	Zona costeira (França)	310 – 632 (Estuário de Aulne) 325 – 658 (Estuário de Elorn)
	Copin-Montégut, Bégovic e Merlivat (2004)	Oceano (Mar Mediterrâneo)	300 – 390
	Cotovicz Jr (2016) ⁽²⁾	Estuário (Brasil)	24 – 3000 [#] (Baía de Guanabara) 228 – 15529 [#] (Rio São Francisco)
	Dai <i>et al.</i> (2009) ⁽²⁾	Zona costeira (Mar da China)	184,55 – 929,68
	DeGrandpre <i>et al.</i> (1997)	Oceano (plataforma continental – EUA)	≈ 440 - 600
	DeGrandpre <i>et al.</i> (2004)	Oceano (Pacífico)	472,0 ± 1,8 ⁽³⁾
	Friederich <i>et al.</i> (1995)	Zona costeira (EUA)	298 – 438
	Leinweber <i>et al.</i> (2009)	Zona costeira (EUA)	N.I.
Indireto	Maher <i>et al.</i> (2015)	Estuário (Austrália)	600 – 3000
	Presente estudo	Estuário (Brasil)	512,71 - 860,22
	Fransson, Chierici e Anderson (2004)	Oceano (Atlântico)	N.I.
	Yates <i>et al.</i> (2007)	Estuário (EUA)	262 – 580 (Baía de Tampa) 260 – 497 (Baía da Flórida)
	Zhang <i>et al.</i> (2013)	Estuário (China)	420,17 ± 62,4 ⁽³⁾

Elaboração: a autora. **Notas:** ⁽¹⁾ as variações de pCO₂ foram obtidas através dos valores mínimos e máximos reportados por suas respectivas referências. ⁽²⁾ trabalhos que utilizaram dados indiretos para validar dos dados diretos. ⁽³⁾ apenas dados de média foram disponibilizados. # representa estudos cujos valores originais eram em ppmv, para simplificar o processo de comparação foi considerado que a quantidade relativa de um gás por unidade de volume (ppmv) fosse igual à sua pressão parcial (µatm), o que é verdade para gases ideais. N.I.: dados de pCO₂ não informados.

Deve-se considerar que boa parte desses estudos foram realizados em zonas costeiras temperadas cujas estações do ano são bem definidas em relação à temperatura, um foi realizado em uma área sob influência das monções (DAI *et al.*, 2009) e um apenas um foi realizado no Brasil, neste Cotovicz Jr (2016) observou que a variabilidade diuturna nos dados de pCO₂ da Baía de Guanabara ocorreu durante todo o período de amostragem para a maior parte das radiais avaliadas. Duas delas (S4 – próxima à floresta de mangue em área não urbanizada; e S5 – maiores tempos de residência da baía, recebe quantidades significativas de esgotos urbanos) mudaram de comportamento, sendo classificadas como sumidouros de CO₂ durante o dia e fontes à noite durante o período seco. Essas mesmas áreas foram apenas sumidouros durante a estação chuvosa. De forma geral, houve uma diminuição rápida da pCO₂ quando próxima a hora de atividade fotossintética máxima do fitoplâncton.

5.10. Produtividade primária líquida de uma comunidade

A produtividade primária líquida da comunidade (NCP) estimada para o estuário do Rio Jaguaribe considerando-se os picos de maré enchente e vazante¹¹ foram respectivamente de $-14,84 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $-6,92 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para amostragem realizada em Outubro/2017. Em Setembro/2018 esses valores foram em média de $-4,59 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $-2,41 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, respectivamente. Valores próximos ao neutro indicam que a produção primária bruta é próxima em magnitude a respiração da comunidade (LEINWEBER et al., 2009), enquanto valores negativos indicam heterotrofia.

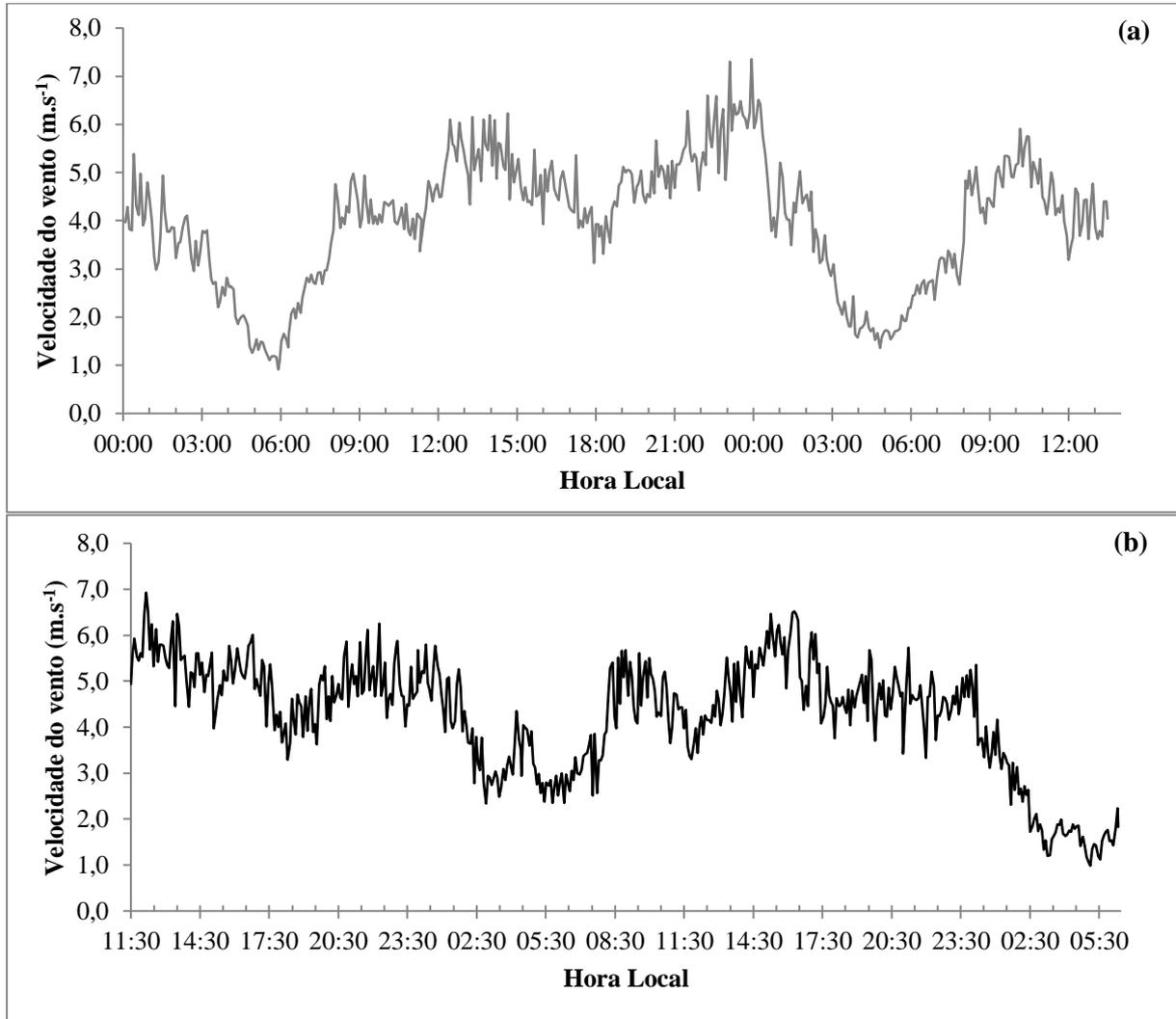
A concentração média da clorofila *a*, para as horas utilizadas no cálculo da NCP referente às marés enchente, foi mais elevada em Outubro/2017 ($2,32 \mu\text{g.L}^{-1}$) do que em Setembro/2018 ($1,81 \mu\text{g.L}^{-1}$). O mesmo tipo de comportamento foi observado em relação à maré vazante ($\text{Cla}_{(\text{JH-Out/17})} = 2,54$; $\text{Cla}_{(\text{JH-Set/18})} = 1,65$), o que sugere um nível mais alto de controle biológico sobre as concentrações de nCID na primeira amostragem.

5.11. Vento

A Figura 31 ilustra a variação contínua das velocidades do vento observadas em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018, ambos apresentaram elevada variabilidade ($\text{CV} > 30\%$). Percebe-se um padrão de decréscimo da velocidade dos ventos durante as madrugadas. Porém, para os dados de vento contínuo de Outubro/2017 não houve diferença ($t(319) = 0,36$; $\rho > 0,05$) entre as médias das velocidades observadas durante o dia ($4,10 \pm 1,05 \text{ m.s}^{-1}$) e durante a noite ($4,05 \pm 1,59 \text{ m.s}^{-1}$). Em Setembro/2018 foram observados ventos menos intensos durante o período noturno ($3,67 \pm 1,22 \text{ m.s}^{-1}$) em comparação ao diurno ($4,45 \pm 1,25 \text{ m.s}^{-1}$; $t(377) = 6,11$, $\rho < 0,05$).

¹¹ Para a amostragem de Outubro/17 um pico de maré enchente (referem a dados obtidos às 11:30 do dia 05/10/17 e 02:30 de 06/10/17) e um pico em relação à maré vazante (17:30 de 05/10/17 e 06:30 de 06/10/17). Para os dados de Setembro/2018, houveram três picos de maré enchente (15:30 de 12/09/2018 e 03:30 de 13/09/2018; 03:30 e 16:30 de 13/09/2018; e 16:30 de 13/09/2018 e 04:30 de 14/09/18) e dois picos de maré vazante (21:30 de 12/09/2018 e 08:30 de 13/09/2018; 08:30 e 21:30 de 13/09/2018).

Figura 31 – Variações contínuas das velocidades dos ventos (m.s^{-1}) em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018.



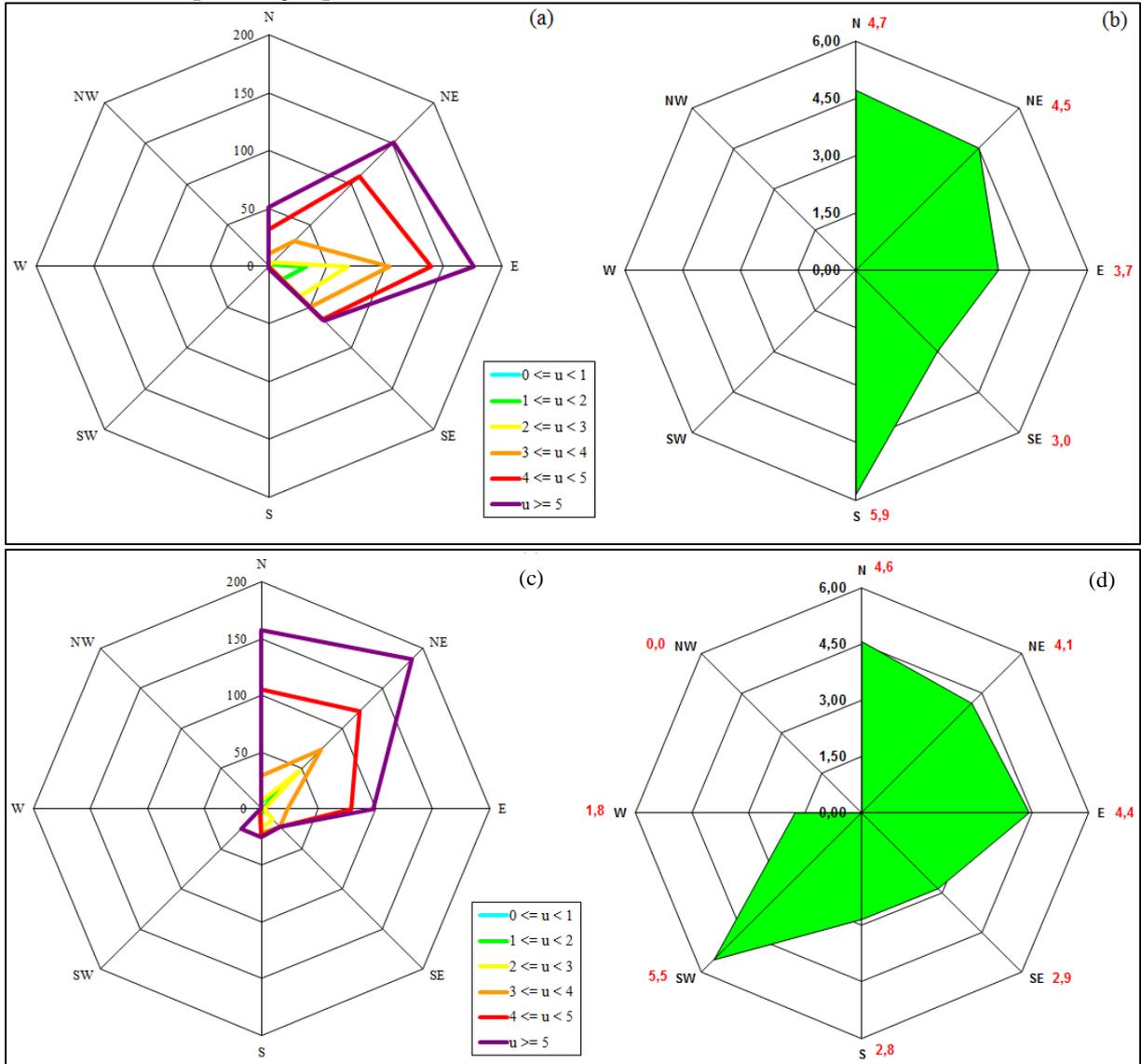
Elaboração: a autora.

Leinweber *et al.* (2009) realizaram um estudo na baía de Santa Mônica (Califórnia) sobre a ciclagem diuturna do carbono. Esses autores associaram as variações da $\text{pCO}_{2(\text{atm})}$ com a direção dos ventos. Os valores mais elevados de $\text{pCO}_{2(\text{atm})}$ foram obtidos durante momentos em que o vento soprava de leste/sudeste, direção onde se encontra a bacia de Los Angeles, considerada poluída pelos autores. Os menores valores de $\text{pCO}_{2(\text{atm})}$ foram associados a ventos de oeste, onde se localiza o Oceano Pacífico.

Observa-se pelas Figura 32a e 32c a frequência absoluta com que os ventos sopram a partir de uma determinada direção para as amostragens de Outubro/2017 e Setembro/2018, respectivamente. As direções predominantes de origem dos ventos foram: Leste (40% do total em Out/17; 20% em Set/18), Nordeste (35% em Out/17, 36% em Set/18) e Norte (30% em Set/18). As Figura 32b e 32d indica em vermelho os valores de velocidade média do vento de acordo com a direção de origem. Apesar de menos frequentes, os ventos de sul e sudeste foram

mais intensos que os ventos predominantes. No entanto, nenhuma dessas direções de origem do vento sopra sobre áreas tão intensamente impactada como no estudo de Leinweber *et al.* (2009) para justificar mudanças na $p\text{CO}_{2(\text{atm})}$ do presente trabalho.

Figura 32 – Rosa dos ventos para os dados contínuos observados indicando a direção predominante e a velocidade média por direção para os meses de Outubro/2017 (a,b) e Setembro/2018 (c,d).

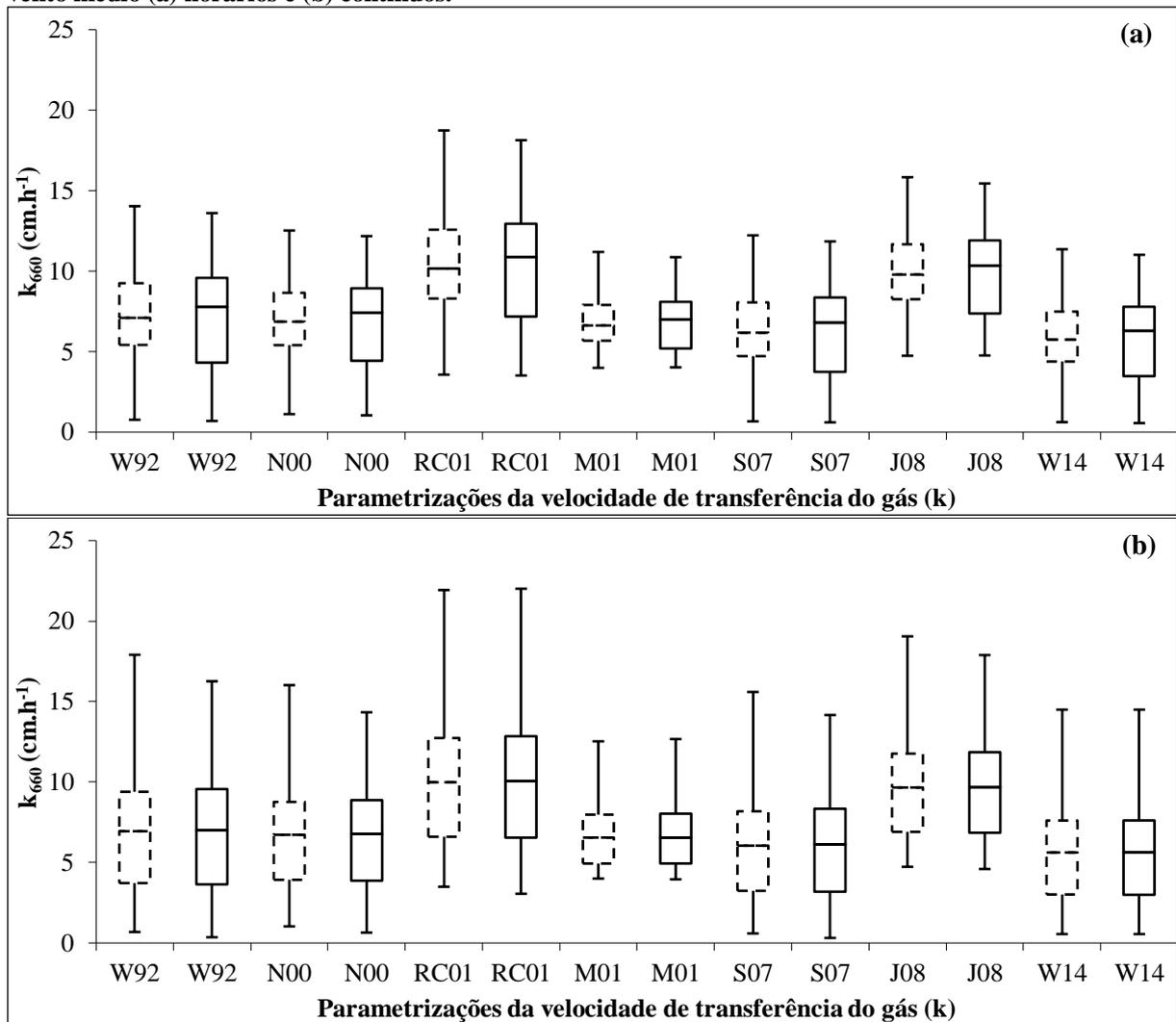


Elaboração: a autora.

Os dados de k_{660} foram calculados com sete parametrizações diferentes de acordo com a Tabela 5. Além disso, esses dados foram calculados para intervalos de tempo discreto (de hora em hora) e contínuos (a cada seis minutos) para cada um dos meses amostrados. A Figura 33a apresenta os resultados discretos de k_{660} , enquanto a Figura 33b apresenta os resultados contínuos. Esses dois tipos de dado gerados com intervalos de tempo diferentes aparentam ter uma distribuição muito semelhante. Foi estatisticamente verificado que os valores médios de k_{660} calculados com base na velocidade do vento a cada 6 minutos não foram

significativamente diferentes daqueles com base na velocidade média do vento a cada 1 hora. Cotovicz Jr (2016) obteve um resultado semelhante quando comparando dados a cada 15 minutos e a cada 12 horas, o autor concluiu que essa diferença tem um impacto negligenciável nas velocidades de transferência integradas do gás. Mesmo assim, dados a cada 6 minutos foram utilizados nos cálculos de fluxo contínuo do presente estudo.

Figura 33 – Comparação das distribuições do k_{660} calculado com diferentes parametrizações para os meses de Outubro/2017 (linhas tracejadas) e Setembro/2018 (linhas contínuas) para os dados de velocidade do vento médio (a) horários e (b) contínuos.



Elaboração: a autora.

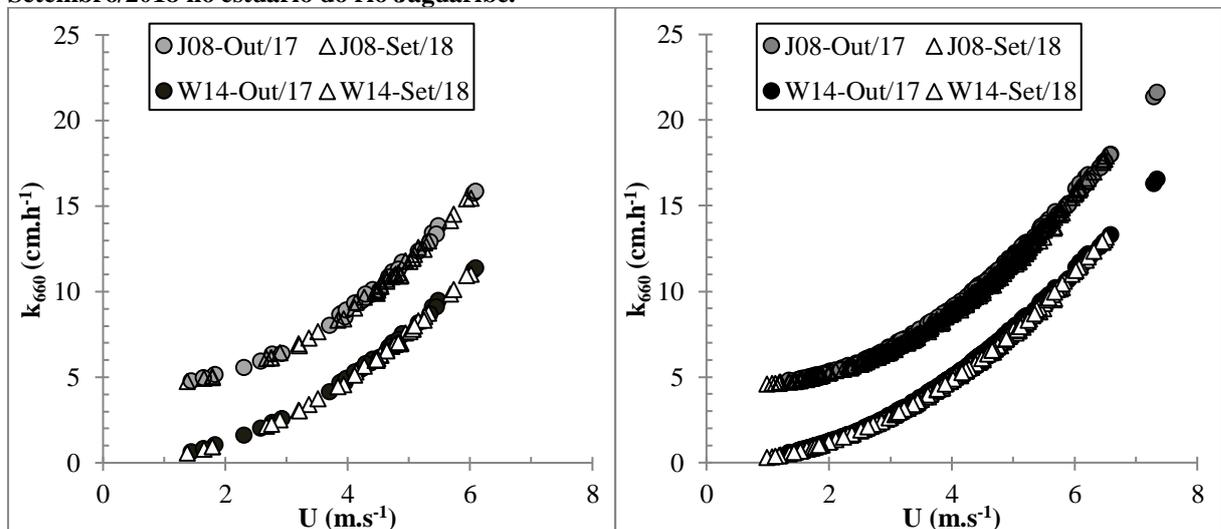
ANOVAs de uma via foram realizadas para comparar a variabilidade dos dados discretos e contínuos de k_{660} para os meses Outubro/2017 e Setembro/2018 como forma de identificar se o tipo de parametrização utilizada causa impactos no valor da velocidade da transferência do gás. Os testes *post hoc* de Games-Howell mostraram que os valores calculados com as equações desenvolvidas para estuários, RC01 e J08, não foram diferentes entre si mas

foram mais elevados que os calculados com equações desenvolvidas para oceanos (W92, N00, M01, S07 e W14), que por sua vez foram considerados semelhantes entre si.

Assim foi escolhido um representante de cada grupo de parametrizações para serem apresentados na Figura 34, onde pode-se observar a distribuição das velocidades de transferência do gás (k_{660}) em relação às velocidades dos ventos observados em campo de forma discreta (Figura 34a) e contínua (Figura 34b). Os dados de k_{660} calculados com equações de J08 produzem resultados mais elevados que aqueles obtidos com W14. Assim podem-se esperar valores de fluxos J08 mais elevados que W14.

Dinauer e Mucci (2017) também realizaram cálculos de fluxos com parametrizações de k_{660} desenvolvidas para oceanos e estuários. Esses autores consideraram os valores de fluxo de CO_2 na interface ar-água calculados com a parametrização para oceanos como o limite inferior teórico de troca de CO_2 , enquanto que aqueles calculados com a parametrização de estuários representam o limite superior para a troca de gás nessa interface. Esse mesmo tipo de interpretação pode ser aplicado ao presente trabalho.

Figura 34 – Velocidade de transferência do gás ($k_{660} - \text{cm.h}^{-1}$) em função da velocidade do vento ($u - \text{m.s}^{-1}$) para os dados (a) discretos e (b) contínuos de vento obtidos durante as amostragens de Outubro/2017 e Setembro/2018 no estuário do rio Jaguaribe.

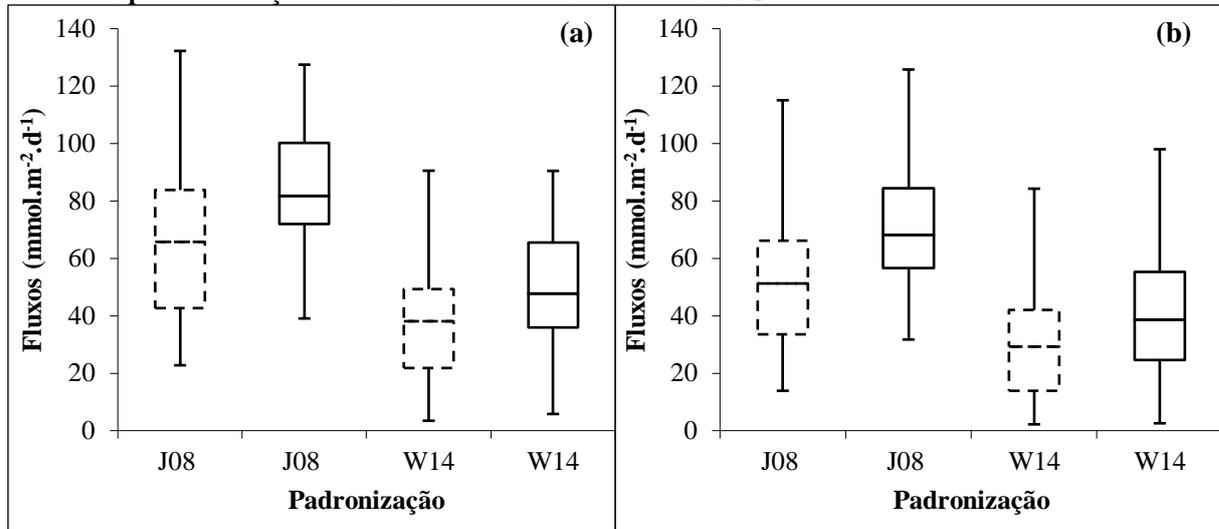


Elaboração: a autora.

5.12. Fluxos de CO_2 através da interface ar-água

A distribuição dos fluxos horários e contínuos de ambos os meses de amostragem, calculados com as parametrizações de velocidade do vento (k_{660}) desenvolvidas para estuários (J08) e oceanos (W14) discutidas na sessão anterior, são apresentados na Figura 35 a seguir, que ilustra o fato dos fluxos de CO_2 na interface ar-água do mês de Setembro/2018 (linha contínua) terem sido mais elevados que do mês de Outubro/2017 (linha tracejada) tanto quanto se considera dados discretos (Figura 35a) quanto contínuos (Figura 35b).

Figura 35 – Distribuição dos dados de fluxos dos meses de Outubro/2017 (linha tracejada) e Setembro/2018 (linha contínua) calculados a partir de dados diretos (a) horários e (b) contínuos de pCO₂, utilizando sete diferentes parametrizações da velocidade de transferência do CO₂.



Elaboração: a autora.

A Tabela 22 a seguir apresenta os dados de estatística descritiva dos fluxos de CO₂ considerando-se as sete parametrizações do vento descritas na Tabela 5. Assim como realizado na sessão anterior, ANOVAs de uma via foram utilizadas para confirmar que não seriam cometidos erros ao se escolher apresentar apenas os dados de fluxo contínuos calculados com J08 e W14.

Tabela 22 – Valores médios com desvios, mínimos e máximos dos fluxos discretos e contínuos de CO₂ calculados com diferentes parametrizações e tendo como base dos cálculos dados de pressão parcial de CO₂ para os meses de Outubro/2017 e Setembro/2018.

Parametrização	Fluxos (mmol.m ⁻² .d ⁻¹)							
	Outubro/2017				Setembro/2018			
	n _a	Discreto	n _a	Contínuo	n _a	Discreto	n _a	Contínuo
W92	32	42,29 ± 24,06 (6,07 – 105,50)	321	38,68 ± 25,99 (2,72 – 140,40)	42	51,65 ± 22,45 (6,52 – 94,86)	379	48,92 ± 25,74 (3,17 – 121,04)
N00	32	40,21 ± 20,87 (8,32 – 94,13)	321	36,82 ± 22,41 (3,90 – 121,06)	42	49,64 ± 19,15 (9,53 – 85,08)	379	47,00 ± 21,90 (5,73 – 106,82)
RC01 ^(*)	32	60,94 ± 28,93 (21,52 – 140,87)	321	56,71 ± 31,84 (10,93 – 200,02)	42	75,99 ± 23,65 (26,84 – 126,30)	379	72,86 ± 28,03 (24,69 – 163,44)
M01	32	39,99 ± 15,76 (16,75 – 84,16)	321	37,56 ± 17,11 (11,50 – 114,25)	42	50,93 ± 11,11 (28,29 – 75,87)	379	49,22 ± 13,34 (26,12 – 96,46)
S07	32	36,83 ± 20,95 (5,29 – 91,89)	321	33,69 ± 22,63 (2,37 – 122,29)	42	44,98 ± 19,56 (5,68 – 82,62)	379	42,61 ± 22,42 (2,76 – 105,43)
J08 ^(*)	32	57,65 ± 23,18 (22,91 – 119,03)	321	53,57 ± 24,72 (13,89 – 148,82)	42	73,21 ± 17,86 (34,15 – 108,21)	379	70,13 ± 20,75 (31,73 – 133,60)
W14	32	34,24 ± 19,48 (4,92 – 85,42)	321	31,33 ± 21,04 (2,20 – 113,70)	42	41,82 ± 18,18 (5,28 – 76,81)	379	39,61 ± 20,84 (2,57 – 98,01)

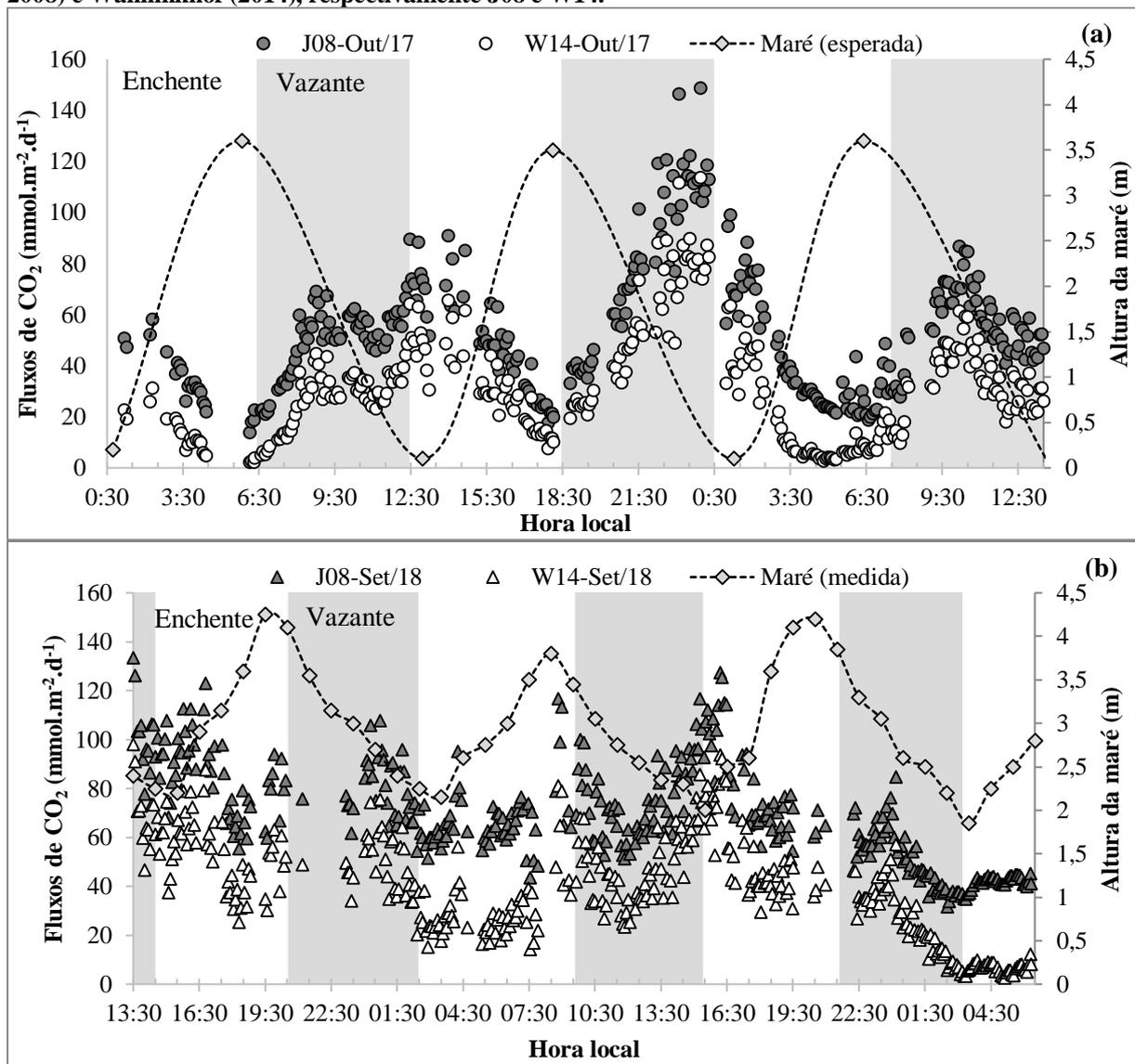
Elaboração: a autora. Nota: ^(*) indicam parametrizações cujos valores foram estatisticamente diferentes dos demais.

Considerando-se separadamente os conjuntos de dados discretos e contínuos de cada mês obteve-se novamente que aqueles calculados com as parametrizações desenvolvidas

para estuários (RC01 e J08) foram considerados iguais entre si e mais elevados que aqueles cujas equações utilizadas foram desenvolvidas para oceanos (W92, N00, M01, S07 e W14) para os quatro conjuntos de dados. Assim, a escolha de apresentar apenas os dados calculados com J08 e W14 é representativa dos dados.

Ao se comparar as médias apresentadas pelos dados discretos e contínuos, obteve-se que essas não foram diferentes entre si para o mês de Outubro/2017 ($t_{J08-Out/17(351)} = -0,89$; $t_{W14-Out/17(351)} = -0,75$; $\rho > 0,05$) nem para Setembro/2018 ($t_{J08-Set/18(419)} = -0,92$; $t_{W14-Set/18(419)} = -0,66$; $\rho > 0,05$). Confiantemente, se escolhe apresentar na Figura 36 apenas as distribuições contínuas de fluxos de CO₂ calculados com as equações de velocidade de transferência do gás propostas por Jiang, Cai e Wang (2008) e Wanninkhof (2014).

Figura 36 – Fluxos contínuos de CO₂ calculados para o estuário do rio Jaguaribe em (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018 com as equações de velocidade de transferência do gás propostas por Jiang, Cai e Wang (2008) e Wanninkhof (2014), respectivamente J08 e W14.



Elaboração: a autora.

A Tabela 23 apresenta os valores médios dos fluxos contínuos calculados ao se considerar as condições externas referentes ao ciclo diuturno (dia ou noite), ao estado da maré (enchente ou vazante) e os valores médios gerais dos períodos de amostragem. São também apresentados nessa tabela, os resultados dos testes pareados de comparação das médias totais das variáveis dessa tabela: valores negativos de t indicam que a média das variáveis em questão foram mais elevadas em Setembro/2018 do que em Outubro/2017; valores de ρ maiores que 0,05 indicam que as médias das variáveis não foram estatisticamente diferentes entre si, assim apenas o vento e os valores de k_{660} se mantiveram constantes.

Tabela 23 – Resumo das médias dos valores contínuos de pCO₂ (μatm), vento (m.s^{-1}), coeficiente de troca gasosa (k_{660} - cm.h^{-1}) e fluxos de CO₂ ($\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) na interface ar-água para o estuário do Rio Jaguaribe para ambos os períodos de amostragem do presente estudo.

		pCO ₂	Vento	k ₆₆₀		Fluxo	
				J08	W14	J08	W14
Out/17	Dia	621,20*	4,10	9,58	5,52	49,91*	28,97*
	Noite	650,49*	4,05	9,93	5,78	59,16*	34,92*
	Enchente	6240,15*	3,41*	8,18*	4,11*	42,52*	21,06*
	Vazante	637,48*	4,44*	10,55*	6,44*	59,57*	36,91*
	Total	632,79	4,08	9,72	5,62	53,57	31,33
Set/18	Dia	723,89*	4,45*	10,67*	6,55*	79,51*	47,99*
	Noite	710,51*	3,68*	8,60*	4,57*	61,83*	32,19*
	Enchente	738,46*	3,85*	9,19*	5,11*	70,89	38,27
	Vazante	700,96*	4,18*	9,85*	5,78*	69,57	40,59
	Total	716,79	4,04	9,57	5,50	70,13	39,61
Teste pareado	$t(320)$	-19,83	-0,60	0,03	0,12	-9,40	-5,61
	ρ	< 0,001	0,55	0,97	0,90	< 0,001	< 0,001

Elaboração: a autora. **Nota:** * indica valores estatisticamente diferentes entre si.

Os fluxos contínuos de Outubro/2017 foram influenciados significativamente pela maré ($t_{J08\text{-}Out/17}(294,96) = -6,86$; $t_{W14\text{-}Out/17}(292,70) = -7,55$ $\rho < 0,05$), com fluxos mais intensos durante as marés vazantes. Entretanto, a maré não parece ter influenciado os fluxos de Setembro/2018 ($t_{J08\text{-}Set/18}(377) = 0,61$; $t_{W14\text{-}Set/18}(377) = -1,07$; $\rho > 0,05$). Ambos os fluxos da primeira e da segunda amostragem foram influenciados pelo período do dia ($t_{J08\text{-}Out/17}(171,63) = -2,45$; $t_{W14\text{-}Out/17}(171,03) = -2,21$; $t_{J08\text{-}Set/18}(333,25) = 9,00$; $t_{W14\text{-}Set/18}(335,72) = 7,84$; $\rho < 0,05$), fluxos mais intensos sendo observados durante a noite para a primeira campanha e durante o dia para a segunda.

Durante ambas as amostragens realizadas no período seco, o estuário do Rio Jaguaribe se comportou como uma fonte de CO₂ para a atmosfera. O valor médio de NCP das marés enchentes foi mais elevado do que nas marés vazantes, além disso, de forma geral os valores de NCP de Outubro/2017 foram mais elevado do que em Setembro/2018.

O estuário do Rio Jaguaribe, assim como a maioria dos estuários relatados na Tabela 24, se comportou como uma fonte de CO₂ para a atmosfera. Considerando-se os fluxos calculados com as parametrizações de Wanninkhof (2014) do presente trabalho, observa-se que estes se encontram dentro do intervalo de estimativas para estuários tropicais proposto por Borges (2005). Quando considerando-se os fluxos estimados com equações de Jiang, Cai e Wang, (2008), observa-se que o Rio Jaguaribe foi uma fonte mais forte que a média.

Tabela 24 – Fluxos de CO₂ (FCO₂; mmol.m⁻².d⁻¹) reportados para estuários de baixa latitude (0-30°) ao redor do mundo.

Referência	Ambiente	FCO ₂ (mmol.m ⁻² .d ⁻¹)
Borges (2005)	Estuários de baixa latitude	+ 46,11
Bass et al. (2013)	Rio Mary (Austrália)	+ 59,95 (dia); + 359,68 (noite)
Guo et al. (2009)	Rio Pérola (China)	+ 18,96
Maher et al. (2015)	North Creek (Austrália)	+ 19.32 (MA); + 69.70 (MB) ⁽¹⁾
Yao e Hu (2017)	Estuário Mission-Aransas (Texas, EUA)	+33,97 ± 9,04 – valor integrado
Chielle (2019)	Rio Parnaíba (PI, Brasil)	+ 179,13 ± 210,38
Cotovicz Jr et al. (2015)	Baía de Guanabara (RJ, Brasil)	- 12,0 - Raymond e Cole (2001)
Gaspar et al. (2018)	Rio Capibaribe (RC) e Barra das Jangadas (BJ; PE, Brasil)	+90 – RC (anual) +186 – BJ (anual) +117 – área total durante a seca
Noriega, Araujo e Lefèvre (2013)	Sistema estuarino do Recife (PE, Brasil)	+30±19 - Raymond e Cole (2001) +48±25 - Borges et al. (2004)
Souza et al. (2009)	Rio Piauí (PI, Brasil)	+35,62
Silva (2016)	Rio Jaguaribe (CE, Brasil)	+105,11 ± 41,30 (canal principal)
Presente estudo	Rio Jaguaribe (CE, Brasil)	+53,57; +31,33 – Outubro/17 ⁽²⁾ +70,13; +39,61 – Setembro/18 ⁽²⁾

Elaboração: a autora. **Notas:** ⁽¹⁾ MA – maré alta, MB – maré baixa; ⁽²⁾ valores antes do ponto e vírgula (;) se referem aos calculados com parametrizações de Jiang, Cai e Wang (2008), depois da vírgula com Wanninkhof (2014).

As emissões de CO₂ por parte do Jaguaribe foram mais elevadas que as observadas pelos trabalhos de Yao e Hu (2017), Guo et al. (2009) e Noriega, Araujo e Lefèvre (2013). Assim como no presente trabalho, Yao e Hu (2017) realizaram os cálculos de fluxo de CO₂ com a parametrização da velocidade do vento de J08 (JIANG; CAI; WANG, 2008). Entretanto, os valores de pCO₂ médios (487 ± 138 µatm) observados por esses autores foram inferiores aos da presente dissertação, além disso eles utilizaram o número de Schmidt de 600 (Sc₆₀₀) que resulta em valores de *k* inferiores aos obtidos quando se empregando o Sc₆₆₀. Porém os fortes ventos (5,4 ± 2,3 m.s⁻¹) garantiram um fluxo de CO₂ relativamente elevado a partir do estuário Mission-Aransas.

Noriega, Araujo e Lefèvre (2013) observaram valores médios de pCO₂ (4700 ± 2420 µatm) bastante elevados quando se considerando a área total do sistema estuarino por eles estudado, já na porção inferior do estuário esse valor médio foi menor (389 ± 112 µatm). A

média da velocidade do vento obtida pelos autores foi semelhante à do presente estudo ($4,6 \pm 0,92 \text{ m.s}^{-1}$). Os autores calcularam a velocidade de transferência do gás com as equações de RC01 (RAYMOND; COLE, 2001) e com o Sc_{600} . Considerando-se que no presente estudo os fluxos calculados com RC01 e com J08 não foram diferentes entre si e aplicando essa lógica ao trabalho dos autores previamente citados, esperar-se-ia que os valores de fluxo desses autores fossem ser mais elevados que o do presente trabalho. No entanto, ao integrarem o valor de fluxo para toda a área do estuário eles obtiveram um valor menor. O FCO_2 da porção interna do sistema estuarino do Recife ($+87,0 \pm 30 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) foi mais elevada que o do presente trabalho para ambos os períodos amostrais, porém as porções medianas e inferiores apresentaram valores de fluxo menores, $20,6 \pm 9 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e $+0,05 \pm 0,02 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, respectivamente. Segundo os autores, o principal fator controlador dos fluxos de CO_2 foi a produtividade primária líquida do ecossistema (NEP, $-140 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$), que também apresentou o mesmo padrão de decréscimo espacial desde a porção interna até a porção inferior do estuário ($NEP_{\text{interna}} = -388,0 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$; $NEP_{\text{mediana}} = -30 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$; $NEP_{\text{inferior}} = -1,3 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, respectivamente).

Os fluxos integrados de CO_2 para o estuário do Rio Pérola estudado por Guo et al. (2009) foram relativamente baixos ($18,95 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$). Os autores associaram isso ao elevado NCP ($260 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$; $46 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, médias referentes ao verão e ao inverno), de forma que a autrofia do sistema foi o principal responsável no controle das emissões de CO_2 para a atmosfera, uma vez que favorece a fixação do CO_2 .

O fluxo médio elevado encontrado por Chielle (2019) reflete os elevados valores de pCO_2 observados pela autora no Delta do Parnaíba ($2212,89 \pm 1113,41 \text{ } \mu\text{atm}$; $1715 \pm 1264,40 \text{ } \mu\text{atm}$; médias da primeira e segunda campanha, respectivamente) e dos fatores que controlaram a variabilidade desta, sendo eles a respiração da matéria orgânica e a produtividade primária no canal principal daquele estuário.

Por último, ao se comparar os resultados do presente estudo com o estudo da variação espacial dos fluxos de CO_2 realizado anteriormente no estuário do rio Jaguaribe (SILVA, 2016), considerando-se equações desenvolvidas para o oceano, observa-se que os dados do presente estudo foram até 70% menos elevados. Na amostragem realizada em Julho/2015 o valor médio de salinidade ($35,00 \pm 1,38$) foi menor que os observados nas amostragens do presente trabalho, provavelmente porque naquele mês houve precipitação na sub-bacia do Baixo Jaguaribe (média mensal de 46,6 mm). Apesar da variação da pCO_2 ter sido mais ampla ($400,7 - 965,3 \text{ } \mu\text{atm}$), a média foi próxima ao aqui apresentado ($687,14 \pm 148,4 \text{ } \mu\text{atm}$). No entanto, nesse primeiro estudo não foram feitas medições da velocidade do vento *in*

situ, tendo sido usada uma média diária ($6,47 \text{ m.s}^{-1}$) estimada por satélite. Esse foi provavelmente o motivo de fluxo médio de 2015 ($+105,11 \pm 41,30 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) ter sido mais elevado.

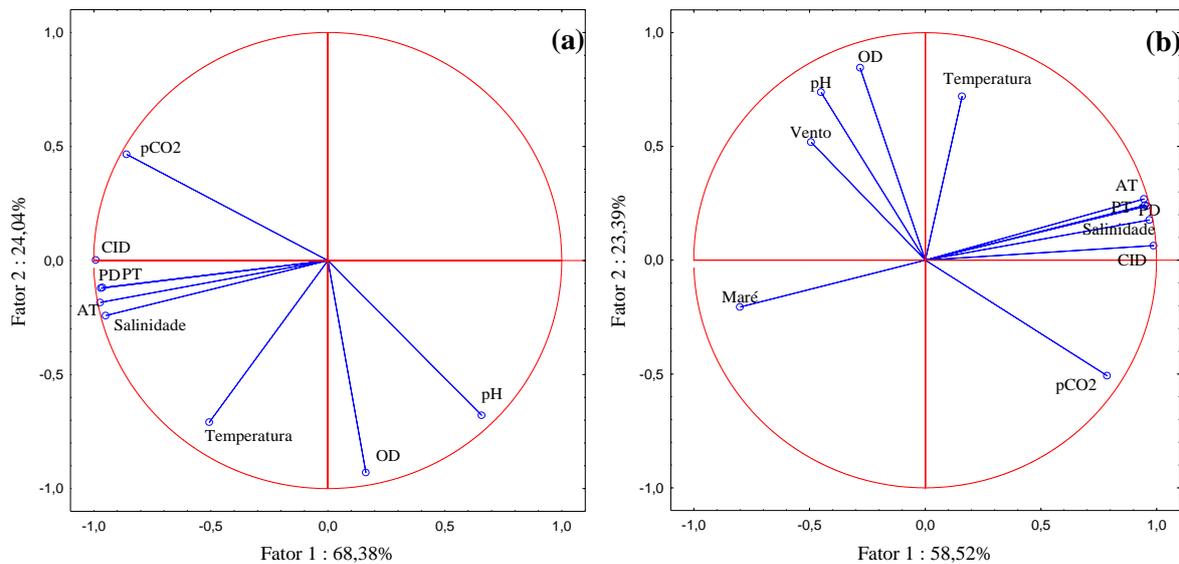
5.13. Análise de Componentes Principais

Uma vez que todas as variáveis do presente estudo foram apresentadas, pode-se introduzir os resultados das análises de componentes principais (ACP). As ACPs foram realizadas com os dados discretos de ambas as campanhas para identificar as variáveis responsáveis pelas maiores variações nos resultados. As variáveis quantitativas incluídas na ACP foram aquelas que se correlacionaram de forma significativa com pelo menos duas das demais (Tabelas 12 e 13), uma vez que um dos pressupostos dessa análise é de que as variáveis devem possuir uma relação linear entre si. Antes de se aplicar o método, os dados foram padronizados (z-scores) para anular o efeito das diferentes unidades de medida das variáveis.

Como resultado, foram obtidos duas componentes principais para os dados de Outubro/2017, que em conjunto explicaram 92,42% da variância total em relação às variáveis originais (Figura 37a). O fator 1, responsável por 68,38% da variância, é composto pela salinidade, temperatura, alcalinidade total, fósforo total e dissolvido, $\text{pCO}_{2\text{D}}$ e CID. O fator 2, responsável por 24,04% da variância, foi composto pelo oxigênio dissolvido e pH.

Os dados de Setembro/2018 também foram divididos em dois fatores (Figura 37b). O fator 1 foi composto pelas variáveis controladas pela maré, sendo elas a alcalinidade, a salinidade, o carbono inorgânico dissolvido, fósforo total e dissolvido, além da altura da maré (58,52%). As variáveis do primeiro fator se encontram diretamente oposta à altura da maré devido à relação inversa entre essas variáveis. O fator 2 foi composto pela temperatura, pH, OD e pCO_2 (23,39%), este último também se encontra oposto as demais variáveis do seu fator devido a suas correlações inversas. Assim, a $\text{ACP}_{\text{Set/18}}$ teve um poder de explicação de 81,91%.

Figura 37 – Análise de Componentes Principais (ACP) para os dados discretos de (a) Outubro/2017 e (b) Setembro/2018. Dados normalizados (z-scores).



Elaboração: a autora.

6. CONCLUSÕES

Os resultados aqui apresentados indicam a existência de hipersalinidade no estuário do Jaguaribe durante a estação seca dos anos estudados, com a acumulação de sal ocorrendo no interior no estuário durante as marés baixas e diluição desses teores durante as marés altas. As principais variáveis explicativas da variância dos dados de $p\text{CO}_2$ são aquelas com íntima relação com o estágio da maré e com a salinidade, nomeadamente a alcalinidade total (A_T) e o carbono inorgânico dissolvido (CID).

A relação linear entre os valores normalizados de A_T e CID indicou que a variabilidade desses parâmetros é controlada por um equilíbrio estabelecido entre os processos biológicos e a precipitação/dissolução de carbonato de cálcio, estes últimos que por sua vez são influenciados pela evaporação da água em um processo de precipitação salina que diminui a solubilidade do CO_2 na água. Dados de A_T , CID e $p\text{CO}_2$ foram mais elevados durante os momentos em que o estuário apresentou estado trófico mais elevado. No entanto, uma verificação do assunto mais a fundo se faz necessária.

O processo de respiração também foi um importante controlador da $p\text{CO}_2$, uma vez que houve correlação inversa entre a $p\text{CO}_2$ e o oxigênio dissolvido em ambas as amostragens, o que também foi confirmado através da comparação dos estados de saturação desses gases.

Dados contínuos de $p\text{CO}_2$ foram afetados pelo estágio da maré e pelo período do dia. Na primeira campanha maiores valores de $p\text{CO}_2$ foram observados durante a maré vazante e à noite, devido a processos heterotróficos. Na amostragem de Setembro/2018, apesar da pequena diferença observada, ocorreu o inverso. O mesmo tipo de comportamento foi observado para os valores de fluxo.

O estuário do rio Jaguaribe foi uma fonte de CO_2 para a atmosfera durante as amostragens. Estima-se fluxos mínimo e máximo de $31,33 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e $53,57 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ para Outubro/2017. Para amostragem de Setembro/2018 esses valores são respectivamente de $39,61 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e $70,13 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, valores obtidos a partir de duas parametrizações diferentes para o cálculo da velocidade de transferência do CO_2 na interface ar-água. Esses fluxos foram influenciados principalmente pela velocidade do vento, mas também pela produtividade primária líquida da comunidade (NCP) sobre os fluxos, os valores negativos dessa variável indicam heterotrofia, que aumenta os fluxos de CO_2 a partir das águas estuarinas para a atmosfera.

Este foi um estudo pioneiro e de grande esforço amostral para a avaliação diuturna de fluxos de dióxido de carbono em um estuário brasileiro, fornecendo assim dados inéditos na

intenção de melhorar a quantificação do balanço dos fluxos globais de carbono a partir de ambientes localizados em regiões semiáridas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, P. C. et al. Short- and Long-Term Chlorophyll a Variability in the Shallow Microtidal Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. **Estuaries and Coasts**, v. 33, n. 2, p. 554–569, 4 mar. 2010.
- ABRIL, G. et al. Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary. **Marine Ecology Progress Series**, v. 259, p. 129–138, 2003.
- ABRIL, G. et al. Technical note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. **Biogeosciences**, v. 12, n. 1, p. 67–78, 2015.
- AIMÉ, J. et al. Variability of CO₂ emissions during the rearing cycle of a semi-intensive shrimp farm in a mangrove coastal zone (New Caledonia). **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, n. 1, p. 194–206, 2018.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Introduction. In: EATON, A. D. et al. (Eds.). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington DC: Port City Press, 1999. p. 1–55.
- ANDRADE, J. H. R. et al. Mudanças no Código Florestal e suas implicações nos rios semiáridos: estudo no Rio Jaguaribe - Ceará - Brasil. **Revista Geonorte**, v. 10, n. Edição Especial 4, p. 374–378, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO – ABCC. **Censo da Carcinicultura do Litoral Sul do Estado do Ceará e Zonas Interioranas Adjacentes**. Natal: [s.n.].
- ATKINSON, M. J.; SMITH, S. V. C:N:P ratios of benthic marine. **Limnology and Oceanography**, v. 28, n. 3, p. 568–574, 1983.
- AXELSSON, L. Changes in pH as a measure of photosynthesis by marine macroalgae. **Marine Biology**, v. 97, n. 2, p. 287–294, 1988.
- BALLS, P. W. Nutrient Inputs to Estuaries from Nine Scottish East Coast Rivers; Influence of Estuarine Processes on Inputs to the North Sea. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 39, n. 4, p. 329–352, out. 1994.
- BARRETT, P. H. Relationships between alkalinity and adsorption and regeneration of added phosphorus in fertilized trout lakes. **Transactions of the American Fisheries Society**, v. 82, n. 1, p. 78–90, 1953.
- BARROSO, H. DE S.; BECKER, H.; MELO, V. M. M. Influence of river discharge on phytoplankton structure and nutrient concentrations in four tropical semiarid estuaries. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, n. 1, p. 37–48, 2016.
- BASS, A. M. et al. High diurnal variation in dissolved inorganic C, $\delta^{13}\text{C}$ values and surface efflux of CO₂ in a seasonal tropical floodplain. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 4, p. 399–405, 12 dez. 2013.
- BATES, N. R. et al. Variability of pCO₂ on diel to seasonal timescales in the Sargasso Sea near Bermuda. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, n. C8, p. 15,567–15,585, 1998a.
- BATES, N. R. et al. Distribution of CO₂ species, estimates of net community production, and

air-sea CO₂ exchange in the Ross Sea polynya. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 103, n. C2, p. 2883–2896, 15 fev. 1998b.

BAUER, J. E. et al. The changing carbon cycle of the coastal ocean. **Nature**, v. 504, n. 7478, p. 61–70, 2013.

BIANCHI, T. S. et al. Phytoplankton Pigments in Baltic Sea Seston and Sediments: Seasonal Variability, Fluxes, and Transformations. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, n. 3, p. 369–383, set. 2002.

BORGES, A. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean? **Estuaries**, v. 28, n. 1, p. 3–27, 2005.

BORGES, A. V. et al. Gas transfer velocities of CO₂ in three European estuaries (Randers Fjord, Scheldt, and Thames). **Limnology and Oceanography**, v. 49, n. 5, p. 1630–1641, 2004.

BORGES, A. V.; ABRIL, G. Carbon Dioxide and Methane Dynamics in Estuaries. In: **Treatise on Estuarine and Coastal Science**. [s.l.] Elsevier, 2011. v. 5p. 119–161.

BORGES, A. V.; FRANKIGNOULLE, M. Daily and seasonal variations of the partial pressure of CO₂ in surface seawater along Belgian and southern Dutch coastal areas. **Journal of Marine Systems**, v. 19, n. 4, p. 251–266, 1999.

BOZEC, Y. et al. Diurnal to inter-annual dynamics of pCO₂ recorded by a CARIOCA sensor in a temperate coastal ecosystem (2003-2009). **Marine Chemistry**, v. 126, n. 1–4, p. 13–26, 2011.

BRASIL. **Diagnóstico ambiental da bacia do Rio Jaguaribe - Diretrizes gerais para a ordenação territorial**. Salvador: [s.n.].

BRASIL. Resolução Hidrográfica no. 32, de 15 de Outubro de 2003. . 2003.

BRASIL. **Diagnóstico da atividade de carcinicultura no Estado do Ceará**. [s.l.] Ministério do Meio Ambiente, 2005a.

BRASIL. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. . 2005 b, p. 58–63.

BRASIL. **Caderno da região hidrográfica Atlântico Nordeste Oriental**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2006.

BRASIL. **Sinopse do censo demográfico 2010 - Ceará**. Disponível em: <<https://censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?dados=1&uf=23>>. Acesso em: 1 jun. 2018.

BRASIL. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras**. Edição Esp ed. Brasília: Agência Nacional de Águas, 2015.

BRASIL. Resolução N° 115, de 23 de Novembro de 2017. . 2017, p. 32–34.

BRASIL. **Estações Meteorológicas de Observação de Superfície Automáticas** Brasília Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), , 2018. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>>

BREWER, P. G.; GOLDMAN, J. C. Alkalinity, changes generated by phytoplankton growth.

Limnology and Oceanography, v. 21, n. 1, p. 108–117, 1976.

CAI, W.-J. Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox: CO₂ Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration? **Annual Review of Marine Science**, v. 3, n. 1, p. 123–145, 2011.

CAI, W. J. et al. Alkalinity distribution in the western North Atlantic Ocean margins. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 115, n. 8, p. 1–15, 2010.

CAI, Y. et al. Abundance, stable isotopic composition, and export fluxes of DOC, POC, and DIC from the Lower Mississippi River during 2006–2008. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 120, n. 11, p. 2273–2288, nov. 2015.

CAMERON, W. M.; PRITCHARD, D. W. Estuaries. In: HILL, M. N. (Ed.). . **The Sea, Vol. 2**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1963. p. 306–324.

CAMPOS, J. N. B. et al. Hydrological transformations in Jaguaribe river basin during the 20th century. In: **Proceedings of the 20th Annual American Geophysical Union**. Hydrology ed. Fort Collins: [s.n.]. v. 1p. 221–227.

CARLSON, R. E. A trophic state index for lakes1. **Limnology and Oceanography**, v. 22, n. 2, p. 361–369, 1977.

CARPENTER, S. R.; ELSER, M. M.; ELSER, J. J. Chlorophyll production, degradation and sedimentation: Implications for paleolimnology. **Limnology and Oceanography**, v. 31, n. 1, p. 112–124, 1986.

CARRILLO, C. J.; SMITH, R. C.; KARL, D. M. Processes regulating oxygen and carbon dioxide in surface waters west of the Antarctic Peninsula. **Marine Chemistry**, v. 84, n. 3–4, p. 161–179, jan. 2004.

CARVALHO, A. C. O. **Variabilidade da fugacidade do CO₂ (fCO₂) na interface oceano-atmosfera no Atlântico Equatorial**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2015.

CARVALHO, A. C. O. et al. Air-sea CO₂ fluxes for the Brazilian northeast continental shelf in a climatic transition region. **Journal of Marine Systems**, v. 173, p. 70–80, set. 2017.

CAVALCANTE, A. A.; CUNHA, S. B. DA. Morfodinâmica fluvial em áreas semiáridas: discutindo o vale do rio Jaguaribe-CE-Brasil. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 13, n. 1, p. 39–49, 2012.

CAVALCANTE, M. S. **Transporte de carbono orgânico dissolvido no estuário do Rio Jaguaribe sob clima semiárido**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2015.

CEARÁ. **Caderno regional da sub-bacia do Baixo Jaguaribe**. Fortaleza: Assembleia Legislativa, 2009a.

CEARÁ. **Caderno regional da sub-bacia do Banabuiú**. Fortaleza: Assembleia Legislativa, 2009b.

CEARÁ. **Caderno regional da sub-bacia do Salgado**. Fortaleza: Assembleia Legislativa, 2009c.

CEARÁ. **Caderno regional da sub-bacia do Alto Jaguaribe**. Fortaleza: Assembleia Legislativa, 2009d.

CEARÁ. **Caderno regional da sub-bacia do Médio Jaguaribe**. Fortaleza: Assembleia Legislativa, 2009e. v. 6

CEARÁ. **Plano estratégico dos Recursos Hídricos do Ceará**. Fortaleza: Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará, 2009f.

CEARÁ. **Atlas Eletrônico dos Recursos Hídricos do Ceará**. Disponível em: <<http://atlas.srh.ce.gov.br/infra-estrutura/acudes/index.php?status=1>>. Acesso em: 17 jun. 2018a.

CEARÁ. **Índice Municipal de Alerta - IMA 2017**. Fortaleza: Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará, 2017b.

CEARÁ. **Anuário Estatístico do Ceará 2017**. Disponível em: <<http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/anuario/anuario2017/creditos.htm>>. Acesso em: 15 jun. 2018c.

CEARÁ. **Calendário das Chuvas no Estado do Ceará** Fortaleza Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME), , 2018. Disponível em: <<http://www.funceme.br/app/calendario/produto/regioes/media/mensal>>

CHALLENGER, R. C.; ROBBINS, L. L.; MCCLINTOCK, J. B. Variability of the carbonate chemistry in a shallow, seagrass-dominated ecosystem: Implications for ocean acidification experiments. **Marine and Freshwater Research**, v. 67, n. 2, p. 163–172, 2016.

CHANDA, A. et al. CO₂ fluxes from aquaculture ponds of a tropical wetland: Potential of multiple lime treatment in reduction of CO₂ emission. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 1321-1333, 2019.

CHEN, C.-T. A.; BORGES, A. V. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 56, n. 8–10, p. 578–590, abr. 2009.

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

CHIELLE, R. DE S. A. **Fugacidade do CO₂ no delta do rio Parnaíba, Brasil**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2019.

CIAIS, P. et al. Carbon and other biogeochemical cycles. In: STOCKER, T. F. et al. (Eds.). . **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, Reino Unido: Cambridge University Press, 2013. p. 465–570.

COPIN-MONTÉGUT, C.; BÉGOVIC, M.; MERLIVAT, L. Variability of the partial pressure of CO₂ on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**, v. 85, n. 3–4, p. 169–189, 2004.

COTOVICZ JR, L. C. et al. A strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Biogeosciences**, v. 12, n. 20, p. 6125–6146, 2015.

COTOVICZ JR, L. C. **Concentrações e trocas atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂) e**

metano (CH₄) em um estuário tropical eutrofizado (Baía de Guanabara, RJ, Brasil). [s.l.] Universidade Federal Fluminense, L'Université de Bordeaux, 2016.

COTOVICZ JR, L. C. et al. Comparações entre medições em tempo real da pCO₂ aquática com estimativas indiretas em dois estuários tropicais contrastantes: o estuário eutrofizado da Baía de Guanabara (RJ) e o estuário oligotrófico do rio São Francisco (AL). **Química Nova**, v. 39, n. 10, p. 1206–1214, 15 ago. 2016.

COTOVICZ JR, L. C. et al. Aragonite saturation state in a tropical coastal embayment dominated by phytoplankton blooms (Guanabara Bay - Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, n. 2, p. 729–739, 2018.

COTOVICZ JR, L. C. et al. Sources and sinks of dissolved inorganic carbon in an urban tropical coastal bay revealed by $\delta^{13}\text{C}$ -DIC signals. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 2019.

DAI, M. et al. Diurnal variations of surface seawater pCO₂ in contrasting coastal environments. **Limnology and Oceanography**, v. 54, n. 3, p. 735–745, 2009.

DAS, J.; DAS, S. N.; SAHOO, R. K. Semidurnal variation of some physico-chemical parameters in the Mahandi estuary, east coast of India. **Indian Journal of Marine Sciences**, v. 26, p. 323–326, 1997.

DAVID, F. et al. Carbon biogeochemistry and CO₂ emissions in a human impacted and mangrove dominated tropical estuary (Can Gio, Vietnam). **Biogeochemistry**, v. 138, n. 3, p. 261–275, 2018.

DEGRANDPRE, M. D. et al. Simultaneous mooring-based measurements of seawater CO₂ and O₂ off Cape Hatteras, North Carolina. **Limnology and Oceanography**, v. 42, n. 1, p. 21–28, 1997.

DEGRANDPRE, M. D. et al. A Lagrangian study of surface pCO₂ dynamics in the eastern equatorial Pacific Ocean. **Journal of Geophysical Research C: Oceans**, v. 109, n. 8, p. 1–9, 2004.

DIAS, F. J. D. S. **Hidrodinâmica das descargas fluviais para o estuário do Rio Jaguaribe (CE).** [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2007.

DIAS, F. J. D. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. Hydrology of a well-mixed estuary at the semi-arid Northeastern Brazilian coast. **Acta Limnol. Bras**, v. 21, n. 4, p. 377–385, 2009.

DIAS, F. J. S.; CASTRO, B. M.; LACERDA, L. D. Continental shelf water masses off the Jaguaribe River (4S), northeastern Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 66, p. 123–135, 2013.

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. **Modelo de funcionamento hidrológico para o estuário do rio Jaguaribe – CE.** X Congresso Brasileiro de Liminologia. **Anais...Ilhéus (BA): Sociedade Brasileira de Limnologia**, 2005

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**, 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.** [s.l.] PICES Special Publication 3, 2007.

DINAUER, A.; MUCCI, A. Spatial variability in surface-water pCO₂ and gas exchange in the world's largest semi-enclosed estuarine system: St. Lawrence Estuary (Canada). **Biogeosciences**, v. 14, n. 13, p. 3221–3237, 2017.

DOE. **Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water**. [s.l.] ORNL/CDIC-74, 1994.

DONEY, S. C. et al. Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. **Annual Review of Marine Science**, v. 1, n. 1, p. 169–192, 2009.

ESCHRIQUE, S. A. **Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe (CE)**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2007.

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**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2011.

FIELD, A. **Descobrimo a Estatística usando o SPSS**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed Editora S.A., 2009.

FIGUEIRÊDO, M. C. B. DE et al. Impactos ambientais da carcinicultura de águas interiores. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 3, p. 231–240, 2006.

FONSECA, L. V. **Capacidade de Retenção de Fósforo e Material Particulado em Suspensão por Manguezal de Área Impactada por Efluentes da Carcinicultura**. Fortaleza, Brasil: Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2009.

FRANKIGNOULLE, M.; BORGES, A. V. Direct and indirect pCO₂ measurements in a wide range of pCO₂ and salinity values (The Scheldt Estuary). **Aquatic Geochemistry**, v. 7, p. 267–273, 2001.

FRANSSON, A.; CHIERICI, M.; ANDERSON, L. G. Diurnal variability in the oceanic carbon dioxide system and oxygen in the Southern Ocean surface water. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 51, n. 22–24, p. 2827–2839, 2004.

FREW, N. M. et al. A new approach to estimation of global air-sea gas transfer velocity fields using dual-frequency altimeter backscatter. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, n. C11, p. C11003, 3 nov. 2007.

FRIEDERICH, G. E. et al. Measurement of sea surface partial pressure of CO₂ from a moored buoy. **Deep-Sea Research Part I**, v. 42, n. 7, p. 1175–1186, 1995.

FRIEDL, G.; WÜEST, A. Disrupting biogeochemical cycles - Consequences of damming. **Aquatic Sciences-Research Across Boundaries**, v. 64, p. 55–65, 2002.

FRIIS, K.; KÖRTZINGER, A.; WALLACE, D. W. R. The salinity normalization of marine inorganic carbon chemistry data. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 2, p. 1–4, 2003.

FRY, C. H. et al. Analysis of global surface ocean alkalinity to determine controlling processes. **Marine Chemistry**, v. 174, p. 46–57, 2015.

GASPAR, F. L. et al. Alkalinity, inorganic carbon and CO₂ flux variability during extreme rainfall years (2010-2011) in two polluted tropical estuaries NE Brazil. **Brazilian Journal of**

Oceanography, v. 66, n. 1, p. 115–130, 2018.

GATTUSO, J.-P.; FRANKIGNOULLE, M.; WOLLAST, R. Carbon and Carbonate Metabolism in Coastal Aquatic Ecosystems. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v. 29, n. 1, p. 405–434, 1998.

GODOY, M. D. P. **Mudanças na sedimentação no estuário do rio Jaguaribe (CE) devido a mudanças nos usos do solo**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2011.

GUO, X. et al. CO₂ flux and seasonal variability in a large subtropical estuarine system, the Pearl River Estuary, China. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 114, n. 3, 2009.

HANSEN, H. P.; GRASSHOFF, K. **Methods of Seawater Analysis**. [s.l.: s.n.]. v. 7

HANSEN, H. P.; KOROLEFF, F. Determination of Nutrients. In: GRASSHOFF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. (Eds.). . **Methods of Seawater Analysis**. 3. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 1983. p. 159–228.

HARDING, L. W. et al. Diel periodicity of photosynthesis in marine phytoplankton. **Marine Biology**, v. 61, n. 2–3, p. 95–105, 1981.

HAUCK, J.; VÖLKER, C. Rising atmospheric CO₂ leads to large impact of biology on Southern Ocean CO₂ uptake via changes of the Revelle factor. **Geophysical Research Letters**, v. 42, n. 5, p. 1459–1464, 2015.

HOPPE, C. J. M. et al. Implications of observed inconsistencies in carbonate chemistry measurements for ocean acidification studies. **Biogeosciences**, v. 9, n. 7, p. 2401–2405, 2012.

HOPPEMA, J. M. J. The distribution and seasonal variation of alkalinity in the Southern Bight of the North Sea and in the Western Wadden Sea. **Netherlands Journal of Sea Research**, v. 26, n. 1, p. 11–23, 1990.

HU, X. et al. Long-term alkalinity decrease and acidification of estuaries in northwestern gulf of Mexico. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 6, p. 3401–3409, 2015.

IBÀÑEZ, C.; PRAT, N.; CANICIO, A. Changes in the hydrology and sediment transport produced by large dams on the lower Ebro River and its estuary. **Regulated Rivers: Research and Management**, v. 12, p. 51–62, 1996.

ISO 10260. **Water Quality – Measurement of Biochemical Parameters – Spectrometer Determination of the Chlorophyll-a Concentration** Geneva International Organization for Standardization, , 1992.

JEFFREY, L. C. et al. The spatial and temporal drivers of pCO₂, pCH₄ and gas transfer velocity within a subtropical estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 208, n. March, p. 83–95, 2018.

JEFFREY, S. W.; HUMPHREY, G. F. **New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton** *Biochemie und Physiologie der Pflanzen*, 1975. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0015379617307783>>

JIANG, L.-Q.; CAI, W.-J.; WANG, Y. A comparative study of carbon dioxide degassing in

river- and marine-dominated estuaries. **Limnology and Oceanography**, v. 53, n. 6, p. 2603–2615, 2008.

JIANG, Z. P. et al. Variability of alkalinity and the alkalinity-salinity relationship in the tropical and subtropical surface ocean. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 28, n. 7, p. 729–742, jul. 2014.

JOESOEUF, A. et al. Air-water fluxes and sources of carbon dioxide in the Delaware Estuary: Spatial and seasonal variability. **Biogeosciences Discussions**, v. 12, n. 13, p. 10899–10938, 2015.

KAHARA, S.; VERMAAT, J. The effect of alkalinity on photosynthesis-light curves and inorganic carbon extraction capacity of freshwater macrophytes. **Aquatic Botany**, v. 75, n. 3, p. 217–227, 2003.

KINGSFORD, R. T. Ecological impacts of dams, water diversions and river management on floodplain wetlands in Australia. **Austral Ecology**, v. 25, n. 2, p. 109–127, 2000.

KUMAR, G. S. et al. Trends and relationship between chlorophyll-a and sea surface temperature in the central equatorial Indian Ocean. **Remote Sensing Letters**, v. 7, n. 11, p. 1093–1101, 2016.

LACERDA, L. D. et al. O Paradoxo Ártico: Impacto das Mudanças Climáticas Sobre Rios Árticos e do Semiárido Aumentam a Exportação de Mercúrio para o Oceano. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 4, p. 456–463, 2012.

LAMPARELLI, M. C. **Graus de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2004.

LARGIER, J. Low-inflow estuaries: hypersaline, inverse, and thermal scenarios. In: VALLE-LEVINSON, A. (Ed.). **Contemporary Issues in Estuarine Physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2018. p. 247–272.

LARUELLE, G. G. et al. Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 15, 2010.

LAZAR, B. et al. The carbonate system in hypersaline solutions: Alkalinity and CaCO₃ solubility of evaporated seawater. **Limnology and Oceanography**, v. 28, n. 5, p. 978–986, 1983.

LE QUÉRÉ, C. et al. Global Carbon Budget 2015. **Earth System Science Data**, v. 7, n. 2, p. 349–396, 2015.

LEE, K. et al. Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 19, p. 1–5, 2006.

LEINWEBER, A. et al. Diurnal carbon cycling in the surface ocean and lower atmosphere of Santa Monica Bay, California. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 8, p. 3–7, 2009.

LEOTTI, V. B.; BIRCK, A. R.; RIBOLDI, J. **Comparação dos testes de aderência à normalidade Kolmogorov-Smirnov, Anderson-Darling, Cramer-Von Mises e Shapiro-Wilk por simulação**. 11.º Simpósio de Estatística Aplicada à Experimentação Agronômica e a 50ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria (RBRAS).

Anais...Londrina (PR): 2005Disponível em:
<http://www.professores.uff.br/cecilia/disciplinas/Testes_aderencia.pdf>

LONG, A. et al. Nutrient Exchange between Sediments and Overlying Waters in the Modaomen Estuary (China) over a Complete Semidiurnal Tide Cycle: Implications of Saltwater Intrusion. **Journal of Coastal Research**, v. 346, p. 1439–1448, nov. 2018.

LUEKER, T. J.; DICKSON, A. G.; KEELING, C. D. Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. **Marine Chemistry**, v. 70, n. 1, p. 105–119, 2000.

MAHER, D. T. et al. Methane and carbon dioxide dynamics in a subtropical estuary over a diel cycle: Insights from automated in situ radioactive and stable isotope measurements. **Marine Chemistry**, v. 168, p. 69–79, 2015.

MAHER, D. T.; EYRE, B. D. Carbon budgets for three autotrophic Australian estuaries: Implications for global estimates of the coastal air-water CO₂ flux. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 26, n. 1, 2012.

MARCUZZO, F. F. N. Bacias Hidrográficas E Regiões Hidrográficas Do Brasil: Cálculo De Áreas, Diferenças E Considerações Hydrographic Watersheds and Hydrographic Regions in Brazil: Area Calculation, Differences and Considerations. n. 51, p. 1–8, 2017.

MARINS, R. V. et al. Efeitos da açudagem no rio Jaguaribe. **Ciência Hoje**, v. 33, n. 197, p. 66–70, 2003.

MCGILLIS, W. R. et al. Direct covariance air-sea CO₂ fluxes. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 106, n. C8, p. 16729–16745, 15 ago. 2001.

MEHRBACH, C. et al. Measurement of the Apparent Dissociation Constants of Carbonic Acid in Seawater At Atmospheric Pressure. **Limnology and Oceanography**, v. 18, n. 6, p. 897–907, 1973.

MILLERO, F. J. et al. The internal consistency of CO₂ measurements in the equatorial Pacific. **Marine Chemistry**, v. 44, n. 2–4, p. 269–280, 1993.

MILLERO, F. J. Carbonate constant for estuarine waters. **Marine and Freshwater Research**, v. 61, n. Millero 2001, p. 139–142, 2010.

MILLERO, F. J.; LEE, K.; ROCHE, M. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. **Marine Chemistry**, v. 60, n. 1–2, p. 111–130, 1998.

MONTANI, S. et al. The effect of a tidal cycle on the dynamics of nutrients in a tidal estuary in the Seto Inland Sea, Japan. **Journal of Oceanography**, v. 54, n. 1, p. 65–76, 1998.

MORAIS, J. O. et al. Erosão Costeira em Praias Adjacentes às Desembocaduras Fluviais : O Caso de Pontal de Maceió , Ceará , Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 8, n. 2, p. 61–76, 2008.

MOURA, A. D.; SHUKLA, J. On the dynamics of droughts in Northeast Brazil: Observations, Theory and Numerical Experiments with a General Circulation Model. **American Meteorological Society**, v. 0469, n. January 1982, 1982.

NICHOLSON, D. P. et al. Quantifying subtropical North Pacific gyre mixed layer primary productivity from Seaglider observations of diel oxygen cycles. **Geophysical Research Letters**, v. 42, n. 10, p. 4032–4039, 2015.

NIGHTINGALE, P. D. et al. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 14, n. 1, p. 373–387, mar. 2000.

NÓBREGA, R. S.; SANTIAGO, G. A. C. F.; SOARES, D. B. Tendência do Controle climático oceânico sob a variabilidade Temporal da Precipitação no Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 18, p. 276–292, 2016.

NORIEGA, C. E. D.; ARAUJO, M.; LEFÈVRE, N. Spatial and Temporal Variability of the CO₂ Fluxes in a Tropical, Highly Urbanized Estuary. **Estuaries and Coasts**, v. 36, n. 5, p. 1054–1072, 2013.

OLIVEIRA, A. et al. Local Variability of CO₂ Partial Pressure in a Mid-Latitude Mesotidal Estuarine System (Tagus Estuary, Portugal). **Geosciences**, v. 8, n. 12, p. 460, 2018.

ORR, J. C.; EPITALON, J. M.; GATTUSO, J. P. Comparison of ten packages that compute ocean carbonate chemistry. **Biogeosciences**, v. 12, n. 5, p. 1483–1510, 2015.

PAULA FILHO, F. J. DE. Distribuição e partição geoquímica de fósforo em sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe/CE. p. 88, 2004.

PIERROT, D. et al. Recommendations for autonomous underway pCO₂ measuring systems and data-reduction routines. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 56, n. 8–10, p. 512–522, 2009.

PIERROT, D.; LEWIS, E.; WALLACE, D. W. R. **MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105a.** Oak Ridge, Tennessee. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, , 2006.

PROUM, S. et al. Tidal and seasonal variation in carbonate chemistry, pH and salinity for a mineral-acidified tropical estuarine system. **Regional Studies in Marine Science**, v. 17, p. 17–27, 2018.

RAYMOND, P. A.; COLE, J. J. Gas Exchange in Rivers and Estuaries: Choosing a Gas Transfer Velocity. **Estuaries**, v. 24, n. 2, p. 312, 2001.

REDFIELD, A. The biological control of chemical factors in the environment. **American Scientist**, v. 46, n. 3, p. 205-221, 1958.

REVSBECH, N. et al. Microenvironment and photosynthesis of zooxanthellae in scleractinian corals studied with microsensors for O₂, pH and light. **Marine ecology progress series**, v. 117, n. Muscatine 1990, p. 159–172, 1995.

REYES, E.; MERINO, M. Diel Dissolved Oxygen Dynamics and Eutrophication in a Shallow, Well-Mixed Tropical Lagoon (Cancun, Mexico). **Estuaries**, v. 14, n. 4, p. 372, 2006.

RHEIN, M. et al. Observations: Ocean. In: STOCKER, T. F. et al. (Eds.). . **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, Reino

Unido: Cambridge University Press, 2013. p. 255–316.

RICHEY, J. E. et al. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain waters. **Limnology and Oceanography**, v. 33, n. 4, p. 551–561, jul. 1988.

RUTGERSSON, A.; ANDERSSON, A.; SAHLÉE, E. Air-sea gas transfer for two gases of different solubility (CO₂ and O₂). **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 35, p. 012010, maio 2016.

SCANLAN, C. M. et al. The monitoring of opportunistic macroalgal blooms for the water framework directive. **Marine Pollution Bulletin**, v. 55, n. 1–6, p. 162–171, jan. 2007.

SCHETTINI, C. A. F.; VALLE-LEVINSON, A.; TRUCCOLO, E. C. Circulation and transport in short, low-inflow estuaries under anthropogenic stresses. **Regional Studies in Marine Science**, v. 10, p. 52–64, 2017.

SCHNEIDER, A.; WALLACE, D. W. R.; KÖRTZINGER, A. Alkalinity of the Mediterranean Sea. **Geophysical Research Letters**, v. 34, n. 15, p. 1–5, 2007.

SHEN, C. et al. Controls on Carbonate System Dynamics in a Coastal Plain Estuary: A Modeling Study. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 124, n. 1, p. 61–78, jan. 2019.

SILVA, A. R. F. DA. **FLUXOS DE CO₂ NA INTERFACE AR-ÁGUA DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE (CE)**, 2016.

SMITH, S. V.; KEY, G. S. Carbon dioxide and metabolism in marine environments1. **Limnology and Oceanography**, v. 20, n. 3, p. 493–495, maio 1975.

SOUSA, A. B. DE; SILVA, D. F. DA. Causas climáticas da variabilidade pluviométrica e tendências climáticas na Bacia Hidrográfica do rio Jaguaribe (CE). **Caminhos da Geografia**, v. 14, n. 46, p. 101–117, 2013.

SOUSA, S. N. DE; GUPTA, R. S. Variations of dissolved oxygen in Mandovi & Zuari estuaries. **Indian Journal of Marine Sciences**, v. 15, p. 67–71, 1986.

SOUZA, M. F. L. et al. Net ecosystem metabolism and nonconservative fluxes of organic matter in a tropical mangrove estuary, Piauí River (NE of Brazil). **Estuaries and Coasts**, v. 32, n. 1, p. 111–122, 2009.

SPOONER, N.; KEELY, B. J.; MAXWELL, J. R. Biologically mediated defunctionalization of chlorophyll in the aquatic environment—I. Senescence/decay of the diatom *Phaeodactylum tricornutum*. **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 5, p. 509–516, maio 1994.

STROM, S. L. Production of pheopigments by marine protozoa: results of laboratory experiments analysed by HPLC. **Deep-Sea Research Part I**, v. 40, n. 1, p. 57–80, 1993.

SWEENEY, C. et al. Constraining global air-sea gas exchange for CO₂ with recent bomb ¹⁴C measurements. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 21, n. 2, p. 1–10, jun. 2007.

TAKAHASHI, T. et al. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 7, n. 4, p. 843–878, 1993.

TAKAHASHI, T. et al. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in**

Oceanography, v. 56, n. 8–10, p. 554–577, 2009.

TOMINAGA, Y.; STATHOPOULOS, T. Turbulent Schmidt numbers for CFD analysis with various types of flowfield. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 37, p. 8091–8099, 2007.

TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística: Atualização da tecnologia**. 11. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

TROTT, L. A.; ALONGI, D. M. The impact of shrimp pond effluent on water quality and phytoplankton biomass in a tropical mangrove estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 947–951, 2000.

TYLER, R. M.; BRADY, D. C.; TARGETT, T. E. Temporal and spatial dynamics of diel-cycling hypoxia in estuarine tributaries. **Estuaries and Coasts**, v. 32, n. 1, p. 123–145, 2009.

UVO, C. R. B. **A Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e sua relação com a precipitação da região norte do Nordeste brasileiro**. [s.l.] Instituto de Pesquisas Espaciais, 1989.

VALLE-LEVINSON, A. Definition and classification of estuaries. In: VALLE-LEVINSON, A. (Ed.). . **Contemporary Issues in Estuarine Physics**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. p. 1–11.

VOLLENWEIDER, R. A. et al. Characterization of the Trophic Conditions of Marine Coastal Waters With Special Reference To the Nw Adriatic Sea: Proposal for a Trophic Scale , Turbidity and Generalized Water Quality Index. v. 357, n. December 1997, p. 329–357, 1998.

WALLACE, R. B. et al. Coastal ocean acidification: The other eutrophication problem. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 148, n. June, p. 1–13, 2014.

WANNINKHOF, R. et al. The Effect of Using Averaged Winds on Global Air-Sea CO₂ Fluxes. In: DONELAN, M. A. et al. (Eds.). . **Gas transfer at water surfaces**. Washington DC: American Geophysical Union - Geophysical Monograph 127, 2002. p. 351–356.

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

WANNINKHOF, R. H. Relationship between wind speed and gas exchange. **Journal of Geophysical Research**, v. 97, n. 92, p. 7373–7382, 1992.

WEISS, R. F. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. **Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts**, v. 17, n. 4, p. 721–735, ago. 1970.

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

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

WHITFIELD, M.; TURNER, D. R. The carbon dioxide system in estuaries - An inorganic perspective. **The Science of the Total Environment**, v. 49, n. C, p. 235–255, 1986.

WOLF-GLADROW, D. A. et al. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 287–300, 2007.

XAVIER, T. DE M. B. S. et al. Interrelações entre eventos ENOS (ENSO), a ZCIT (ITCZ) no Atlântico e a chuva nas bacias hidrográficas do Ceará. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 8, n. 1973, p. 111–126, 2003.

YAO, H.; HU, X. Responses of carbonate system and CO₂ flux to extended drought and intense flooding in a semiarid subtropical estuary. **Limnology and Oceanography**, v. 62, p. S112–S130, 2017.

YATES, K. K. et al. Diurnal variation of oxygen and carbonate system parameters in Tampa Bay and Florida Bay. **Marine Chemistry**, v. 104, n. 1–2, p. 110–124, 2007.

ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. Equilibrium. In: HALPERN, D. (Ed.). . **CO₂ in seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes**. 65. ed. Amsterdam: Elsevier Oceanography Series, 2001. p. 1–83.

ZHANG, C. et al. Diurnal and seasonal variations of carbonate system parameters on Luhuitou fringing reef, Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 96, p. 65–74, 2013.

ZHANG, J. Z.; HUANG, X. L. Effect of temperature and salinity on phosphate sorption on marine sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 16, p. 6831–6837, 2011.