

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DIRETOS E INDIRETOS DE MEDIÇÃO DA pCO₂ EM AMBIENTES ESTUARINOSRozane V. Marins^{a,*}, Andréa da Consolação de O. Carvalho^a, Agda Raquel F. da Silva^a e Mariany Sousa Cavalcante^a^aLaboratório de Biogeoquímica Costeira - LBC, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, 60165-081 Fortaleza – CE, Brasil

Recebido em 09/04/2022; aceito em 14/03/2023; publicado na web 08/05/2023

EVALUATING DIRECT AND INDIRECT pCO₂ MEASUREMENTS IN ESTUARINE ENVIRONMENTS. Estuaries are dynamic systems globally characterized as sources of CO₂ to the atmosphere. However, they present large spatial-temporal variability in both pCO₂ and FCO₂. Increased CO₂ emissions turns imperative to obtain continuous and accurate measurements of pCO₂ in air and water to monitor FCO₂ in these sensitive and complex environments. Currently, direct measurements of pCO₂ and estimates of FCO₂ in estuarine regions are still scarce and frequently the indirect pCO₂ estimates are used that consists of measurements from at least two other parameters of the carbonate system: total alkalinity, dissolved inorganic carbon or pH. In this work, we evaluated recent direct and indirect measurements of pCO₂ in the Jaguaribe River estuary-CE. This study provides a critical analysis of the data obtained through the two main methods mostly used to estimate pCO₂, presenting the challenges towards greater consistency in obtaining data for a better understanding of the carbonate system in estuarine waters. We highlight the potential for continuous pCO₂ measurements and long-term monitoring in coastal environments, contributing to improve knowledge of regional CO₂ exchanges and to elucidate the role of estuaries in the global carbon cycle.

Keywords: carbon dioxide fluxes; estuaries; carbonate system; pCO₂; total alkalinity; pH.

INTRODUÇÃO

Os estuários são sistemas dinâmicos caracterizados por alta produtividade primária e decomposição da matéria orgânica e, portanto, responsáveis por alterações relevantes para o ciclo rápido do carbono. Em escala global, os estuários comportam-se como emissores de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera.^{1,2} Porém, apresentam ampla variabilidade na pressão parcial do CO₂ da água (pCO₂) que pode variar geográfica e sazonalmente da ordem de 100 µatm até valores da ordem de 10.000 µatm.³ Os fluxos líquidos de CO₂ entre a água e o ar (FCO₂) também podem variar amplamente nesses ambientes, a variação reportada para estuários vai de -5 a 80 mol C m⁻² ano⁻¹.⁴ O crescente aumento das emissões de CO₂ para a atmosfera torna emergente a obtenção de medições contínuas e precisas de pCO₂ no ar e na água para monitorar os fluxos de CO₂ nestes ambientes costeiros sensíveis e complexos para diagnosticar processos que contribuam para a absorção de CO₂ e mitigação dos efeitos do aumento desse gás estufa na atmosfera.

A estimativa da pCO₂ de maneira adequada e consistente é essencial para o cálculo dos fluxos líquidos de CO₂ na interface ar-água. Além do aumento das emissões de CO₂ atmosférico, a problemática da acidificação das águas estuarinas somada a outras pressões antrópicas (e.g. barramentos, aquicultura) causam o desequilíbrio destes ecossistemas costeiros.^{5,6} Uma das grandes preocupações envolvendo a Década da Ciência Oceânica para o desenvolvimento sustentável é a qualidade da vida na água (ODS-14), portanto é fundamental a geração e divulgação de dados do sistema carbonato nesses ambientes com maior frequência e precisão para que se possa avaliar melhor o estado de acidificação em ambientes costeiros e assim atingir a meta 14.3 que visa diminuição e mitigação de impactos relacionados à acidificação dos oceanos.

Neste contexto, a pCO₂ pode ser medida diretamente da água ou obtida por métodos indiretos. O método direto consiste no uso de sistemas semiautônomos que captam continuamente a água

superficial e o ar atmosférico, promovem o equilíbrio entre as duas interfaces e detectam a fração molar de CO₂ através de um analisador de infravermelho não dispersivo.⁷ Na medição direta da pCO₂ o equipamento pode ser calibrado com diferentes atmosferas-padrão de CO₂ para abranger as amplas variações de pCO₂ em ambientes estuarinos, através da detecção do gás por analisador de infravermelho (em geral, Licor Li-7000, Li-Cor Inc.) na faixa entre 0-10.000 µatm, típica de sistemas estuarinos.⁸

O método indireto consiste na estimativa da pCO₂ a partir de pelo menos dois outros parâmetros do sistema carbonato: alcalinidade total (AT), carbono inorgânico dissolvido (CID) ou pH. Na maioria dos casos, a pCO₂ é calculada a partir do par de parâmetros: pH e AT. A medição do pH pelo método potenciométrico e da AT pelo método de cela aberta trazem como vantagens o baixo custo associado à sua obtenção para número limitado de amostras, além de serem parâmetros rotineiramente medidos, que podem constituir uma base de dados significativa. A medida da alcalinidade total pode ser obtida por titulação potenciométrica com ácido clorídrico tamponado com NaCl, aproximando a força iônica à da água do mar (~0.7 mol kg⁻¹), tornando o método adequado para água com salinidades próximas a 35. Em contrapartida, a variação de salinidade (0-35) em estuários representa um desafio para medições de alcalinidade total, pois as amplas variações de salinidades nas águas estuarinas implicam em necessidades de alterações do método para atender as águas salobras e, por vezes até doces.^{9,10} E, apesar dos avanços no desenvolvimento de métodos para determinação do pH, a medição do pH em águas naturais com alta acurácia é difícil de ser realizada comparada às demais variáveis do sistema carbonato (e.g. alcalinidade, carbono inorgânico dissolvido). A determinação possui dependência da temperatura e deve ser feita imediatamente após a coleta.¹¹⁻¹⁵ Além disso, as águas marinhas e estuarinas constituem um meio iônico complexo tornando difícil a medida da atividade do íon hidrogênio, que interage com o meio. Com isto, são utilizadas diferentes escalas para medir o pH, o que dificulta a comparação dos resultados obtidos em diferentes medidas.¹⁶

Atualmente, as medições diretas de pCO₂ e estimativas de FCO₂ em regiões costeiras e estuarinas são ainda escassas. Na região do

*e-mail: rmarins@ufc.br

Atlântico Equatorial, esforços de maior medição desses parâmetros vêm sendo desenvolvidos com equipamento de medidas em tempo real desenvolvido em projeto PRONEX FUNCAP/CNPq.¹⁷⁻¹⁹ Neste trabalho, avaliamos medições recentes da $p\text{CO}_2$ obtidas através dos métodos direto e indireto no estuário do Rio Jaguaribe, CE, cuja foz deságua nessa região do Atlântico Equatorial. As medições diretas foram feitas no canal principal e em dois canais de maré de mangue (gamboas) usando um sistema de medição direta da $p\text{CO}_2$ em julho de 2015. Em novembro do mesmo ano, foram coletadas amostras de água superficial para análise de alcalinidade e pH para estimativa indireta da $p\text{CO}_2$.

Deste modo, o objetivo deste estudo foi avaliar a determinação da $p\text{CO}_2$ em ambiente estuarino fazendo uma análise crítica dos dados obtidos através dos dois principais métodos usados atualmente para estimar a $p\text{CO}_2$. Nesta avaliação, destacamos os principais desafios em direção a uma maior consistência na obtenção de dados para melhor entendimento do sistema CO_2 -carbonato em águas estuarinas. E ainda, apresentamos o potencial para medições contínuas de $p\text{CO}_2$ em monitoramento de longo prazo em ambientes costeiros, contribuindo para melhorar o conhecimento das trocas regionais de CO_2 e elucidar o papel dos estuários e áreas costeiras no balanço global de carbono diante de mudanças globais que influenciam a região equatorial.

Estuário do Rio Jaguaribe: influência da maré e sazonalidade

O estuário do Rio Jaguaribe possui uma bacia de drenagem de 72.043 km² de área, dos quais 6.875 km² correspondem à área de drenagem da sub-bacia do Baixo Jaguaribe. A presença de barramentos ao longo da bacia diminui a descarga hídrica média do Rio Jaguaribe, que é estimada entre 20 e 60 m³ s⁻¹. Além disso, o regime de mesomarés com marés com amplitude média de 2,9 m, favorece a intrusão da maré nas águas interiores do rio.²⁰

A região do Baixo Jaguaribe apresenta sazonalidade marcada por dois períodos distintos, sendo um longo e seco (junho a dezembro) e um curto e chuvoso (janeiro a maio) sendo as chuvas controladas pelo posicionamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). A média anual de precipitação observada na região para a estação seca é de 15 mm e para a estação chuvosa é 167 mm. Além dessa sazonalidade, os modos de variabilidade climática El Niño Oscilação Sul (ENOS) influenciam fortemente a região, sendo a fase negativa do ENOS, o El Niño, responsável por secas prolongadas e, a fase positiva, La Niña, por chuvas prolongadas na região. O ano de 2015 é um exemplo do período em que o semiárido brasileiro enfrentou uma das secas mais severas já registradas na região, que se estendeu entre 2012 e 2018. As secas são fenômenos naturais no semiárido brasileiro, contudo, a frequência e intensidade das secas têm aumentado nos últimos anos devido à influência do El Niño e das mudanças climáticas globais.^{21,22}

Somadas às influências do elevado grau de represamento das águas do Rio Jaguaribe, a intensidade das secas potencializa o efeito do clima sobre a vazão do rio que não se torna suficiente para superar as forças marinhas atuantes na região, sendo dominada pelo regime de marés.²³⁻²⁵

As marés da região podem ser classificadas como ondas semidiurnas, com ocorrência de duas preamares e duas baixas-mares de amplitudes desiguais. O estuário do Rio Jaguaribe é bem misturado durante a maior parte do ano, não havendo estratificação térmica e/ou salina significativas. O tempo de residência das águas estuarinas do Jaguaribe também responde às variações sazonais, com períodos de aproximadamente 3 horas durante a estação seca e com períodos de até 12 horas na estação chuvosa. Esse efeito inverso relativo ao tempo de residência, que é resultante das forças de circulação estuarina, acontece com alta frequência no estuário do Rio Jaguaribe devido a

elevada retenção hídrica do fluxo fluvial (> 80%) em reservatórios instalados na bacia de drenagem, tornando o estuário fortemente influenciado pelo movimento das marés, e pelo gradiente de pressão devido à influência termohalina da salinidade sobre a densidade e pelo vento.^{20,23,24,26} Isso influencia a distribuição espacial de parâmetros físico-químicos sazonalmente e afeta a variabilidade dos processos biogeoquímicos na região.

Em relação aos fluxos líquidos de CO_2 na interface oceano-atmosfera, o regime de ventos atua diretamente na transferência gasosa entre as duas interfaces. A região de estudo é influenciada por ventos alísios com velocidades inferiores a 3,0 m s⁻¹ no período chuvoso, aumentando para valores superiores a 4,0 m s⁻¹ durante o período seco.²⁴

O balanço entre os processos de precipitação e evaporação em áreas rasas estuarinas e os processos de mistura entre água doce ribeirinha e água do mar impulsionam mudanças no sistema carbonato em regiões estuarinas.²⁵ Portanto, o estudo do ambiente dinâmico do estuário do Rio Jaguaribe proporciona o entendimento de processos estuarinos ligados à caracterização do ciclo rápido do carbono em estuário hipersalino.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram realizadas duas campanhas no estuário do Rio Jaguaribe, ambas durante marés de sizígia e nos meses de julho e novembro (período seco) de 2015. Para o ano de 2015, a média mensal da precipitação foi de 21,3 mm para o mês de julho, semelhante à média mensal do mês nos últimos dez anos (22,87 mm). Para novembro, a média mensal foi nula, valor abaixo da média histórica, que é de 3,29 mm. Na amostragem feita em julho, foi realizada a medição contínua e direta da $p\text{CO}_2$ e no mês de novembro foram coletadas amostras de água superficial do estuário para medição do pH e AT e posterior estimativa da $p\text{CO}_2$ pelo método indireto. Na amostragem com medição direta, o barco percorreu o canal principal e dois canais de maré de mangue (Canal do Amor e Canal do Cumbe). Na amostragem para medição indireta, oito pontos de coleta foram distribuídos entre o canal principal e os canais de maré de mangue (Figura 1).

Durante a amostragem, a temperatura e a salinidade da superfície do estuário foram medidas continuamente através de um termosalinômetro (modelo SBE 21, SeaBird). Os teores de oxigênio dissolvido, salinidade e temperatura foram determinados através de uma Sonda YSI 5908, previamente calibrada quando da amostragem indireta.

Medida em tempo real da $p\text{CO}_2$

Uso de sistemas semiautônomos para medições contínuas da $p\text{CO}_2$

Sistemas semiautônomos para medição da $p\text{CO}_2$ são amplamente utilizados em escala global, com grande confiabilidade em regiões oceânicas. Entretanto, apresentam baixa versatilidade para calibração para teores de $p\text{CO}_2$ em águas estuarinas. O sistema para a medição direta e contínua da $p\text{CO}_2$ utilizado na campanha de julho de 2015 foi desenvolvido em projeto PRONEX (Figura 2) e vem sendo validado em campanhas realizadas na plataforma continental no Atlântico Equatorial e em estuários.¹⁷⁻¹⁹ Neste estudo, foi verificada a mesma aplicabilidade operacional em águas estuarinas, sendo mantida a qualidade analítica similar à observada nas medições de plataforma operada em navios oceanográficos.

A determinação da $p\text{CO}_2$ obedece a metodologia descrita por Dickson, Sabine e Christian (2007), onde ocorre o equilíbrio entre um volume fixo de ar e um fluxo corrente de água por um equilibrador do tipo *showerhead*. O fluxo gasoso seco, uma vez que

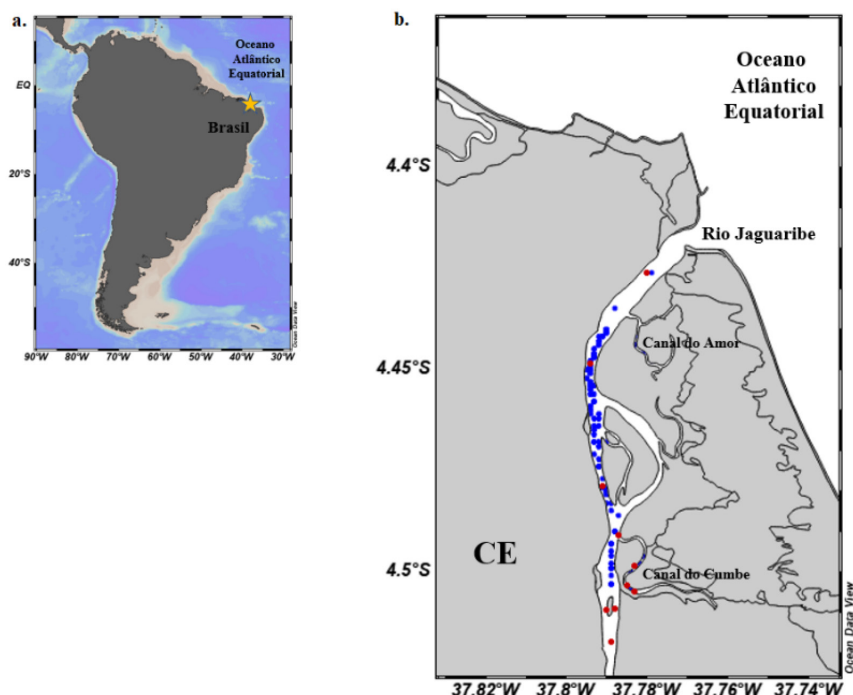


Figura 1. Mapa do Brasil com destaque para o estado do Ceará (a); mapa de amostragem das campanhas de julho/2015 (pontos em azul) e de novembro/2015 (pontos em vermelho) (b); em destaque os canais secundário amostrados Canal do Amor e Canal do Cumbe



Figura 2. Equipamento de medição em tempo real da pCO₂ em missão realizada em julho de 2015 no estuário do Rio Jaguaribe (foto: de Silva, A. R. F.)

passa por armadilhas físicas e químicas (condensador e perclorato de magnésio) para a retirada da umidade, é direcionado para o detector de infravermelho não dispersivo (LiCor 7000, Inc., EUA), que mede a fração molar do CO₂ (xCO₂).

Para as medidas da pCO₂, em tempo real no estuário, o detector foi calibrado com quatro padrões com teores de CO₂ certificados pelo fabricante (nitrogênio puro: 0 ppm de CO₂; padrão baixo: 280,6 ppm de CO₂; padrão médio: 500,9 ppm de CO₂; e padrão alto: 1002 ppm de CO₂). O equipamento é acoplado a um *notebook* que controla todas as operações desde a coleta da água até a determinação final da pCO₂ através de programa em ambiente Labview 11. A conversão da fração molar medida pelo detector para pCO₂ é realizada para os valores nas duas interfaces, água e ar. Na Equação 1, *patm* é a pressão barométrica no equilíbrio, a qual se assume ser igual à pressão atmosférica na superfície do estuário e *pH₂O* é a pressão do vapor de água.²⁷

$$pCO_2 = xCO_2 (patm - pH_2O) \quad (1)$$

Estimativa indireta da pCO₂

Medições de parâmetros do sistema carbonato: alcalinidade total e pH

A estimativa indireta da pCO₂ foi obtida através da análise do pH e da alcalinidade total (AT). Amostras de água superficial foram coletadas em frascos de 500 mL de borossilicato com adição de cloreto de mercúrio (HgCl₂) para cessar a atividade biológica nas amostras. Em seguida, foram armazenadas em local escuro e arejado para posterior análise no Laboratório de Biogeoquímica Costeira – LBC. A determinação da AT foi realizada pelo método de titulação potenciométrica em cela aberta.²⁸ O pH foi determinado *in situ* através de um pHmetro Metrohm 826, previamente calibrado com soluções tampão de pH 7 e 9.

Estimativa da pCO₂ através do software CO2sys

Para a estimativa indireta da pCO₂ foram utilizados os valores de AT e pH juntamente com os dados de salinidade e temperatura medidos *in situ*, utilizando o programa CO2Sys v.2.1.^{29,30} Para o cálculo, foram usadas as constantes de dissociação K₁ e K₂ de Mehrbach (1973) reajustadas por Dickson e Millero (1987) e constantes de sulfato e borato propostas por Dickson 1990 e Lee *et al.* 2010, respectivamente.^{31,32}

Cálculo dos FCO₂

Os fluxos líquidos de CO₂ foram obtidos pelo produto entre a diferença entre a pressão parcial do CO₂ na superfície da água e no ar (ΔpCO_2), o coeficiente de solubilidade do CO₂ (K₀) e o coeficiente de transferência gasosa (*k*) (Equação 2):

$$FCO_2 = \Delta pCO_2 K_0 k \quad (2)$$

Na convenção adotada, valores positivos (negativos) de ΔpCO_2 indicam emissão (absorção) de CO₂ para a atmosfera. O coeficiente de solubilidade do CO₂ (K₀) foi determinado em função da temperatura

da superfície da água (em Kelvin) e de sua salinidade, e dado em $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ (Equação 3).²⁸

$$K_0 = \exp(-58,0931 + 90,5069 \times (100/T) + 22,2940 \times \ln(T/100)) \times S \times (0,027766 - 0,025888 \times (T/100) + 0,0050578 \times (T/100)^2) \quad (3)$$

O coeficiente de transferência gasosa (k) é influenciado pelo vento local e possui diferentes parametrizações amplamente utilizadas na literatura (Tabela 1).^{33-36,37} No presente estudo, três parametrizações foram testadas para o estuário do Rio Jaguaribe.^{33,35,36} Para o cálculo dos FCO_2 , utilizou-se a parametrização da Equação 4, considerada ideal para as temperaturas e salinidades observadas no estuário do Rio Jaguaribe.³⁵

$$k = 0,27 \times U_{10}^2 \times (Sc/660)^{-0,5} \quad (4)$$

Para este estudo, não foi possível coletar dados de velocidade do vento a 10 m (U_{10}) durante as campanhas amostrais, então foram consideradas médias diárias e mensais, utilizadas respectivamente nos dados de julho e novembro, gerados pelo do modelo MERRA.³⁷ Para o mês de julho, a média diária foi de $6,47 \text{ m s}^{-1}$ e para o mês de novembro, a média mensal foi de $5,85 \text{ m s}^{-1}$. O número de Schmidt (Sc) que aparece na Equação 4 foi calculado de acordo com a Equação 5, onde “ t ” é a temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$) e os coeficientes adotados correspondem a: $A = 2116,8$; $B = 136,25$; $C = 4,7353$; $D = 0,092307$ e $E = 0,000755$.

$$Sc = A - Bt + Ct^2 - Dt^3 + Et^4 \quad (5)$$

Tabela 1. Coeficientes de transferência (k) gasosa encontrados na literatura para diferentes tipos de ambientes. U_{10} é a velocidade do vento a 10 m e a fórmula em negrito foi a utilizada neste estudo

Ambiente	Equação
Estuários ³³	$(0,314U_{10}^2 - 0,436U_{10} + 3,99) \times (Sc/600)^{-0,5}$
Oceanos ³⁴	$(0,33U_{10} + 0,22U_{10}^2) \times (Sc/660)^{-0,5}$
Oceanos ³⁵	$0,27 \times U_{10}^2 \times (Sc/660)^{-0,5}$
Rios e Estuários ³⁶	$1,91 \times e^{(0,35 \times U_{10})} \times (Sc/600)^{-0,5}$
Oceanos ³⁸	$0,31 \times U_{10}^2 \times (Sc/660)^{-0,5}$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As determinações da pCO_2 obtidas pelos diferentes métodos apresentaram diferenças significativas que refletem as condições ambientais distintas dos dois períodos avaliados (julho e novembro), além das variações inerentes aos diferentes métodos de medição da pCO_2 . Inicialmente, os resultados e discussões para as duas campanhas serão apresentados de forma separada e, em seguida, serão avaliados os desafios e limitações de cada método, sem efeito comparativo dos resultados obtidos, uma vez que as campanhas ocorreram em períodos diferentes.

Campanha de julho – medida em tempo real da pCO_2

A média dos valores de salinidade para a campanha de julho, início do período seco, foi de $35,8 \pm 1,4$. O mínimo de salinidade medida foi de 33,4 dentro do Canal do Cumbe, e o máximo de salinidade foi de 38,2 no canal principal do estuário, durante a maré cheia. A distribuição espacial de salinidade (Figura 3a) denota a influência das marés na intrusão de água salgada e represamento das águas estuarinas, como tem sido observado nessa região.^{23,24} A temperatura média observada durante a campanha foi de $28,5 \pm 0,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, variando ao longo do dia entre $27,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ no Canal do Amor no início da manhã e $29,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dentro do canal principal do estuário no início da tarde. O Canal do Cumbe (mais a montante) apresentou temperaturas mais elevadas que o Canal do Amor. De forma geral, foi observado um gradiente de temperaturas mais amenas na foz e temperaturas mais elevadas foram observadas na porção mais interior do estuário (Figura 3b).

A pCO_2 na água variou entre $361,5 \text{ } \mu\text{atm}$ e $1694,1 \text{ } \mu\text{atm}$, enquanto que na atmosfera os valores de pCO_2 foram em média $397,2 \pm 2,3 \text{ } \mu\text{atm}$. Os valores mais elevados de pCO_2 foram encontrados nos canais de maré de mangue (Amor e Cumbe). Considerando apenas o canal principal do estuário, a pCO_2 variou entre $361,5$ próximo a desembocadura na plataforma continental adjacente e $965,3 \text{ } \mu\text{atm}$, apresentando média de $687,1 \pm 148,4 \text{ } \mu\text{atm}$. Os valores do Canal do Amor variaram entre $601,8$ - $1694,1 \text{ } \mu\text{atm}$, e em média foram $1027,5 \pm 406 \text{ } \mu\text{atm}$. Para o Canal do Cumbe, a pCO_2 variou entre $831,3$ - $1446,6 \text{ } \mu\text{atm}$, e foram em média $1177,8 \pm 243,7 \text{ } \mu\text{atm}$ (Figura 4).

A distribuição espacial da pCO_2 na superfície da água apresentou valores mais elevados de pCO_2 nos canais, provavelmente devido ao

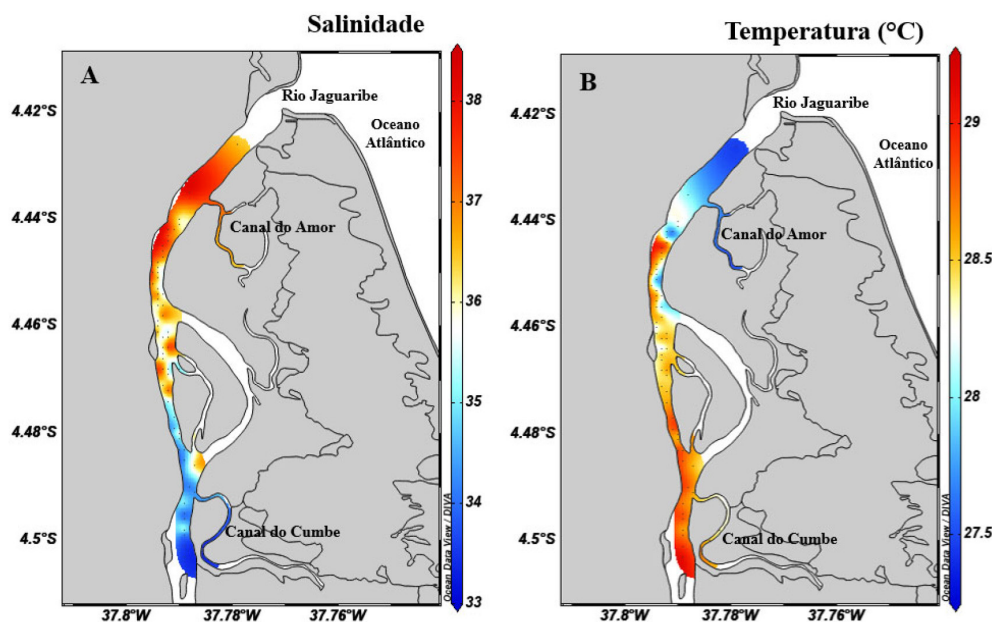


Figura 3. Distribuição espacial da salinidade (a) e da temperatura (b) na campanha de julho de 2015

maior tempo de residência das águas dentro dos canais de maré de mangue,³⁹ aprisionadas nos meandros, que dificultam a circulação das águas, potencializando a retenção de água salina (Figura 5). Além disso, a predominância de manguezal, que contribui com material alóctone, nos canais de maré, assim como a presença de fazendas de carcinicultura no Canal do Cumbe, que contribuem com elevados teores de nutriente para o canal, podem aumentar a trofia das águas desses canais e a mineralização da matéria orgânica pode atuar como fonte de CO_2 para estas águas.^{40,18}

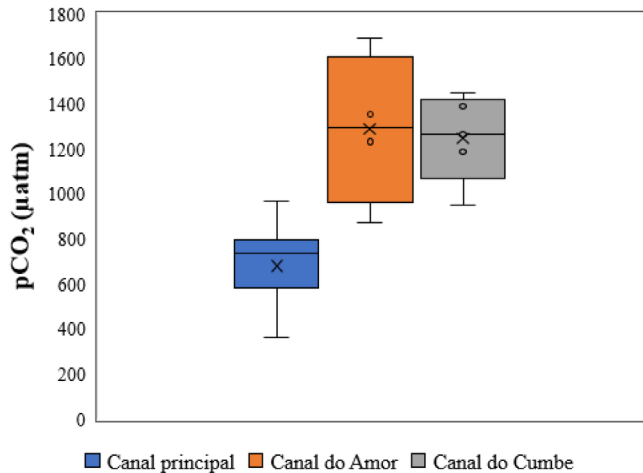


Figura 4. Valores de $p\text{CO}_2$ no estuário do Rio Jaguaribe considerando o canal principal (azul), e os canais de maré de mangue; Canal do Amor (laranja) e Canal do Cumbe (cinza)

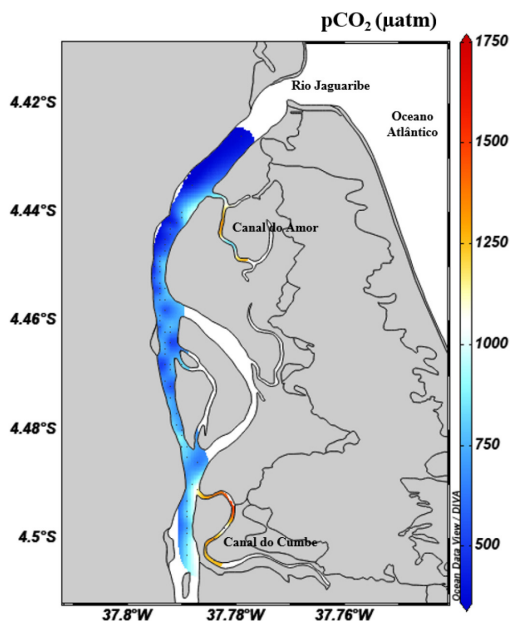


Figura 5. Distribuição espacial da $p\text{CO}_2$ em julho de 2015

Considerando apenas o canal principal ($n = 65$), a distribuição da $p\text{CO}_2$ apresentou uma correlação negativa significativa com a salinidade ($R^2 = 0,76$, $p < 0,01$), indicando a influência da intrusão das marés na distribuição espacial da $p\text{CO}_2$ (Figura 6).

Considerando apenas o canal principal, maiores concentrações de $p\text{CO}_2$ tendem a ser encontradas junto à montante do estuário (menores valores de salinidade), enquanto menores valores de $p\text{CO}_2$ são observados junto à foz (maiores valores de salinidade). O mesmo tipo de comportamento da $p\text{CO}_2$ com a salinidade é encontrado em outros estuários, mas variações nesse comportamento podem ser

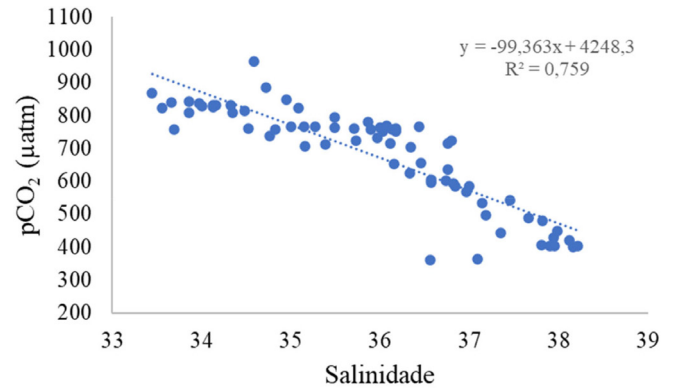


Figura 6. Correlação da $p\text{CO}_2$ no canal principal com a salinidade

observadas, entre outras causas, devido influência da zona de turbidez máxima.⁴⁰ Os amplos gradientes de salinidade nos estuários dependem de um conjunto de fatores como a sazonalidade, os ciclos de marés, a vazão de rios entre outros processos.^{18,40}

Fluxos de CO_2 para julho de 2015

O valor médio dos ventos para julho de 2015 foi de $6,5 \text{ m s}^{-1}$. O FCO_2 calculado para a interface ar-água dos canais foi de $+246,1 \pm 141,7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para o Canal do Amor e de $+284,3 \pm 61,9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para o Canal do Cumbe. O canal principal do estuário teve um comportamento mais homogêneo, emitindo em média $+105,1 \pm 41,3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Entretanto, ao longo do dia, houve variação dos fluxos emitidos das águas do Jaguaribe para a atmosfera, provavelmente devido à variação da maré. Amostragens diurnas no estuário do Rio Jaguaribe verificaram que o movimento das marés impulsiona o aumento da $p\text{CO}_2$ e a diminuição do pH durante as marés vazantes, e um padrão inverso ocorre durante as marés de enchente e ainda, que a eutrofização na região do Jaguaribe amplia a variabilidade diurna do sistema carbonato no estuário.¹⁸

A plataforma continental adjacente ao estuário do Rio Jaguaribe emite cerca de $+3,5 \pm 1,2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.¹⁸ Assim, o estuário, de uma forma geral, é uma fonte mais intensa de CO_2 para a atmosfera do que a plataforma continental adjacente. As variações do fluxo ao longo do estuário podem ser observadas na Figura 7. Os menores valores

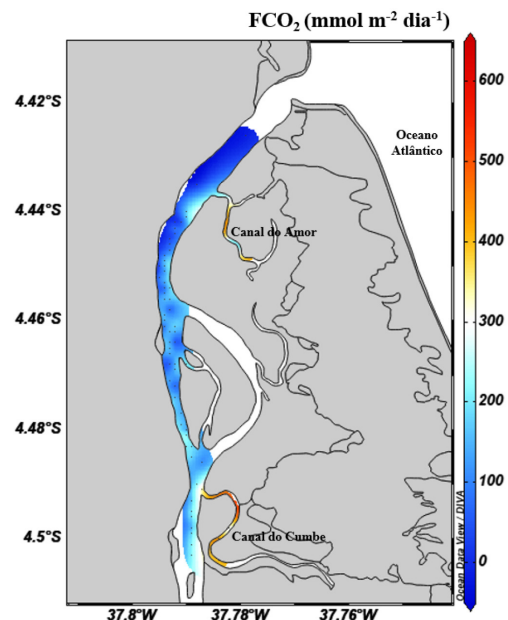


Figura 7. Distribuição espacial dos FCO_2 no estuário do Rio Jaguaribe em julho de 2015

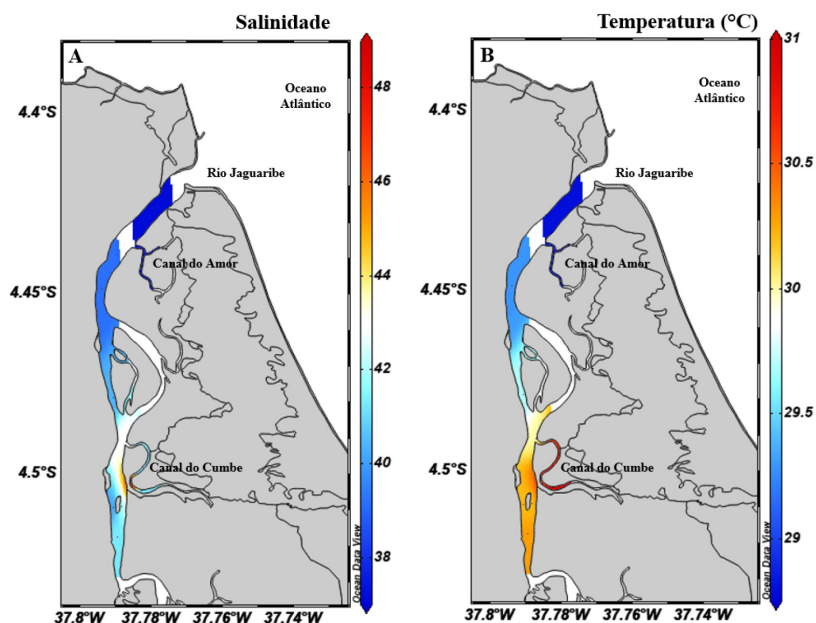


Figura 8. Distribuição espacial da salinidade (a) e da temperatura (b) em novembro de 2015

de fluxo são observados junto à foz do estuário devido à proximidade do mar, enquanto os valores médios aumentam nos canais de maré de mangue, evidenciando a variabilidade espacial dos fluxos.

Campanha de novembro de 2015 - estimativa indireta da pCO_2

Em novembro, com o avanço da estiagem, a salinidade média foi igual a $41,3 \pm 3,0$ para todas as estações de coleta do estuário do Rio Jaguaribe e foi mais elevada que para o período de julho, caracterizando a hipersalinização estuarina. O balanço hídrico negativo na região associado ao excesso de evaporação e baixas taxas de precipitação também resultou em altas temperaturas da coluna d'água ($30,1 \pm 0,7$ °C). O estuário apresentou um gradiente de salinidade invertido, com valores aumentando em direção ao continente, sendo o mínimo de salinidade (37,2) observado na foz do estuário e o máximo (48,8) dentro do Canal do Cumbe (Figura 8a). A distribuição da temperatura (Figura 8b) apresentou um gradiente com temperaturas mais amenas próximo à foz e temperaturas mais elevadas mais a montante do estuário, principalmente no interior do Canal do Cumbe.

Em relação ao pH, as águas estuarinas variaram entre valores mais alcalinos com tendência à neutralidade, sendo em média de $7,8 \pm 0,1$. Os valores mais elevados de pH foram encontrados na região próxima à foz do estuário, evidenciando assim a influência da intrusão marinha, uma vez que essas águas possuem pH mais alcalinos. O gradiente de pH observado devido à influência da maré

não foi tão marcado devido ao fato das coletas terem sido iniciadas quando maré estava em seu ponto mínimo.

Teores de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (POC) observados no estuário do Rio Jaguaribe mostram comportamento fortemente correlacionado ao tempo de residência da água estuarina, e à fração de água doce no estuário.⁴⁰ Essas variáveis não foram mensuradas neste estudo, mas o fato da amostragem ter iniciado em maré baixa e a retenção hídrica ser uma das causas da hipersalinidade, provavelmente apontam para a retenção significativa de COD e POD influenciando o pH das águas hipersalinas, fenômeno que vem sendo frequentemente observado no estuário.^{18,23,24}

A AT variou entre $2.727,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $3.576,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ com média $3.155,7 \pm 318,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ no canal principal do estuário. No Canal do Cumbe, a AT variou entre $3.050,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $4.247,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ com média $3.468,1 \pm 505,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$. A alcalinidade total (AT) pode ter sua concentração afetada por fatores como a salinidade, adição ou remoção de CO_2 , fosfato e substâncias orgânicas, que também podem afetar o pH, modificando as concentrações das espécies iônicas usadas no cálculo da AT.⁴¹ A AT foi correlacionada positivamente à salinidade ($\rho = 0,96$, $n = 10$) com bom ajuste dos dados à reta ($R^2 = 0,89$) que pode ser observado na Figura 9.

A pCO_2 obtida através do método indireto para o canal principal do estuário variou de 706 μatm a 1927,2 μatm com média de $1176,8 \pm 540,6 \mu\text{atm}$. Para o Canal do Cumbe os valores foram de 815,9 a 1406,2 μatm com média de $1057,8 \pm 265,6 \mu\text{atm}$ (Figura 10).

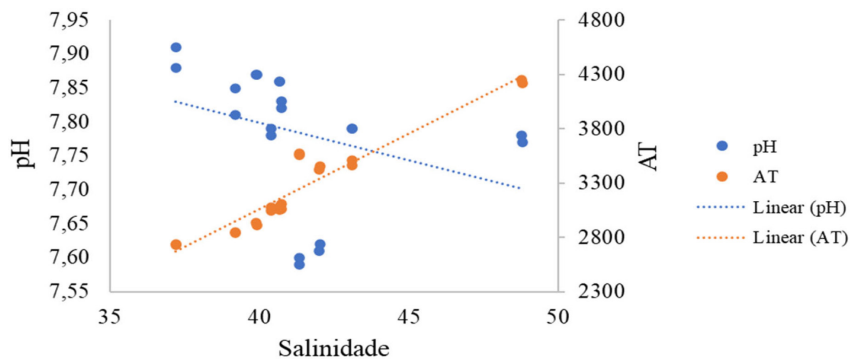


Figura 9. Relação entre o pH (azul) e AT (laranja) com a salinidade

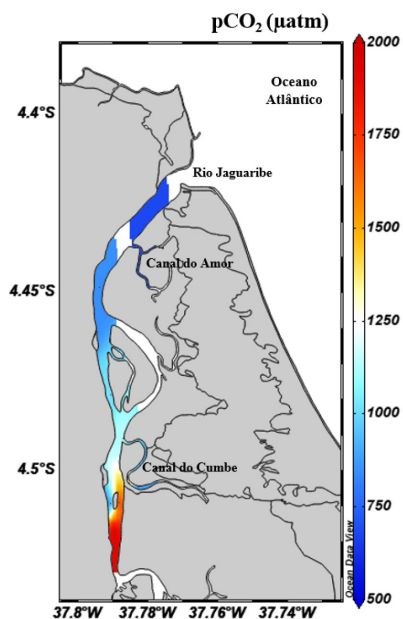


Figura 10. Distribuição da pCO₂ durante a campanha de novembro de 2015

A salinidade e a temperatura relacionam-se com a pCO₂ de forma inversa, ou seja, quanto maior a salinidade e a temperatura, menor a solubilidade do CO₂. No entanto, no mês de novembro, a distribuição da pCO₂ em relação à salinidade no canal principal e no Canal do Cumbe seguiu um padrão inverso ao comportamento esperado, apresentado pelos resultados da campanha de julho de 2015, tendo os valores mais elevados de pCO₂ sido observados simultaneamente a valores mais elevados de salinidade e alcalinidade (Figura 11). Como as variações de salinidade, nessa campanha, resultaram da circulação inversa e muito provavelmente do processo de evaporação e retenção hídrica, que resultam em hipersalinidade do estuário, a relação linear positiva entre a pCO₂ e a salinidade indica que a diluição oceânica das águas hipersalinas estuarinas não atuou da mesma forma que em julho para diminuir a pCO₂.

Salinidades mais elevadas foram observadas nas porções junto à montante durante campanha de novembro/2015, efeito do balanço hídrico negativo na sub-bacia do Baixo Jaguaribe, uma vez que a precipitação foi nula durante o mês da amostragem.

A média mensal do vento a 10 m para novembro foi de 5,9 m s⁻¹.³⁷ Devido à ausência de medição direta para a pCO₂ da atmosfera foi considerado o mesmo dado médio da campanha de julho de 2015 (397,2 ± 3,2 µatm). O canal principal do estuário comportou-se como

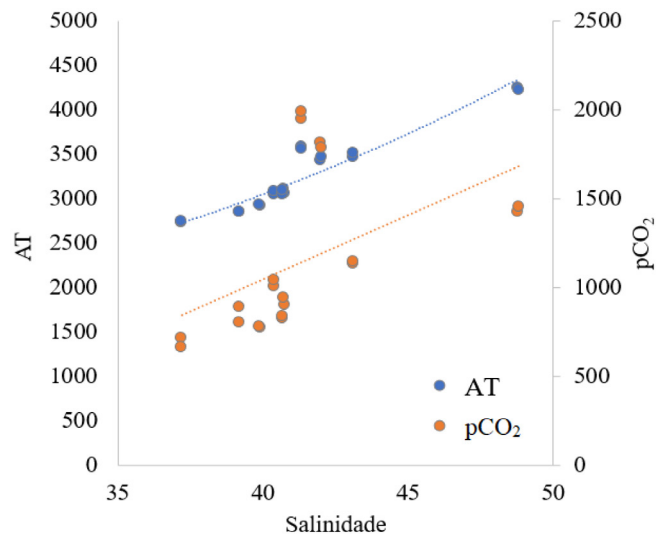


Figura 11. Relação da pCO₂ e da AT com a salinidade para o mês de novembro de 2015

emissor de CO₂ para a atmosfera e os valores para os FCO₂ foram em média +231,1 ± 159,9 mmol m⁻² d⁻¹. Para o Canal do Cumbe o valor médio foi de +193,7 ± 74,4 mmol m⁻² d⁻¹. O mínimo de emissão de CO₂ (+99,7 mmol m⁻² d⁻¹) foi observado na foz do estuário. O ponto de máxima emissão de CO₂ foi de +461,5 mmol m⁻² d⁻¹, onde também foram observados os menores valores de pH.

Consistências e desafios nas medições de pCO₂ em águas costeiras do Atlântico Equatorial

Vários estudos recentes tem usado medidas diretas e indiretas (mais frequentes) para obter dados de pCO₂ em sistemas estuarinos. Na Tabela 2, temos a variação dos valores de pCO₂ em vários estuários tropicais e subtropicais e seus respectivos métodos de medição. Na região deste estudo não foi possível encontrar valores de pCO₂ inferiores a 400 µatm como comumente reportado em outras regiões estuarinas. E, também não foram observados valores maiores que 2.000 µatm que são comuns para estuários (Tabela 2).

A partir dos resultados obtidos neste estudo, mesmo com as diferentes magnitudes de valores obtidos para as duas campanhas, podemos concluir através das relações dos parâmetros com outras variáveis ambientais (e.g. salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido) que ambos os métodos direto e indireto apresentaram relações coerentes para a região de estudo. Na Figura 12, temos

Tabela 2. Variações de pCO₂ (µatm) encontradas em estuários tropicais estimadas através de métodos diretos e indiretos

Estuário (localização)	pCO ₂ (µatm)	Método
Estuário Perancak (SO Asia)	330-12.126	Direto ⁴²
Rio Vellar (Baía de Benguela, Angola)	332-8.475	Indireto (AT e pH) ⁴³
Estuário Devi (Índia)	499-3.446	Indireto (pH e CID) ⁴⁴
Estuário Coffs Creek (Australia)	403-7.920	Indireto (modelo) ⁴⁵
Estuário St. Lawrence (Canadá)	139-765	Indireto (pH e AT) ⁴⁶
Estuário Tagus (Portugal)	402-990	Indireto (pH e AT) ⁴⁷
Estuário do Rio São Francisco (Brasil)	163-27.415	Indireto (pH e AT) ¹³
Estuário do Rio São Francisco (Brasil)	288-15.529	Direto ¹³
Estuário do Rio São Francisco (Brasil)	224-2137	Direto ³
Estuário do Rio Parnaíba (Brasil)	390-5.539	Direto ⁴⁸
Rio Jaguaribe (Brasil) - este estudo	400-1.694	Direto
Rio Jaguaribe (Brasil) - este estudo	705-1.927	Indireto (AT e pH)

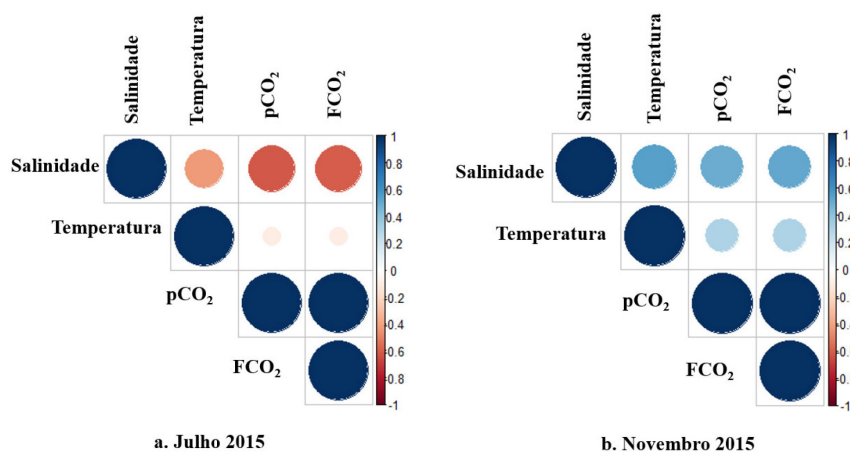


Figura 12. Correlação entre as variáveis: salinidade, temperatura, pCO₂ e FCO₂ para o estuário do Jaguaribe em julho de 2015 (a) e em novembro de 2015 (b). A barra de cores indica azul como correlações positivas e vermelho como correlações negativas. O tamanho do ponto no diagrama indica a força da correlação. As correlações com $p > 0,05$ foram deixadas em branco

a correlação entre as principais variáveis termodinâmicas (e.g. salinidade e temperatura) que regem a pCO₂ no estuário e podemos observar variações entre os diferentes períodos. Em julho de 2015 (Figura 12a), a pCO₂ apresentou uma correlação negativa com a salinidade, já para o período de novembro (Figura 12b) a correlação foi positiva. Isso indica um comportamento diferenciado do estuário nos dois períodos amostrados, sendo o primeiro controlado pelos processos de mistura (entre as águas marinhas e fluviais) e o segundo pela circulação inversa e balanço hídrico negativo. Os valores de pCO₂ mais elevados em novembro de 2015 em comparação aos valores encontrados em julho do mesmo ano podem ser explicados pela intensificação do período seco na segunda campanha. A intensificação da condição seca pode aumentar a retenção de carbono no estuário reduzindo a exportação de carbono para o oceano.^{18,43}

CONCLUSÃO

Devido às diferenças de períodos amostrais, que apresentaram condições hidrodinâmicas distintas inerentes ao comportamento do estuário, não objetivamos com este estudo comparar diretamente 1:1 ambos os métodos. No entanto, foi possível observar que o método direto fornece uma maior sensibilidade analítica para estudos de determinação da pCO₂ em ambientes estuarinos, devido à obtenção de dados contínuos, em tempo real e, portanto, fornece maior confiabilidade dos dados para esses sistemas com ampla variabilidade espacial, dependentes das marés e das vazões fluviais.

O método indireto, apesar de oferecer facilidades logísticas para coleta dos parâmetros, requer grande cuidado analítico e pode fornecer estimativas superestimadas e pouco representativas da dinâmica do ambiente estuarino. Para uma melhor e mais fiel avaliação da pCO₂ do estuário através do método indireto, seria necessário ampliar a malha amostral para captar as variações entre o canal principal e os canais de maré de mangue, tornando-o bastante dispendioso.

Assim, apesar de estudos regionais para a caracterização do sistema carbonato em ambientes costeiros se beneficiarem amplamente do método indireto, recomendamos que as medições diretas, em tempo real, de pCO₂ sejam cada vez mais incluídas em águas interiores em geral, e em particular em águas com características mais ácidas em ambientes mal tamponados de água doce.

Dentro da Década do Oceano, o desenvolvimento de parcerias internacionais beneficiou amplamente o desenvolvimento de equipamento de medição da pCO₂ por equipe interdisciplinar como foi utilizado nas medidas diretas, em tempo real, desse estudo com apoio de projeto PRONEX (FUNCAP/CNPq). Entretanto, para isso

é necessário a manutenção de recursos para a área de oceanografia e que a indústria nacional inove apoiando projetos que levem a maior autonomia estratégica da produção de equipamentos oceanográficos no país. Medidas da pCO₂ são essenciais para discussão de tratados internacionais sobre gases de efeito estufa e muito se fez no Brasil na área da Floresta Amazônica com projetos como o LBA (*Large-scale Biosphere Atmosphere*, <https://earthobservatory.nasa.gov/features/LBA>) devido à crise climática global causada pelo aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera. Durante a Década do Oceano é emergente a necessidade de medições contínuas e métodos cada vez mais acurados para melhor estimar a transferência de CO₂ na interface oceano atmosfera, principalmente em regiões costeiras e estuarinas que sofrem o efeito sinérgico de outras pressões antrópicas (e.g. eutrofização, contaminação por metais, acidificação), além do aumento do nível do mar. Estas informações certamente contribuirão para impulsionar iniciativas de desenvolvimento sustentável e promover um oceano mais previsível, saudável e limpo, corroborando como os objetivos propostos para a Década da Ciência Oceânica.

AGRADECIMENTOS

Ao projeto PRONEX (FUNCAP PR2-0101-00052.01.00/15) que possibilitou a construção do sistema encapsulado e semiautônomo de medição da pCO₂ utilizado neste estudo. Este estudo contribui com as atividades do projeto de A. C. O. C. que agradece à Fundação Cearense de Apoio à Pesquisa (FUNCAP) pela concessão da Bolsa de Pesquisador Visitante (processo n° 07076088/2022). Agradecemos a todos os pesquisadores e instituições envolvidas no desenvolvimento do equipamento brasileiro de medição da pCO₂.

REFERÊNCIAS

1. Akhand, A.; Chanda, A.; Watanabe, K.; Das, S.; Tokoro, T.; Chakraborty, K.; Hazra, S.; Kuwae, T.; *Biogeochemistry* **2021**, *153*, 95. [Crossref]
2. Akhand, A.; Chanda, A.; Watanabe, K.; Das, S.; Tokoro, T.; Hazra, S.; Kuwae, T.; *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* **2021**, *126*, 1. [Crossref]
3. Abril, G.; Libardoni, B. G.; Brandini, N.; Cotovicz, L. C.; Medeiros, P. R. P.; Cavalcante, G. H.; Knoppers, B. A.; *Mar. Chem.* **2021**, *233*, 103983. [Crossref]
4. Cai, W. J.; Hu, X.; Huang, W. J.; Murrell, M. C.; Lehrter, J. C.; Lohrenz, S. E.; Chou, W. C.; Zhai, W.; Hollibaugh, J. T.; Wang, W.; Zhao, P.; Guo, X.; Gundersen, K.; Dai, M.; Gong, G. C.; *Nat. Geosci.* **2011**, *4*, 766. [Crossref]

5. de Lacerda, L. D.; Marins, R. V.; Dias, F. J. S.; *Frontiers in Earth Science* **2020**, *8*, 93. [Crossref]
6. Wu, Y.; Bao, H.; Unger, D.; Herbeck, L. S.; Zhu, Z.; Zhang, J.; Jennerjahn, T. C.; *Cont. Shelf Res.* **2013**, *57*, 32. [Link] acessado em Abril 2023
7. Pierrot, D.; Neill, C.; Sullivan, K.; Castle, R.; Wanninkhof, R.; Lüger, H.; Johannessen, T.; Olsen, A.; Feely, R. A.; Cosca, C. E.; *Deep Sea Res., Part II* **2009**, *56*, 512. [Crossref]
8. Borges, A. V.; Delille, B.; Frankignoulle, M.; *Geophys. Res. Lett.* **2005**, *32*, L14601. [Crossref]
9. Millero, F. J.; *Mar. Freshwater Res.* **2010**, *61*, 139. [Crossref]
10. Cotovicz Junior, L. C.; Libardonia, B. G.; Brandini, N.; Knoppers, B. A.; Abril, G.; *Quim. Nova* **2016**, *39*, 10. [Crossref]
11. Dickson, A. G.; Goyet, C.; *Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water*, 1st ed.; USDOE: Washington, 1994.
12. Millero, F.; Huang, F.; Graham, T.; Pierrot, D.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 46. [Crossref]
13. Takeshita, Y.; Johnson, K. S.; Coletti, L. J.; Jannasch, H. W.; Walz, P. M.; Warren, J. K.; *Mar. Chem.* **2020**, *223*, 103801. [Crossref]
14. Carter, B. R.; Feely, R. A.; Williams, N. L.; Dickson, A. G.; Fong, M. B.; Takeshita, Y.; *Limnol. Oceanogr.: Methods* **2018**, *16*, 119. [Crossref]
15. Douglas, N. K.; Byrne, R. H.; *Mar. Chem.* **2017**, *197*, 64. [Crossref]
16. Woosley, R. J.; *Mar. Chem.* **2021**, *229*, 103914. [Crossref]
17. Carvalho, A. C. O.; Marins, R. V.; Dias, F. J. S.; Rezende, C. E.; Lefevre, N.; Cavalcante, M. S.; Eschrique, S. A.; *Journal of Marine Systems* **2017**, *173*, 70. [Crossref]
18. Cotovicz Junior, L. C.; Marins, R. V.; Silva A. R. F.; *Frontiers in Marine Science* **2022**, *9*, 1. [Crossref]
19. Cotovicz Junior, L. C.; Chielle, R.; Marins R. V.; *Cont. Shelf Res.* **2020**, *204*, 104175. [Crossref]
20. Dias, F. J. S.; Marins, R. V.; Maia, L. P.; *Acta Limnol. Bras.* **2009**, *21*, 377. [Link] acessado em Abril 2023
21. Marengo, J. A.; Alves, L. M.; Alvala, R. C.; Cunha, A. P.; Brito, S.; Moraes, O. L.; *An. Acad. Bras. Cienc.* **2018**, *90*, 1973. [Crossref]
22. Marengo, J. A.; Cunha, A. P. M. A.; Nobre, C. A.; Ribeiro Neto, G. G.; Magalhaes, A. R.; Torres, R. R.; Sampaio, G.; Alexandre, F.; Alves, L. M.; Cuartas, L. A.; Deusdara, K. R. L.; Alvala, R. C. S.; *Natural Hazards* **2020**, *103*, 2589. [Crossref]
23. Dias, F. J. D. S.; Castro, B. M.; Lacerda, L. D.; Miranda, L. B.; Marins, R. V.; *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **2016**, *180*, 258. [Crossref]
24. Dias, F. J. S.; Marins, R. V.; Maia, L. P.; *J. Coastal Res.* **2013**, *29*, 1137. [Crossref]
25. McCutcheon, M. R.; Hu, X.; *Frontiers in Marine Science* **2022**, *9*, 793065. [Crossref]
26. Miranda, L. B.; Castro, B. M.; Kjerfve, B.; *Princípios de Oceanografia Física de Estuários*, 2^a ed.; EDUSP: São Paulo, 2002.
27. Weiss, R. F.; *Mar. Chem.* **1974**, *2*, 203. [Crossref]
28. Dickson, A.; Sabine, C.; Christian, J.; *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements*, North Pacific Marine Science Organization: Sidney, 2007.
29. Lewis, E.; Wallace, D.; Allison, L. J.; *Program Developed for CO₂ System Calculations*, United States Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, 1998. [Crossref]
30. Pierrot, D. E.; Lewis, E.; Wallace, D. W. R.; *MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations*, ORNL Environmental Sciences Division, 2011. [Link] acessado em Abril 2023
31. Mehrbach, C.; Culberson, C. H.; Hawley, J. E.; Pytkowicz, R. M.; *Limnol. Oceanogr.* **1973**, *18*, 897. [Crossref]
32. Dickson, A. G.; Millero, F. J.; *Deep-Sea Res., Part A* **1987**, *34*, 1733. [Crossref]
33. Jiang, L.; Cai, W.; Wang, Y.; *Limnol. Oceanogr.* **2008**, *53*, 2603. [Crossref]
34. Nightingale, P. D.; Liss, P. S.; Schlosser, P.; *Geophys. Res. Lett.* **2000**, *27*, 2117. [Crossref]
35. Sweeney, C.; Gloor, E.; Jacobson, A. R.; Key, R. M.; McKinley, G.; Sarmiento, J. L.; Wanninkhof, R.; *Global Biogeochem. Cycles* **2007**, *21*, GB2015. [Crossref]
36. Raymond, P. A.; Cole, J. J.; *Estuaries* **2001**, *24*, 312. [Crossref]
37. Acker, J. G.; Leptoukh, G.; *Eos* **2007**, *88*, 14. [Crossref]
38. Wanninkhof, R. H.; *J. Geophys. Res.: Oceans* **1992**, *97*, 7373. [Crossref]
39. Kjerfve, B.; Lacerda, L. D.; Rezende, C. E.; Ovalle, A. R. C. Em *Ecosistemas de Manglar en America Tropical*; Yanez-Arancibia, A.; Lara-Dominguez, A. L., eds.; Instituto de Ecologia: Mexico, 1999, cap. 7.
40. Cavalcante, M. S.; Marins, R. V.; Dias, F. J. S.; Rezende, C. E.; *Regional Studies in Marine Science* **2021**, *47*, 101934. [Crossref]
41. Wallace, R. B.; Baumann, H.; Gear, J. S.; Aller, R. C.; Gobler, C. J.; *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **2014**, *148*, 1. [Crossref]
42. Macklin, P. A.; Suryaputra, I. G. N. A.; Maher, D. T.; Sidik, F.; Santos, I. R.; *Cont. Shelf Res.* **2020**, *206*, 104196. [Crossref]
43. Shanthi, R.; Poornimaa, D.; Saravanakumara, A.; Thangaradjou, T.; Choudhry, S. B.; Royb, R.; *IJMS* **2021**, *51*, 07. [Link] acessado em Maio 2023
44. Akhtar, S.; Equeenuddin, Sk. Md.; Bastia, F.; *Appl. Geochem.* **2021**, *131*, 105003. [Crossref]
45. Jeffrey, L. C.; Maher, D. T.; Santos, I. R.; Call, M.; Reading, M. J.; Holloway, C.; Tait, D. R.; *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **2018**, *208*, 83. [Crossref]
46. Dinauer, A.; Mucci, A.; *Biogeosciences* **2017**, *14*, 3221. [Crossref]
47. Oliveira, A. P.; Pilar-Fonseca, T.; Cabeçadas, G.; Mateus, M.; *Geosciences* **2018**, *8*, 460. [Crossref]
48. Chielle, R. S. A.; Marins, R. V.; Dias, F. J. S.; Borges, K. K.; Rezende, C. E.; *Regional Studies in Marine Science* **2023**, *62*, 102922. [Crossref]