



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Oceanografia

Carlos Augusto Musetti de Assis

**Reconstrução do sistema carbonato marinho no Atlântico Tropical Oeste:  
tendências e variabilidades em 20 anos de projeto PIRATA (8°N 38°W)**

Rio de Janeiro

2021

Carlos Augusto Musetti de Assis

**Reconstrução do sistema carbonato marinho no Atlântico Tropical Oeste: tendências e variabilidades em 20 anos de projeto PIRATA (8°N 38°W)**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Acidificação dos oceanos

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Letícia Cotrim da Cunha

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Luana Queiroz Pinho

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

A848 Assis, Carlos Augusto Musseti de.  
Reconstrução do sistema carbonato marinho no Atlântico Tropical Oeste: tendências e variabilidades em 20 anos de projeto PIRATA (8°N 38°W) / Carlos Augusto Musseti de Assis. – 2021.  
77 f.: il.

Orientadora: Letícia Cotrim da Cunha.  
Coorientadora: Luana Queiroz Pinho  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Oceanografia.

1. Oceanografia química – Atlântico, Oceano – Teses. 2. Salinidade – Atlântico, Oceano – Teses. 3. Mudanças climáticas – Atlântico, Oceano – Teses. 4. Oceano – Temperatura – Teses. 5. Carbono – Teses. 6. Equilíbrio ácido-base – Teses. I. Cunha, Letícia Cotrim da. II. Pinho, Luana Queiroz. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Oceanografia. IV. Título.

CDU 551.464(261)

Bibliotecária responsável: Taciane Ferreira da Silva / CRB-7: 6337

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

Data

Carlos Augusto Musetti de Assis

**Reconstrução do sistema carbonato marinho no Atlântico Tropical Oeste: tendências e variabilidades em 20 anos de projeto PIRATA (8°N 38°W)**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Acidificação dos oceanos

Aprovado em 20 de julho de 2021.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Letícia Cotrim da Cunha

Faculdade de Oceanografia – UERJ

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Luana Queiroz Pinho

Faculdade de Oceanografia – UERJ

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Alexandre Macedo Fernandes

Faculdade de Oceanografia – UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Regina Rodrigues Rodrigues

Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Rodrigo Kerr

Universidade Federal do Rio Grande

Rio de Janeiro

2021

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo apoio e incentivo que sempre recebi neste ano tão difícil. O isolamento me fez ver que o amor da minha família é indispensável para que consiga trilhar meu caminho na vida.

Ao meu marido, Renan, que sempre me apoiou, mesmo quando eu não acreditava mais em mim. Os momentos obscuros e duvidosos sempre pareceram mais fáceis e agradáveis tendo você ao meu lado.

À minha orientadora, Letícia, e à minha coorientadora, Luana, por serem tão solícitas e sempre me indicarem o melhor caminho para eu seguir. Sem vocês eu não teria alcançado nem metade do meu potencial que eu jamais imaginei que tinha. Obrigado também pela oportunidade de fazer meu futuro doutorado na Alemanha e, com isso, expandir ainda mais meus conhecimentos e vivências.

Aos meus amigos. O que seria da minha vida em tempos de pandemia sem meus amigos para conversar, rir e esquecer do período tão triste e depressivo em que vivemos? Mesmo quando eu relutava em conversar, sempre terminava as chamadas muito mais feliz do que antes. Meus amigos me ajudaram a seguir em frente.

Ao programa de Pós-Graduação em Oceanografia na UERJ por todo conhecimento adquirido no mestrado.

Ao LaGOM/LABOQUI e aos “Gasosos” pelas interações e pelo esforço de nos mantermos sempre em atividade durante a pandemia.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À minha terapeuta, Kizzy, por ter sido peça crucial no meu desenvolvimento emocional sem o qual eu jamais teria chegado até onde cheguei. Ter medo é normal, o difícil é aceitar isso e lidar com ele.

A Deus, aos bons espíritos e a todos que sempre me acompanham e me inspiram na vida. Muito obrigado!

## RESUMO

ASSIS, Carlos Augusto Musetti de: *Reconstrução do sistema carbonato marinho no Atlântico Tropical Oeste: tendências e variabilidades em 20 anos de projeto PIRATA (8°N 38°W)*. 2021. 77 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

O Atlântico Tropical Oeste é uma importante região oceânica quanto à dinâmica do CO<sub>2</sub> por apresentar a entrada de grandes volumes de água doce. Este estudo reconstruiu o sistema carbonato marinho superficial de 1998 a 2018 usando dados de temperatura na superfície do mar (SST) e salinidade na superfície do mar (SSS) da boia PIRATA a 8°N 38°W, assim como descrever sua variabilidade ao longo do tempo. Dois modelos empíricos foram usados para calcular a alcalinidade total (TA) e o carbono inorgânico dissolvido (DIC) a partir da SSS. Partindo destes dois parâmetros, além dos dados de SSS e SST, foi possível calcular também os valores de pH, em escala total, e fugacidade de CO<sub>2</sub> (*f*CO<sub>2</sub>). Apenas DIC, pH e *f*CO<sub>2</sub> mostraram uma tendência estatisticamente significativa no tempo, onde DIC apresentou aumento de  $0,717 \pm 0,108 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , pH diminuiu  $0,0014 \pm 0,0001$  unidades de pH ano<sup>-1</sup> e *f*CO<sub>2</sub> teve aumento de  $1,539 \pm 0,028 \mu\text{atm ano}^{-1}$ . Duas estações diferentes foram observadas: uma estação seca de janeiro a junho, com valores mais baixos de SST (de 26,6 a 27,7°C) e valores estáveis de SSS em torno de 36, período em que a ITCZ está sobre o continente sul-americano, a pluma do rio Amazonas seguindo para oeste e a ressurgência equatorial é menos ativa, e uma estação chuvosa de julho a dezembro, com valores maiores de SST (de 27,4 a 29°C) e a SSS apresentou maior variabilidade (de 34,3 a 35,7), período em que a ITCZ está mais ao norte, a pluma do rio Amazonas segue para leste e a ressurgência equatorial é mais ativa. Junto com isso, TA, DIC e pH variaram positivamente com SSS, com valores mais elevados (TA média de  $2350 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , DIC médio de  $2025 \mu\text{mol kg}^{-1}$  e pH médio de 8,060) durante a estação seca e valores mais baixos (TA em torno de  $2300 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , DIC em torno de  $1990 \mu\text{mol kg}^{-1}$  e pH em torno de 8,050) durante a estação chuvosa. Por outro lado, *f*CO<sub>2</sub> variou positivamente com SST, com valores mais elevados (em torno da média de  $390 \mu\text{atm}$ ) durante a estação chuvosa, marcada pela ressurgência mais intensa, e valores mais baixos (cerca de  $385 \mu\text{atm}$ ) durante a estação seca, mostrando que tanto a variação na SSS quanto na SST desempenha um papel importante na solubilidade do CO<sub>2</sub> na região. Além da sazonalidade, o *El Niño*-Oscilação Sul provavelmente desempenhou um papel importante na variabilidade do sistema carbonato, uma vez que as variações com período maior que 1 ano coincidiram com impactos observados no Atlântico tropical e na bacia amazônica relacionados ao fenômeno *El Niño*.

Palavras-chave: Acidificação dos oceanos. Análise de ondaleta. pH. CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

ASSIS, Carlos Augusto Musetti de: *Reconstruction of the marine carbonate system at the Western Tropical Atlantic: trends and variabilities on 20 years of PIRATA project (8°N 38°W)*. 2021. 77 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

The Western Tropical Atlantic is a crucial region when it comes to understanding the CO<sub>2</sub> dynamics in the tropics, as it is subject to large inputs of freshwater from the Amazon River and the ITCZ rainfall, as well as the input of CO<sub>2</sub>-rich waters from upwelling of subsurface water. This study aims to reconstruct the surface marine carbonate system from 1998 to 2018 using sea surface temperature (SST) and sea surface salinity (SSS) data from the PIRATA buoy at 8°N 38°W and describe its variability in time. Two empirical models were used to calculate total alkalinity (TA) and dissolved inorganic carbon (DIC) from SSS. From these two parameters, as well as SSS and SST data, calculate pH, in total scale, and CO<sub>2</sub> fugacity (*f*CO<sub>2</sub>) values were then estimated. Only DIC, pH and *f*CO<sub>2</sub> showed a statistically significant trend in time, where DIC showed an increase of  $0.717 \pm 0,108 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ year}^{-1}$ , pH decreased  $0.0014 \pm 0,0001 \text{ pH units year}^{-1}$ , and *f*CO<sub>2</sub> had an increase of  $1.539 \pm 0,028 \mu\text{atm year}^{-1}$ . Two different seasons were observed when data were analyzed: a dry season from January to June, when SSTs were lower ( $27.00 \pm 0.61^\circ\text{C}$ ) and SSS was higher ( $35.94 \pm 0.34$ ), matching the period when the ITCZ is over the South American continent, Amazon river plume is restricted to western shelf areas and Equatorial upwelling is less intense, and a rainy season from July to December, when SSTs were higher ( $28.35 \pm 0.7^\circ\text{C}$ ) and SSS was lower ( $35.01 \pm 0.8$ ), matching the period when the ITCZ is at its northern range, the Amazon plume is spread eastwards through the North Brazil Current's retroflexion and the Equatorial upwelling is more active. Along with that, TA, DIC and pH varied positively with SSS, with higher values (TA:  $2352.88 \pm 19.74 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ; DIC:  $2013.82 \pm 18.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ; pH:  $8.0604 \pm 0.0121$ ) during dry season and lower values (TA:  $2299.3 \pm 46.32 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ; DIC:  $1967.61 \pm 40.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ; pH:  $8.0485 \pm 0.0119$ ) during rainy season. On the other hand, *f*CO<sub>2</sub> varied positively with SST, with higher values ( $391.13 \pm 13.76 \mu\text{atm}$ ) during rainy, upwelling season and lower values ( $385.85 \pm 12.86 \mu\text{atm}$ ) during dry season, showing that both SSS and SST variability play an important role in the CO<sub>2</sub> solubility in the region. Besides seasonality, the El Niño Southern Oscillation probably played an important role on the carbonate system's variability, as variations in this study with Fourier period from 1.4 to 4.7 years matched with observed impacts of the El Niño at the tropical Atlantic and the Amazon basin.

Keywords: Ocean acidification. Wavelet analysis. pH. CO<sub>2</sub>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Curva com médias mensais da concentração de CO <sub>2</sub> atmosférico em partes por milhão (ppm) na estação Mauna Loa, Havaí.....	15
Figura 2 –	Reações envolvendo CO <sub>2</sub> e íons carbonato (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) e bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sup>1</sup> ) na água do mar, indicando seu impacto no pH e em organismos formadores de conchas carbonáticas.....	16
Figura 3 –	Mapa ilustrando as boias do projeto PIRATA.....	18
Figura 4 –	Esquema relacionando TA, DIC, liberação e invasão de CO <sub>2</sub> , formação e dissolução de carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> ), fotossíntese e respiração em mar aberto.....	23
Figura 5 –	Diagrama mostrando o logaritmo da concentração das espécies dos pares ácido-base de carbonato (CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), borato (B(OH) <sub>3</sub> e B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) e água (H <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup> ) com salinidade 35, temperatura 20°C e 2000 μmol kg <sup>-1</sup> de DIC.....	24
Figura 6 –	Diagrama indicando as relações entre os diferentes parâmetros do sistema carbonato.....	27
Figura 7 –	Posição média da ITCZ em janeiro (linha cheia azul - verão austral) e em julho (linha tracejada preta - inverno austral).....	28
Figura 8 –	Mapas de médias mensais na salinidade na superfície do mar de 2010 a 2013 a partir da missão Soil Moisture and Ocean Salinity (SMOS).....	30
Figura 9 –	Posição da boia PIRATA em 8°N e 38°W.....	32
Figura 10 –	Esquema geral da circulação superficial no Oceano Atlântico Tropical....	34
Figura 11 –	Mapa indicando a área (retângulo preto) em que os dados de TA, DIC e pH do GLODAP foram usados neste trabalho.....	37
Figura 12 –	Dados de fCO <sub>2</sub> oriundos do sensor CARIOCA na boia PIRATA 8°N 38°W (círculos azuis) e as médias diárias (círculos vermelhos).....	38
Figura 13 –	Ondaleta mãe Morlet (eixo vertical) com a parte real em linha preta, e a parte imaginária em linha verde ao longo do tempo (eixo horizontal).....	40
Figura 14 –	Quantidade de dados para cada ano na série temporal da boia PIRATA 8°N 38°W.....	42
Figura 15 –	Médias mensais: (a) precipitação, (b) SSS e SST, (c) TA e DIC, (d) pH,	



	(e) $fCO_2$ .....	44
Figura 16 –	Distribuição dos dados de (a) TA, (b) DIC e (c) pH neste trabalho (barras vermelhas) e na base de dados GLODAP (barras azuis) entre as latitudes 3° e 10°N e longitudes 28° e 42°W.....	45
Figura 17 –	Distribuição dos dados de (a) TA, (b) DIC e (c) pH neste trabalho (barras vermelhas) e na base de dados GLODAP (barras azuis) entre as latitudes 3° e 10°N e longitudes 28° e 42°W de janeiro a junho (estação seca).....	46
Figura 18 –	Distribuição dos dados de (a) TA, (b) DIC e (c) pH neste trabalho (barras vermelhas) e na base de dados GLODAP (barras azuis) entre as latitudes 3° e 10°N e longitudes 28° e 42°W de julho a dezembro (estação úmida)..	47
Figura 19 –	Distribuição dos dados de $fCO_2$ (a) em todos os meses, (b) de janeiro a junho e (c) de julho a dezembro, neste trabalho (barras vermelhas) e médias diárias da boia PIRATA (barras azuis) em 8°N e 38°W disponível na plataforma SOCAT.....	48
Figura 20 –	Séries temporais de: (a) SSS, (b) SST, (c) TA, (d) DIC, (e) pH e (f) $fCO_2$ ..	50
Figura 21 –	Séries temporais separadas nas duas estações de: (a) SSS, (b) SST, (c) TA, (d) DIC, (e) pH e (f) $fCO_2$ .....	51
Figura 22 –	Análise de ondaleta: (a) escalograma e (b) gráfico global de potência para SSS, e (c) escalograma e (d) gráfico global de potência para SST.....	53
Figura 23 –	Análise de ondaleta: (a) escalograma e (b) gráfico global de potência para TA, e (c) escalograma e (d) gráfico global de potência para DIC.....	54
Figura 24 –	Análise de ondaleta: (a) escalograma e (b) gráfico global de potência para pH, e (c) escalograma e (d) gráfico global de potência para $fCO_2$ .....	55
Figura 25 –	Gráficos comparando medidas calculadas com medidas observadas: (a) dados de $fCO_2$ deste trabalho e (b) resultados de $pCO_2$ de BONOU et al. (2016).....	57
Figura 26 –	Bombeamento de Ekman em 8°N 38°W de 2008 a 2011. $We$ , em $10^{-6}$ metros por segundo ( $10^{-6} m s^{-1}$ ), corresponde ao bombeamento e valores positivos (acima da reta vermelha) indicam transporte vertical em direção à superfície (ressurgência) e valores negativos (abaixo da reta vermelha) indicam transporte vertical em direção ao fundo.....	58
Figura 27 –	Estações e região utilizadas para comparar com os resultados deste estudo.....	59

Figura 28 – Dados de fração molar do CO <sub>2</sub> (xCO <sub>2</sub> ) na superfície do mar calculados neste estudo (círculos vermelhos) e atmosféricos na estação de Ragged Point, Barbados (quadrados azuis).....	60
Figura 29 – Série temporal de precipitação. As barras vermelhas correspondem a dados na estação seca e as barras azuis correspondem a dados na estação úmida.....	76
Figura 30 – Séries temporais de fração molar (xCO <sub>2</sub> ) e pressão parcial (pCO <sub>2</sub> ) calculados na boia usada neste estudo.....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Diferentes correlações entre TA e salinidade na superfície em diferentes regiões no oceano Atlântico e no mar Mediterrâneo.....	22
Tabela 2 –	Modelos utilizados neste trabalho.....	35
Tabela 3 –	p-valor do teste de Anderson-Darling e medidas de tendência central dos dados (média $\pm$ desvio padrão) e mediana (valores mínimo e máximo) para salinidade, temperatura, alcalinidade total, carbono inorgânico dissolvido, pH e fCO <sub>2</sub> .....	43
Tabela 4 –	p-valor do teste de Wilcoxon-Mann-Whitney para alcalinidade total, carbono inorgânico dissolvido, pH e fugacidade de CO <sub>2</sub> usando todos os dados, dados da estação seca (de janeiro a junho) e dados da estação úmida (de julho a dezembro).....	49
Tabela 5 –	Tendência dos dados ao longo do tempo para salinidade, temperatura, alcalinidade total (TA), carbono inorgânico dissolvido (DIC), pH e fugacidade de CO <sub>2</sub> (fCO <sub>2</sub> ) na superfície do mar.....	50
Tabela 6 –	Estatísticas sobre a tendência dos dados separados em estação seca (janeiro a junho) e estação úmida (julho a dezembro) da salinidade, temperatura, alcalinidade total, carbono inorgânico dissolvido, pH e fugacidade do CO <sub>2</sub> na superfície.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARGOS	Advanced Research and Global Observation Satellite
ATLAS	Autonomous Temperature Line Acquisition System
$B(OH)_3$	Ácido bórico
$B(OH)_4^-$	Íon borato
BATS	Bermuda Atlantic Time-Series
BC	Corrente do Brasil
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
CARIACO	CARbon Retention In A Colored Ocean
CARIOCA	CARbon Interface Ocean Atmosphere
$CO_2$	Dióxido de carbono
$CO_3^-$	Íon carbonato
DIC	Carbono inorgânico dissolvido
ENSO	El Niño-Oscilação Sul
ESRL	Earth System Research Laboratory
ESTOC	European Station for Time series in the Ocean at the Canary Islands
$fCO_2$	Fugacidade do dióxido de carbono
GLODAP	Global Data Analysis Project
$H^+$	Próton
$HCO_3^{-2}$	Íon bicarbonato
$HSO_4^-$	Íon sulfato
ITCZ	Zona de convergência intertropical
NBC	Corrente norte do Brasil
NEC	Corrente norte equatorial
NECC	Contracorrente norte equatorial
$NH_3$	Amônia
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Observation
$OH^-$	Íon hidroxila
$p$	Pressão total
$p(ar)$	Pressão atmosférica
$p(H_2O)$	Pressão parcial do vapor d'água
$pCO_2$	Pressão parcial do dióxido de carbono

pH	Potencial hidrogeniônico
PIRATA	Prediction and Research Moored Array in the Tropical Atlantic
SEC	Corrente sul equatorial
SOCAT	Surface Ocean CO <sub>2</sub> Atlas
SSS	Salinidade na superfície do mar
SST	Temperatura na superfície do mar
T	Temperatura absoluta
TA	Alcalinidade total
WTA	Atlântico tropical oeste
xCO <sub>2</sub>	Razão de mistura do CO <sub>2</sub>
YSI	Yellow Springs Instruments

## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
°N	Graus norte
°W	Graus oeste
μatm	Microatmosfera
μmol kg <sup>-1</sup>	Micromol por quilo
a	Coefficiente angular
b	Coefficiente linear
B	Primeiro coeficiente virial do CO <sub>2</sub>
K <sub>1</sub>	Primeira constante de dissociação do ácido carbônico
K <sub>2</sub>	Segunda constante de dissociação do ácido carbônico
km <sup>2</sup>	Quilômetro quadrado
m s <sup>-1</sup>	Metro por segundo
m <sup>0</sup>	1 mol por quilo de água
mm h <sup>-1</sup>	Milímetro por hora
mol kg <sup>-1</sup>	Mol por quilo
ppm	Partes por milhão
psu	Unidade prática de salinidade
R	Constante dos gases
S m <sup>-1</sup>	Siemens por metro
Sv	Sverdrup
δ	Coefficiente virial cruzado

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1	<b>OBJETIVOS</b> .....	20
1.1	<b>Geral</b> .....	20
1.2	<b>Específicos</b> .....	20
2	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	21
2.1	<b>Alcalinidade total (TA)</b> .....	21
2.2	<b>Carbono inorgânico dissolvido (DIC)</b> .....	22
2.3	<b>Potencial hidrogeniônico (pH)</b> .....	23
2.4	<b>Fugacidade do CO<sub>2</sub></b> .....	25
2.5	<b>Sistema carbonato marinho</b> .....	26
2.6	<b>Zona de convergência intertropical (ITCZ)</b> .....	27
2.7	<b>Pluma do rio Amazonas</b> .....	28
2.8	<b>El Niño – Oscilação Sul (ENSO)</b> .....	30
3	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	32
3.1	<b>Área de estudo</b> .....	32
3.2	<b>Dados da boia PIRATA</b> .....	34
3.3	<b>Cálculo dos parâmetros</b> .....	35
3.4	<b>GLODAP e SOCAT</b> .....	36
3.5	<b>Tratamento estatístico dos dados</b> .....	38
3.6	<b>Transformada de ondaleta</b> .....	39
4	<b>RESULTADOS</b> .....	42
5	<b>DISCUSSÕES</b> .....	56
5.1	<b>Comparando com GLODAP e SOCAT</b> .....	56
5.2	<b>Comparando com a literatura</b> .....	57
5.3	<b>Tendência no tempo no Atlântico</b> .....	59
5.4	<b>Sistema carbonato e ENSO</b> .....	62
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	64
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	66
	<b>APÊNDICE A – Dados usados neste estudo</b> .....	75

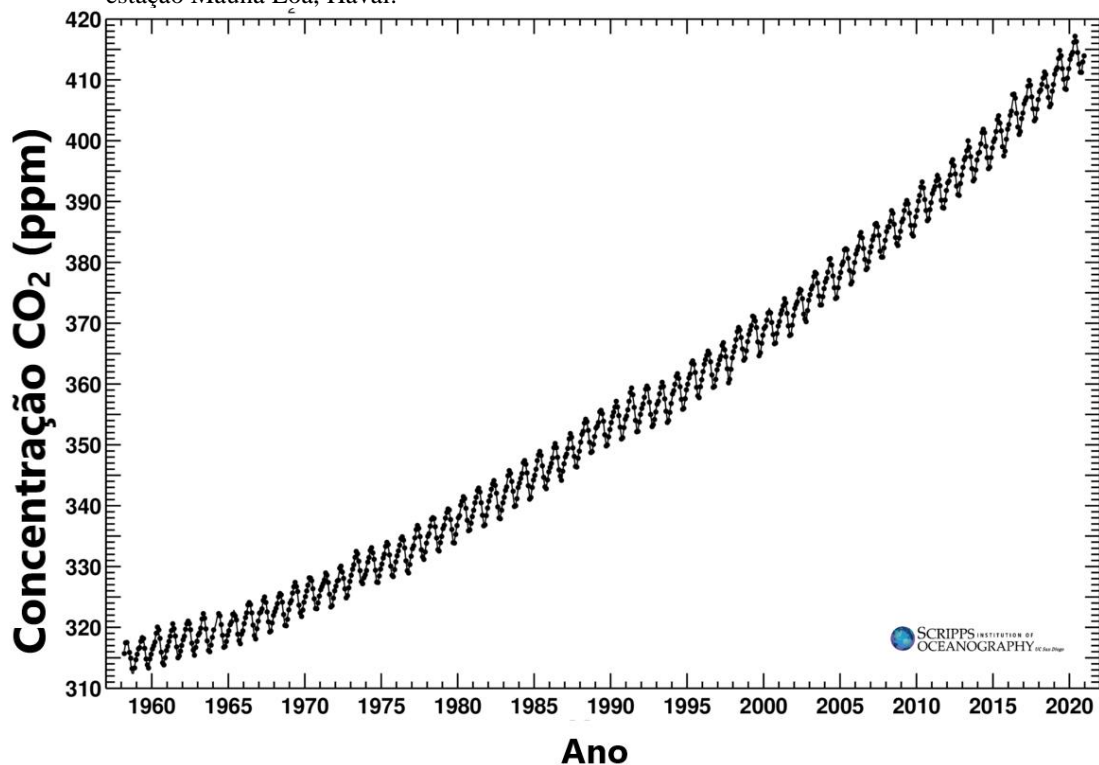
<b>APÊNDICE B</b> – Série temporal de precipitação usada no cálculo de médias mensais para a separação dos dados em estação seca e úmida.....	76
<b>APÊNDICE C</b> - Séries temporais da fração molar do CO <sub>2</sub> ( $x_{CO_2}$ ) e pressão parcial do CO <sub>2</sub> ( $p_{CO_2}$ ) calculados a partir dos dados da boia PIRATA 8°N 38°W..	77



## INTRODUÇÃO

Com o advento da civilização humana houve também o aumento na demanda energética, cuja principal fonte ainda são os combustíveis de origem fóssil. Essas mudanças desde o início da Revolução Industrial vêm levando ao aumento nas concentrações de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) atmosférico (MARDANI et al., 2019) (Figura 1). Este gás é um dos responsáveis pelo efeito estufa, prendendo o calor na atmosfera da Terra, mantendo assim a temperatura global estável. Todavia, o aumento na concentração atmosférica dos gases responsáveis pelo efeito estufa, em especial o CO<sub>2</sub>, gera mudanças globais como o aumento na temperatura média, redução no pH dos oceanos, e também aumento na frequência de eventos climáticos extremos (ALLEN et al., 2009; BAKER et al., 2018; DONEY et al., 2009a).

Figura 1 - Curva com médias mensais da concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico em partes por milhão (ppm) na estação Mauna Loa, Havaí.

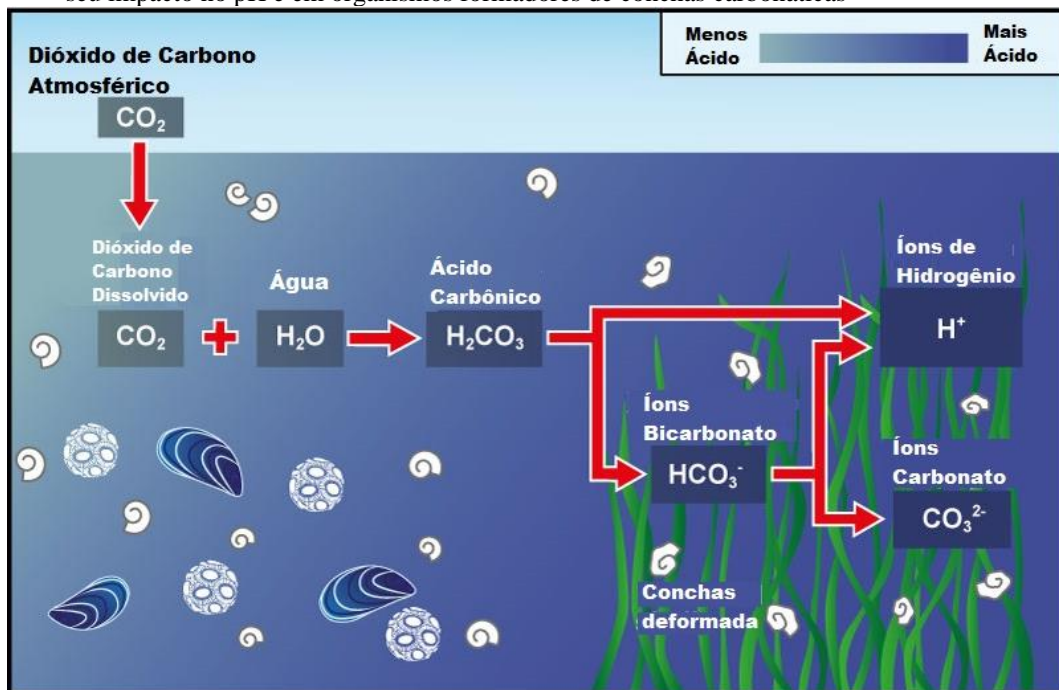


Fonte: KEELING, RALPH F.; KEELING, 2017. Adaptada pelo autor, 2021 – Acessado em [https://scrippsco2.ucsd.edu/graphics\\_gallery/mauna\\_loa\\_record/mauna\\_loa\\_record.html](https://scrippsco2.ucsd.edu/graphics_gallery/mauna_loa_record/mauna_loa_record.html) (16/02/2021)

Os oceanos se encontram em desequilíbrio em relação à atmosfera quanto à concentração de CO<sub>2</sub>, tornando-o um grande sumidouro do mesmo. Seu papel no ciclo do carbono é importantíssimo, uma vez que já absorveram cerca de 26% do CO<sub>2</sub> emitido pelo

homem na última década para a atmosfera (FRIEDLINGSTEIN et al., 2020), incluindo áreas onde o oceano emite  $\text{CO}_2$  e áreas onde o oceano absorve  $\text{CO}_2$  (ANDERSSON; MACKENZIE, 2014; METZL et al., 1991). A solubilidade do  $\text{CO}_2$  na superfície do mar depende principalmente da temperatura e salinidade da superfície, tornando assim o oceano global um complexo e dinâmico sistema acoplado à atmosfera (GOODWIN; LENTON, 2009; TAKAHASHI et al., 2009). Ao reagir com a água, o  $\text{CO}_2$  forma ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) que, em seguida, libera bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e  $\text{H}^+$ , levando à redução do pH na água do mar (Figura 2). No entanto, os íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) presentes na água do mar reagem com os íons  $\text{H}^+$  adicionais, o que mantém a água do mar “tamponada”, ou seja, diminuindo a tendência de redução no pH quando comparado a um sistema não tamponado (MIDDELBURG; SOETAERT; HAGENS, 2020; RÍOS et al., 2015). Como consequência deste consumo de íons carbonato dissolvidos, ocorre a redução da saturação destes íons na água, prejudicando os organismos que secretam estruturas carbonáticas, como corais, pterópodos ou cocolitoforídeos, por exemplo (BEDNARŠEK et al., 2019; GUINOTTE; FABRY, 2008; KROEKER et al., 2010; MANGI et al., 2018; PÖRTNER, 2008).

Figura 2 - Reações envolvendo  $\text{CO}_2$  e íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e bicarbonato ( $\text{HCO}_3^{-1}$ ) na água do mar, indicando seu impacto no pH e em organismos formadores de conchas carbonáticas



Fonte: acessada em

[https://www.pml.ac.uk/Research/Research\\_topics/Facing\\_the\\_challenge\\_of\\_new\\_pollutants/Ocean\\_acidification](https://www.pml.ac.uk/Research/Research_topics/Facing_the_challenge_of_new_pollutants/Ocean_acidification) (17/02/2021). Adaptada pelo autor, 2021

Um dos parâmetros afetados pela acidificação dos oceanos é a alcalinidade total (TA). Definida como a capacidade da água em neutralizar a adição de ácidos fracos, a TA é a componente do sistema carbonato marinho composta pelo conjunto de íons capazes de reagir com os íons  $H^+$  em excesso na água do mar, mantendo assim o pH estável (DICKSON, 1981; DONEY et al., 2007; MILLERO; LEE; ROCHE, 1998). Ao mesmo tempo, o aumento na concentração de  $CO_2$  na atmosfera também afeta a concentração de carbono inorgânico dissolvido (DIC), somatório das concentrações de  $CO_2$  e íons carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) na água, impactando assim o estoque de carbono nos oceanos (BATES; JOHNSON, 2020; BONOU et al., 2016).

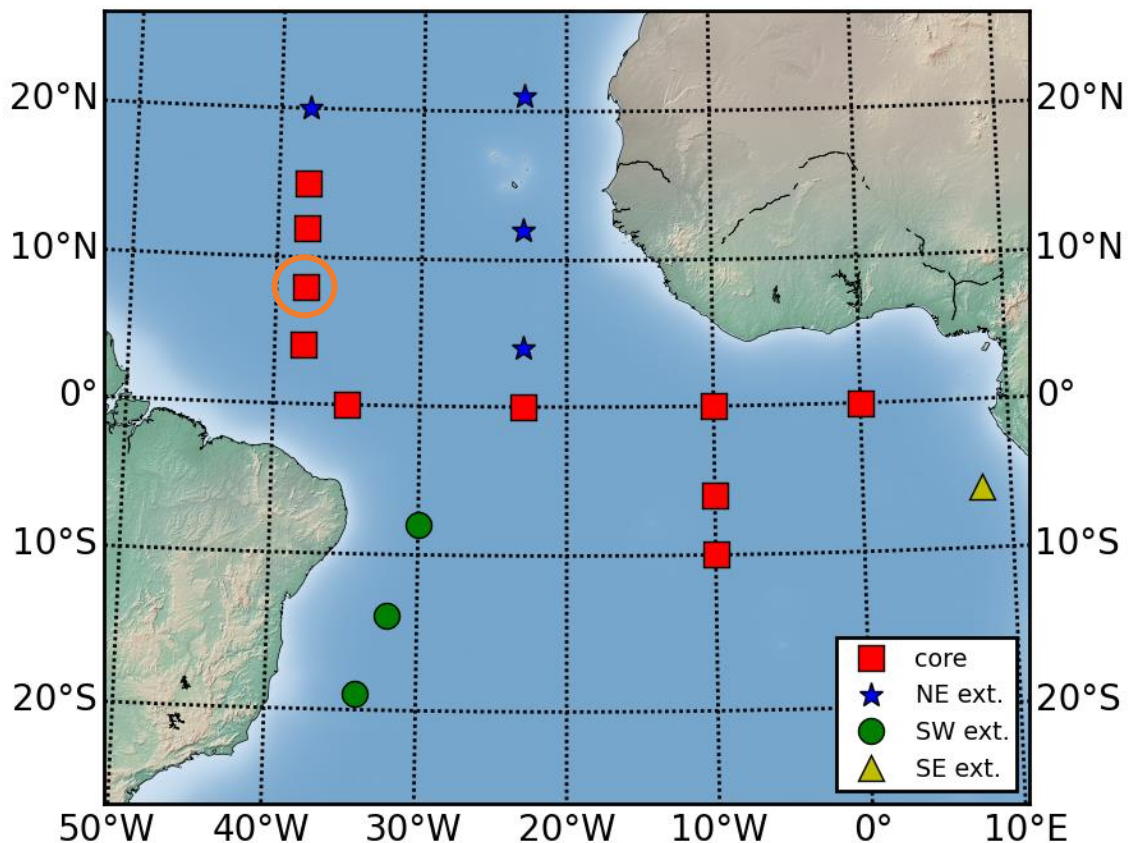
As relações entre alcalinidade total e a salinidade, bem como entre DIC e salinidade, têm apresentado grande importância para a compreensão do sistema carbonato marinho (BONOU et al., 2016; LEE et al., 2006; LEFÈVRE; DIVERRÉS; GALLOIS, 2010), uma vez que elas podem ser utilizadas em séries históricas para reconstrução de dados pretéritos, quando necessário. FINE, WILLEY, MILLERO (2017) usaram dados de satélite de salinidade e temperatura na superfície do mar para calcular TA no oceano global e observar mudanças globais no sistema carbonato. LEFÈVRE et al. (2008) utilizaram dados de salinidade na superfície oriundos da boia PIRATA em  $6^\circ N$   $10^\circ W$  para calcular TA e, junto com dados de  $fCO_2$  medidos pelo sensor na boia, calcularam valores de DIC na borda leste do Atlântico tropical. Dado que são necessários ao menos dois parâmetros do sistema carbonato para calcular os demais, estas equações têm grande utilidade em casos onde apenas um parâmetro é analisado (pH, por exemplo) (FASSBENDER et al., 2017; SCHNEIDER; WALLACE; KÖRTZINGER, 2007), podendo, assim, ter um panorama completo do funcionamento do sistema carbonato, diminuindo a incerteza nos balanços de  $CO_2$  globais.

O oceano Atlântico Tropical funciona em média como uma região fonte de  $CO_2$  para a atmosfera devido à alta temperatura das águas superficiais, bem como a ressurgência de águas ricas em  $CO_2$  presente na borda leste e transportada para oeste pela circulação superficial, aumentando a fugacidade deste gás e favorecendo o fluxo em direção à atmosfera (SCHUSTER et al., 2013; TAKAHASHI et al., 2009). No entanto, sua borda oeste (Atlântico Tropical Oeste – WTA), apresenta grande sazonalidade no fluxo oceano-atmosfera de  $CO_2$ . Quando a Zona de Convergência Intertropical (ITCZ) migra para o norte nos meses de julho a outubro (DE CARVALHO; OYAMA, 2013), o estresse gerado pelos ventos alísios na região resulta na retroflexão da Corrente Norte do Brasil (NBC) (URBANO et al., 2008), que alimenta a Contracorrente Norte Equatorial (NECC) com águas menos salinas oriundas da pluma do rio Amazonas. O aumento na produtividade primária pela chegada da pluma, bem como a redução

na salinidade, tanto pela precipitação quanto também pela pluma do rio, levam ao aumento na solubilidade do CO<sub>2</sub> nessa região entre os meses de julho e dezembro (LEFÈVRE et al., 2017).

*Prediction and Research moored Array in the Tropical Atlantic* (PIRATA) é um programa multinacional iniciado em 1997 que consiste em uma rede de observação *in situ* composta por boias fundeadas planejadas para monitorar variáveis meteorológicas e oceanográficas em tempo real, a fim de melhorar nosso entendimento e habilidade em prever a variabilidade oceano-atmosfera no oceano Atlântico Tropical (Figura 3) (BOURLÈS et al., 2019). O uso de boias fundeadas é fundamental para compreender a variação temporal de parâmetros oceanográficos em oceano aberto (BRUTO et al., 2017; LEFÈVRE et al., 2008).

Figura 3 - Mapa ilustrando as boias do projeto PIRATA.



Legenda: Os quadrados vermelhos são as boias do ramo principal, as estrelas azuis são a extensão nordeste, os círculos verdes são a extensão sudoeste e o triângulo amarelo é a extensão sudeste. O quadrado com contorno laranja indica a boia usada neste estudo.

Fonte: acessado em <http://pirata.ccst.inpe.br/pt/extensao-sudoeste/> (17/02/2021)

Séries temporais têm grande importância no estudo de tendências e variabilidade do sistema carbonato marinho. BATES et al. (2014) observaram a tendência no DIC, pH, pCO<sub>2</sub> e outros parâmetros deste sistema a partir de séries temporais de 15 a 30 anos em 5 estações no

oceano Atlântico e 2 estações no Pacífico, elucidando como diferentes partes do oceano global responderam ao aumento nas concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub>, bem como responderam à acidificação oceânica. Já BRUTO et al. (2017) utilizaram a série temporal de dados horários de *f*CO<sub>2</sub> oriunda da boia PIRATA em 8°N 38°W, a mesma usada neste trabalho, a partir de 2008 até 2011, onde observou-se que, além de dois períodos sazonais distintos, a *f*CO<sub>2</sub> também apresentou variação de alta frequência (período menor que 24h) associada ao ciclo diário de radiação solar e forte precipitação.

O WTA tem sido foco no estudo do ciclo do carbono devido à sua grande complexidade com respeito à solubilidade do CO<sub>2</sub>, bem como importância global por ser o maior sumidouro de CO<sub>2</sub> atmosférico no Atlântico Tropical (ARAUJO et al., 2017, 2019; BONOU et al., 2016; CARVALHO-BORGES et al., 2018; LEFÈVRE et al., 2017). No entanto, o WTA carece de estudos envolvendo séries temporais do sistema carbonato com mais de 3 anos, onde seja possível observar a tendência bem como a sua variabilidade. O presente estudo utiliza uma série histórica de 20 anos de dados de temperatura e salinidade na superfície do oceano medidos por instrumentos em uma das boias PIRATA, fundeada em 8°N 38°W, a fim de estimar como o sistema carbonato no local variou ao longo do tempo em uma região com ampla variação de salinidade.

# 1 OBJETIVOS

## 1.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho é reconstruir o sistema carbonato marinho a partir da série de dados diários de 1998 a 2018 da boia PIRATA em 8°N 38°W e analisar sua variação no tempo.

## 1.2 Específicos

- a) Verificar o comportamento dos parâmetros do sistema carbonato no Atlântico tropical oeste
- b) Analisar a tendência no tempo de cada variável
- c) Compreender a variação sazonal e interanual destes parâmetros nestes 20 anos de dados

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Alcalinidade total (TA)

A alcalinidade total tem como definição o excesso de espécies acceptoras de prótons ( $H^+$ ) sobre doadoras de prótons na água do mar, e é composta majoritariamente, no pH médio da água do mar, pelos íons bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) e carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), seguidos pelos íons borato ( $B(OH)_4^-$ ), hidroxila ( $OH^-$ ) e  $H^+$ , além de íons menores como fosfato, silicato, amônia, sulfeto, sulfato, dentre outros (1) (WOLF-GLADROW et al., 2007).

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] + [\text{íons menores}] \quad (1)$$

A TA é resposta principalmente da concentração e dissolução destes íons, tanto pela entrada de água doce através da precipitação e entrada de água fluvial e degelo, quanto pela evaporação. Deposição e dissolução de carbonatos, bem como o balanço entre respiração e produção primária, apresentam importância na variação da TA, porém em menor escala em áreas oceânicas (BAKKER; DE BAAR; DE JONG, 1999; SUNDA; CAI, 2012). Com isto, a TA pode ser expressa como função da temperatura (uma vez que a temperatura afeta a solubilidade dos íons na água) e da salinidade (por variar por processos conservativos de maneira similar à TA) (FINE; WILLEY; MILLERO, 2017).

Em regiões oceânicas com pequena variação na temperatura superficial, a TA costuma apresentar correlação linear com a salinidade, gerando modelos empíricos que ajudam na reconstrução deste parâmetro com dados de salinidade pretéritos (ARAUJO et al., 2019). A reta é formada por um coeficiente angular “a” representando a inclinação da reta e um coeficiente linear “b” representando o ponto de intercepção do eixo da TA (2). Também na construção desta curva temos o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) que indica a porcentagem da correlação entre as duas variáveis.

$$TA = a * SSS + b \quad (2)$$

Tabela 1 - Diferentes correlações entre TA e salinidade na superfície em diferentes regiões no oceano Atlântico e no mar Mediterrâneo.

<b>Região</b>	<b>Coefficiente angular <math>\pm</math> desvio padrão</b>	<b>Coefficiente linear <math>\pm</math> desvio padrão</b>	<b>R<sup>2</sup> / n</b>	<b>Fonte</b>
Zona costeira do estado de Washington	47,7 $\pm$ 0,2	647 $\pm$ 6	0,95 / 1193	(FASSBENDER et al., 2017)
Oceano Atlântico Tropical Leste	70,73 $\pm$ 2,04	-183,82 $\pm$ 73,5	0,96 / -	(LEFÈVRE et al., 2008)
Mar Mediterrâneo (profundidade < 25m)	73,7 $\pm$ 3	-285,7 $\pm$ 114,94	0,98 / 15	(SCHNEIDER; WALLACE; KÖRTZINGER, 2007)
Oceano Atlântico Tropical Oeste	58,1 $\pm$ 0,5	265 $\pm$ 18	0,99 / 1260	(LEFÈVRE; DIVERRÉS; GALLOIS, 2010)

Legenda: R<sup>2</sup> corresponde ao coeficiente de determinação e n, ao número de dados usado na construção da correlação. “-” indica a ausência da informação no total de dados usados na correlação

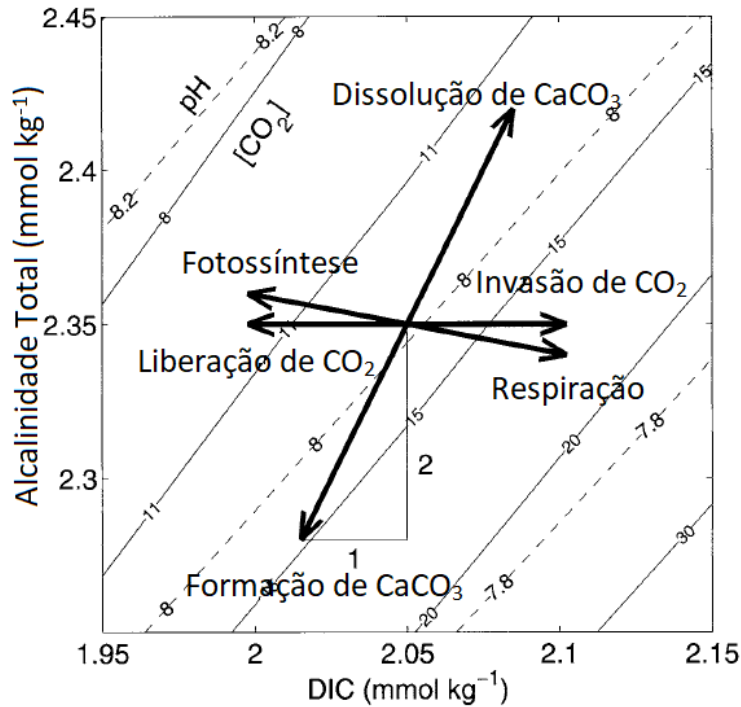
## 2.2 Carbono inorgânico dissolvido (DIC)

Representando o somatório de todas as espécies inorgânicas de carbono na água do mar (3)(EMERSON; HEDGES, 2008), o DIC responde muito mais rápido ao aumento nas emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, bem como também está sujeito à influência da atividade biológica em regiões costeiras como mostrado por BUAPET, GULLSTRÖM, BJÖRK (2013).

$$DIC = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (3)$$



Figura 4 - Esquema relacionando TA, DIC, liberação e invasão de CO<sub>2</sub>, formação e dissolução de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), fotossíntese e respiração em mar aberto.



Fonte: ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001. Adaptado pelo autor, 2021

Por apresentar uma composição similar à da TA, o DIC também pode ser avaliado como função da temperatura e salinidade como feito por LEE et al. (2000). No entanto, como a fase aquosa do dióxido de carbono também está envolvida na sua composição, o DIC também é afetado pela crescente emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera e a consequente entrada deste gás nas águas superficiais, mostrando uma tendência crescente nas últimas décadas, tornando a variável tempo necessária no cálculo do DIC em séries temporais (BATES et al., 2014; WINN et al., 1998).

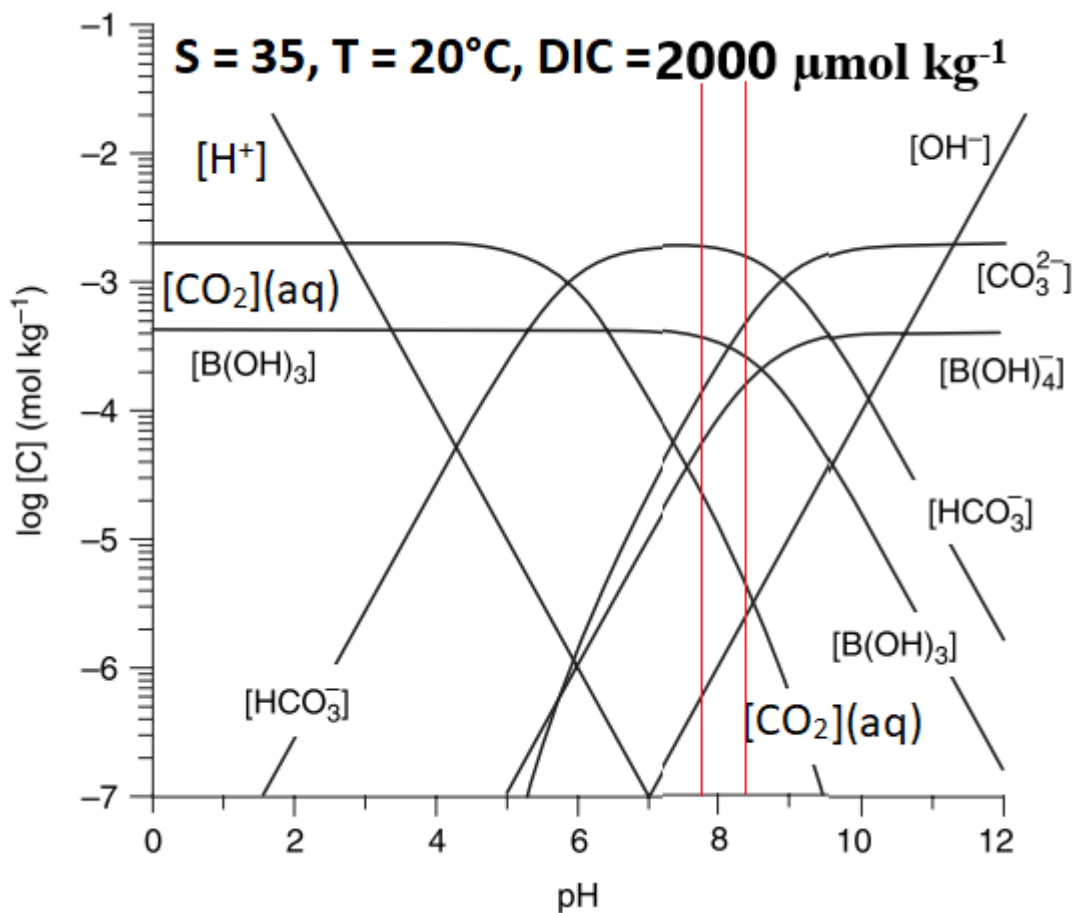
### 2.3 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH é uma grandeza adimensional utilizada para medir o grau de acidez de uma substância. Por ser definido pelo negativo do logaritmo na base 10 da concentração molar de íons H<sup>+</sup> (4) (EMERSON; HEDGES, 2008), pequenas alterações no pH representam grandes mudanças na acidez da água do mar.

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (4)$$

Como observado na Figura 5, as concentrações das espécies nos pares ácido-base de carbonato, borato e água no oceano são dependentes do pH da água quando sua salinidade, temperatura e DIC são mantidos constantes (BATES et al., 2014; COTOVICZ et al., 2018; EMERSON; HEDGES, 2008).

Figura 5 - Diagrama mostrando o logaritmo da concentração das espécies dos pares ácido-base de carbonato ( $CO_2$ ,  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$ ), borato ( $B(OH)_3$  e  $B(OH)_4^-$ ) e água ( $H^+$  e  $OH^-$ ) com salinidade 35, temperatura  $20^\circ C$  e  $2000 \mu mol kg^{-1}$  de DIC.



Legenda: As retas vermelhas indicam a faixa de pH médio nos oceanos (7,9 a 8,2).  
 Fonte: Emerson; Hedges, 2008. Adaptado pelo autor, 2021

O pH representa a atividade iônica dos prótons livres e é representado em uma escala de 0 a 14. O pH 7 é considerado neutro e equivale ao pH da água destilada onde há igual atividade iônica entre os íons  $H^+$  e  $OH^-$ . Valores abaixo de 7 são considerados ácidos e acima, alcalinos. O pH médio oceânico varia entre 7,9 e 8,2 (MARION et al., 2011) e está susceptível também à atividade biológica local, com a alta produtividade primária sendo capaz de aumentá-lo em resposta ao consumo de carbono inorgânico, e o excesso de respiração sobre a

produtividade primária levando à sua redução acompanhando a liberação de CO<sub>2</sub> na água (BUAPET; GULLSTRÖM; BJÖRK, 2013; SUNDA; CAI, 2012; WALLACE et al., 2014).

O pH, embora definido simplesmente na Equação (4), pode ser representado em diferentes escalas, levando a diferentes valores deste parâmetro. A escala utilizada neste trabalho é a escala total, onde a concentração de íons sulfato (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) na água também entra no cálculo (5) (DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007; MARION et al., 2011).

$$pH = -\log_{10}([H^+] + [HSO_4^-])/m^0 \quad (5)$$

Onde [H<sup>+</sup>] é a concentração de prótons em mol kg<sup>-1</sup>, [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] é a concentração de íons sulfato em mol kg<sup>-1</sup>, e m<sup>0</sup> é o valor dividido a fim de manter sem unidades o argumento do logaritmo, definido por 1 mol kg<sup>-1</sup> de água (MARION et al., 2011).

#### 2.4 Fugacidade do CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>)

A forma mais usada na quantificação da concentração do dióxido de carbono na água do mar é a partir de sua pressão parcial pCO<sub>2</sub>, cuja unidade é μatm e é definida como a fração da pressão do fluido exercida pelo gás (6). No entanto, o conceito de pressão parcial é apropriado para gases ideais, onde todo mol de gás é considerado na parcela. Para gases reais comumente se usa a fugacidade, neste caso a do CO<sub>2</sub> (fCO<sub>2</sub>), medida que efetivamente mostra a pressão correspondente ao gás na água (7).

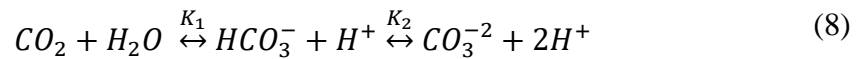
$$pCO_2 = xCO_2(p(ar) - p(H_2O)) \quad (6)$$

$$fCO_2 = pCO_2 * e^{(p \frac{B+2\delta}{RT})} \quad (7)$$

Onde xCO<sub>2</sub> é a fração molar do CO<sub>2</sub> em partes por milhão, p(ar) é a pressão do ar, p(H<sub>2</sub>O) é a pressão parcial do vapor de água, p é a pressão total, B é o primeiro coeficiente virial do CO<sub>2</sub>, δ é o coeficiente virial cruzado, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. Com isso, a fugacidade é cerca de 1% menor que a pressão parcial e 4% menor que a fração molar (DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007).

## 2.5 Sistema carbonato marinho

O sistema carbonato marinho é formado por todos os parâmetros acima descritos. Este sistema compreende os equilíbrios mostrados na (8) (DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007).



Onde  $K_1$  e  $K_2$  são constantes de equilíbrio, referidas como primeira e segunda constantes de dissociação do ácido carbônico, constantes que são dependentes, dentre outros fatores, da temperatura e da salinidade da água. No pH médio da água do mar de cerca de 8,1, este equilíbrio tem como proporção 90% de bicarbonato, 9% de carbonato e 1% de  $CO_2$  (DONEY et al., 2009a; EMERSON; HEDGES, 2008).

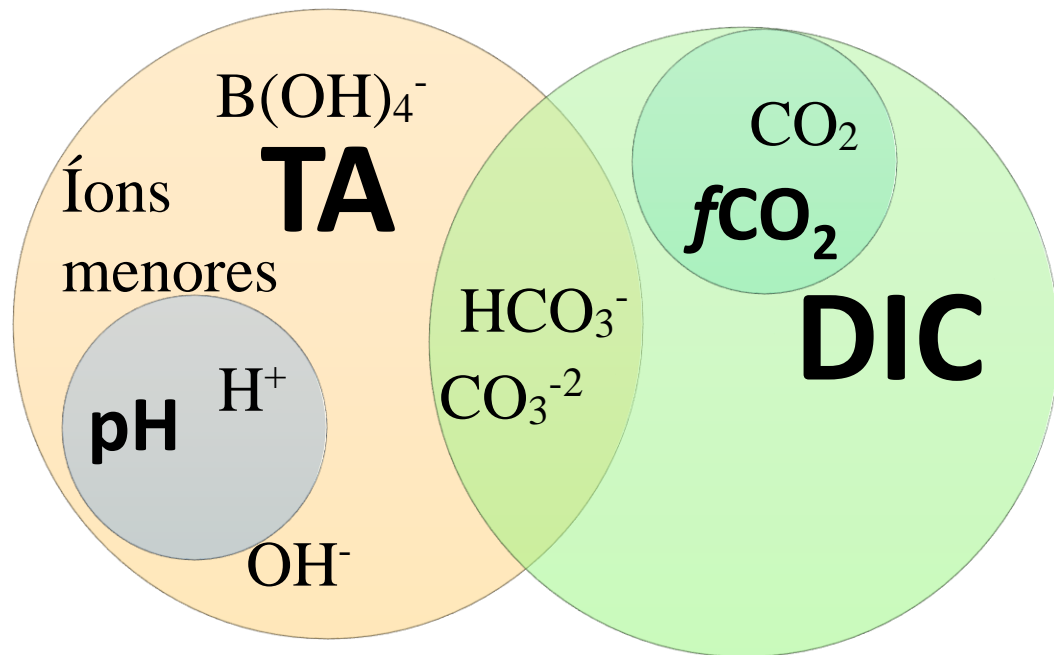
Após reorganizar as reações envolvidas na (8), chegamos nas equações (9) e (10).

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2]} \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (10)$$

Com isso, é possível calcular qualquer parâmetro deste sistema sabendo a temperatura, salinidade e dois parâmetros do sistema carbonato (Figura 6).

Figura 6 - Diagrama indicando as relações entre os diferentes parâmetros do sistema carbonato.



Legenda: Interseções no diagrama indicam espécies que fazem parte de diferentes componentes do sistema carbonato marinho. Em negrito estão os componentes do sistema carbonato marinho (TA, DIC, pH e  $fCO_2$ ).  $CO_2$  é o dióxido de carbono,  $H^+$  são prótons,  $OH^-$  são íons hidroxila,  $HCO_3^-$  são íons bicarbonato,  $CO_3^{2-}$  são íons carbonato,  $B(OH)_4^-$  corresponde ao íon borato e íons menores são íons que compõem em menor grau a TA, como sulfato ( $HSO_4^-$ ) e amônia ( $NH_3$ )

Fonte: O autor, 2021

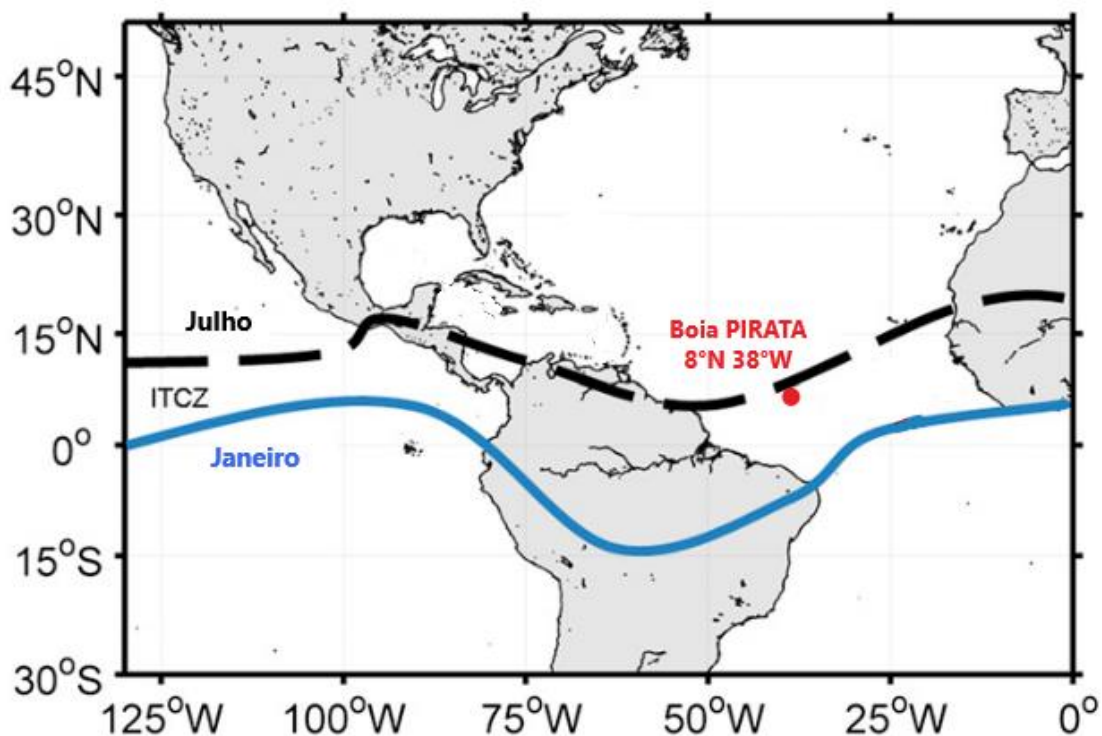
## 2.6 Zona de Convergência Intertropical (ITCZ)

A região equatorial se encontra sob o clima equatorial, onde há baixa variabilidade na temperatura e o regime de ventos é dominado pelos ventos alísios de nordeste (sudeste) no verão (inverno) austral (MITCHELL; WALLACE, 1992). A convergência destes ventos é responsável pela formação da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ), banda de nebulosidade que circunda o globo na região equatorial (DE CARVALHO; OYAMA, 2013). A ITCZ é responsável por altas taxas de precipitação na zona equatorial e sua posição pode ser marcada pela presença de precipitação intensa e também pela anulação da componente meridional do vento (LEFÈVRE et al., 2014; SERVAIN; PICAUT; BUSALACCHI, 1985).

Embora a distribuição de radiação solar seja simétrica em torno do Equador, o clima apresenta assimetrias devido à distribuição de massas continentais, bem como diferenças na interação entre oceano e atmosfera, como discutido por PHILANDER et al. (1996). Em resposta a essa assimetria climática, o máximo de temperatura na superfície do mar, bem como o

máximo de nebulosidade e de precipitação se encontram, em média, deslocados ao norte do Equador. No entanto, sua posição varia sazonalmente em virtude do aquecimento diferenciado entre os hemisférios ao longo do ano. No fim do verão e início do outono, a ITCZ se localiza mais ao sul sobre o continente sul-americano (Figura 7). Por outro lado, no período de inverno austral, a ITCZ migra para latitudes mais ao norte, adicionando grandes volumes de água doce à superfície oceânica (BRUTO et al., 2017; DE CARVALHO; OYAMA, 2013; MITCHELL; WALLACE, 1992).

Figura 7 - Posição média da ITCZ em janeiro (linha cheia azul - verão austral) e em julho (linha tracejada preta - inverno austral).



Legenda: O ponto vermelho representa a boia PIRATA cujos dados foram usados neste trabalho  
 Fonte: TAYLOR et al., 2012. Adaptado pelo autor, 2021

## 2.7 Pluma do rio Amazonas

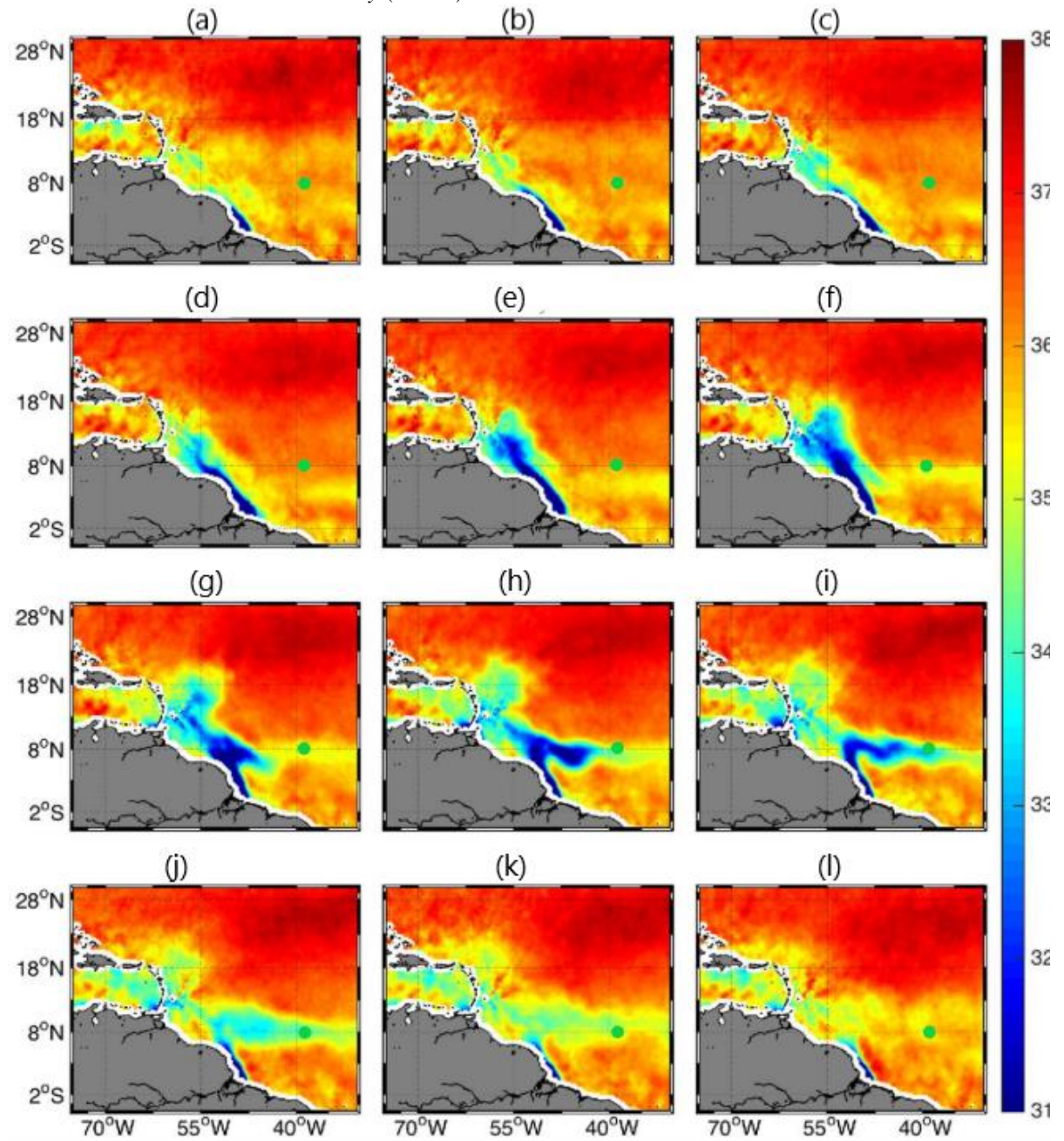
O WTA recebe o rio com a maior bacia hidrográfica do mundo, o rio Amazonas, com cerca de  $7 \times 10^6 \text{ km}^2$ . Com descarga média ao longo de ano de 0,2 Sv, com descarga mínima em torno de 0,08 Sv em novembro e máxima em torno de 0,24 Sv em maio, este rio possui

grande importância ao despejar cerca de 18% de toda água doce direcionada aos oceanos (RICHEY; NOBRE; DESER, 1989; SILVA et al., 2009; SILVA; ARAUJO; BOURLÈS, 2010).

Nos meses de janeiro a junho, os ventos alísios de nordeste mantêm a NBC próxima ao continente, fazendo assim com que a pluma se disperse em direção ao norte paralela à costa, propiciando a formação de bancos lamosos importantes na formação de manguezais na costa adjacente (GRATIOT; ANTHONY, 2016). Por outro lado, de julho a dezembro, quando a direção predominante do vento passa a ser de sudeste, a NBC sofre retroflexão antes de cruzar a linha do equador e, com isso, leva águas menos salinas e ricas em nutrientes e matéria orgânica à NECC (MAYORGA et al., 2005) (Figura 8), propiciando a produtividade primária local que, em associação à diminuição da salinidade, aumenta a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água, gerando assim um sumidouro desse gás de grande importância no Atlântico Tropical (BRUTO et al., 2017; KÖRTZINGER, 2003; LEFÈVRE et al., 2017).



Figura 8 - Mapas de médias mensais na salinidade na superfície do mar de 2010 a 2013 a partir da missão *Soil Moisture and Ocean Salinity* (SMOS).



Legenda: Ponto verde indica a posição da boia PIRATA 8°N 38°W. (a) janeiro, (b) fevereiro, (c) março, (d) abril, (e) maio, (f) junho, (g) julho, (h) agosto, (i) setembro, (j) outubro, (k) novembro e (l) dezembro  
 Fonte: FOURNIER et al., 2015. Adaptado pelo autor, 2021

## 2.8 *El Niño*-Oscilação Sul (ENSO)

O *El Niño*-Oscilação Sul (ENSO) é um modo de variabilidade climática marcado por uma flutuação periódica na SST e na pressão atmosférica sobre o oceano Pacífico Equatorial



(MCPHADEN; ZEBIAK; GLANTZ, 2006). Este padrão climático é formado por duas fases opostas: *El Niño*, caracterizado pelo enfraquecimento dos ventos alísios sobre o Pacífico Equatorial, empurrando para leste águas superficiais mais quentes, levando a anomalias positivas na SST da borda leste do Pacífico Equatorial (TRENBERTH, 1997), e *La Niña*, caracterizada pelo fortalecimento dos ventos alísios e, com isso, aumentando a ressurgência na borda leste do Pacífico Equatorial, gerando anomalias negativas de SST na região (PHILANDER, 1985). Embora este padrão apresente duas fases distintas com características opostas, não há período definido para este ciclo, variando de 1,5 a 7 anos (JANICKE et al., 2009; TORRENCE; COMPO, 1998).

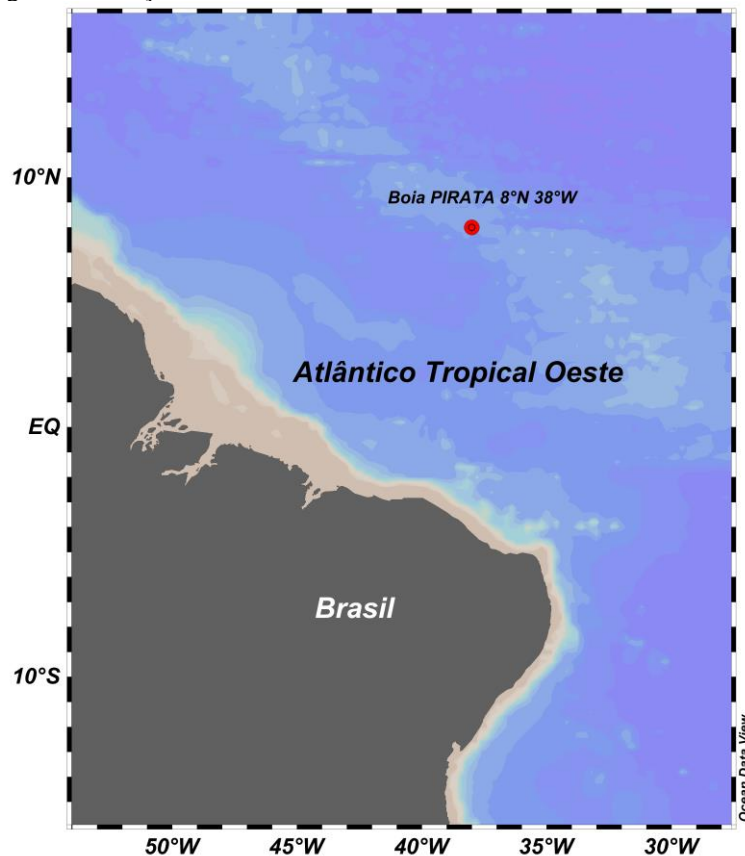
Uma vez que afeta a circulação atmosférica, o ENSO impacta o clima de diversas partes do mundo a través de teleconexão (MOURA et al., 2019; ROPELEWSKI; HALPERT, 1986). No Atlântico Tropical, o ENSO impacta a SST e, por consequência, a posição da ITCZ e a  $f\text{CO}_2$  (CAI et al., 2020; ENFIELD; MAYER, 1997; GIANNINI et al., 2001; MARENGO; ESPINOZA, 2016; RODRIGUES et al., 2011; RODRIGUES; MCPHADEN, 2014; SARAVANAN; CHANG, 2000).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Área de estudo

Posicionada na borda oeste do oceano Atlântico Tropical, a boia está localizada a 8°N e 38° W, região de clima equatorial susceptível a grande variação de salinidade por influência da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ) e da pluma do rio Amazonas (Figura 9). Em resposta a isso, a solubilidade do CO<sub>2</sub> nesta região apresenta forte sazonalidade e torna a região um importante sumidouro deste gás em resposta à alta variabilidade na salinidade superficial (BRUTO et al., 2017; KÖRTZINGER, 2003).

Figura 9 - Posição da boia PIRATA em 8°N e 38°W.



Fonte: O autor, 2021

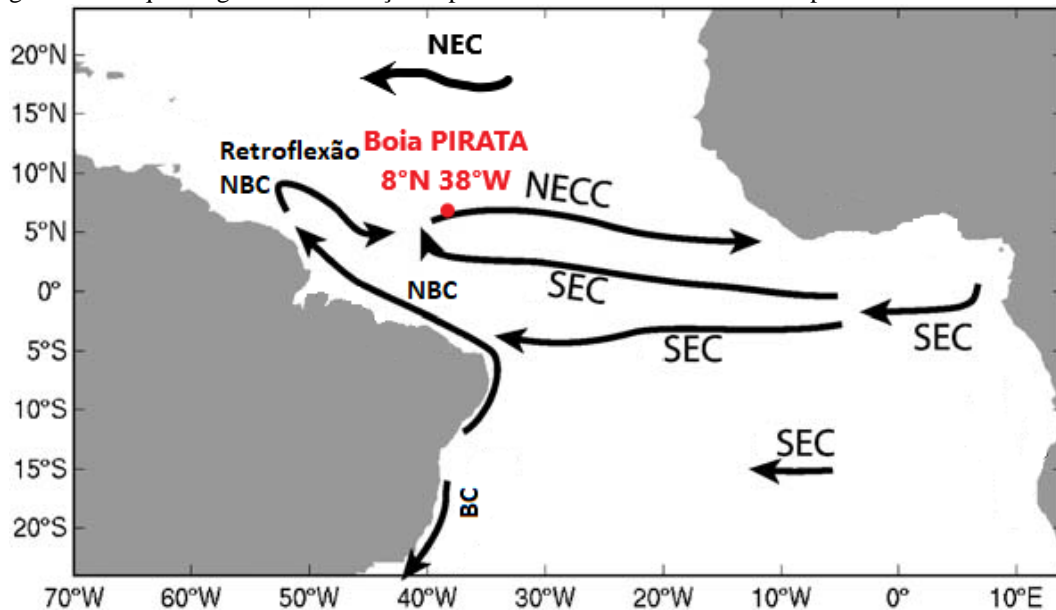
A circulação superficial no Atlântico Tropical é regida principalmente pelo estresse do vento na superfície. De leste para oeste fluem a Corrente Norte Equatorial (NEC) e a Corrente Sul Equatorial (SEC) devido aos ventos alísios na região. Ao se aproximar da costa brasileira,

a SEC se bifurca e gera a Corrente Norte do Brasil (NBC) e a Corrente do Brasil (BC). No WTA, a NBC alimenta em diferentes níveis as correntes para leste, dentre elas a Contracorrente Norte Equatorial (NECC), sobre a qual a boia utilizada neste trabalho se encontra (Figura 10) (STRAMMA et al., 2003; STRAMMA; SCHOTT, 1999). Quando cruza o Equador, em resposta à conservação de vorticidade, a NBC sofre retroflexão e gera anticiclones que, ao se desprenderem da corrente, formam anéis que se propagam para norte ao longo da costa da Guiana e transportam calor para o Atlântico Norte (DIDDEN; SCHOTT, 1993; WILSON; JOHNS; GARZOLI, 2002).

A NECC é uma corrente meandrante e, devido a isso, seus limites meridionais vão de 3°N a 10°N (LUMPKIN; GARZOLI, 2005). Sua posição, além disso, também acompanha a variação sazonal da posição da ITCZ, uma vez que ambos respondem à anulação do rotacional do estresse gerado pelo vento na região. De maio a julho, a NECC se encontra cerca de 6°N com máximos de velocidade para leste. No entanto, de dezembro a fevereiro, quando a ITCZ se encontra sobre o continente sul-americano, a NECC se encontra em outra região mais ao norte, cerca de 11°N, devido a um segundo mínimo no rotacional do estresse gerado pelo vento na região (URBANO et al., 2008), embora apresente velocidade menor neste período, sendo às vezes substituída por fluxos para oeste (FONSECA et al., 2004; GARZOLI; KATZ, 1983).

De julho a dezembro, os ventos alísio de sudeste atingem águas oceânicas e propiciam que a NBC sofra retroflexão antes de cruzar o equador, permitindo que as águas oriundas da descarga do rio Amazonas consigam alcançar as porções mais a leste no WTA e afetem a solubilidade do CO<sub>2</sub> local, enquanto no resto do ano os ventos predominantes no oceano são os alísios de nordeste que mantêm a NBC paralela e próxima à costa da América do Sul (BRUTO et al., 2017; GRODSKY et al., 2014).

Figura 10 - Esquema geral da circulação superficial no Oceano Atlântico Tropical.



Legenda: Corrente Norte Equatorial (NEC), Contracorrente Norte Equatorial (NECC), Corrente Sul Equatorial (SEC), Corrente Norte do Brasil (NBC) e Corrente do Brasil (BC). O ponto vermelho indica a boia PIRATA usada para este trabalho.

Fonte: Lumpkin; Garzoli, 2005. Adaptado pelo autor, 2021

### 3.2 Dados da boia PIRATA

O presente trabalho está inserido no projeto “*Prediction and Research Moored Array in the Tropical Atlantic*” (PIRATA). O projeto consiste em uma rede de observação *in situ* composta por 18 boias fundeadas espalhadas judiciosamente no Atlântico Tropical. As boias estão equipadas com sensores meteorológicos para medição da direção e velocidade do vento a 4 metros de altura, temperatura do ar, umidade relativa, taxa de precipitação e radiação solar de onda curta. Abaixo da superfície estão instalados sensores de temperatura em profundidades de 1, 20, 40, 80, 120, 180, 300 e 500 metros com medidas coletadas a cada 10 minutos, e sensores de salinidade em profundidades de 1, 20, 40 e 120 metros com medições a cada hora. Para este trabalho serão utilizadas as médias diárias dos dados de precipitação, salinidade e temperatura na superfície. Os dados de 8°N 38°W foram considerados em nosso estudo porque: (i) representa o local de boia PIRATA sob forte influência sazonal das águas da pluma do rio Amazonas transportadas para leste pela NECC; e (ii) um sensor CARIOCA (*CARbon Interface Ocean Atmosphere*) foi instalado nesta boia de 2008 a 2013, registrando valores horários *in situ* de  $f\text{CO}_2$  na água do mar (BRUTO et al., 2017). Os valores médios diários de SST e SSS são transmitidos em tempo real pelo *Global Telecommunication System* (GTS) e estão disponíveis

gratuitamente em sites PIRATA (ex.: <http://www.pmel.noaa.gov/pirata>). Medidas *in situ* relacionadas ao CO<sub>2</sub> obtidas em 8°N 38°W foram usadas para alimentar o produto de dados SOCAT.

Os dados de temperatura na superfície do mar (SST) e salinidade na superfície do mar (SSS) usados neste trabalho de 1998 a 2018 são oriundos dos seguintes sensores: termistor modelo 46006 da Yellow Springs Instruments (YSI) para a medição da SST, com resolução de 0,001° C, alcance de 14 a 32°C e acurácia de ±0,03°C (FREITAG et al., 1994), e, para a medição da SSS, célula de condutividade interna do modelo SBE16 (Seacat) da Sea Bird Electronics com resolução de 0,0001 S m<sup>-1</sup>, alcance de 3 a 6 S m<sup>-1</sup> e acurácia de ±0,02 psu (FREITAG et al., 1999). Os dados de taxa de precipitação usados para diferenciar as duas estações na série temporal foram medidos por um sensor de capacitância de R. M. Young, modelo 50203-34, com resolução de 0,2 mm h<sup>-1</sup>, alcance de 0 a 50 mm e acurácia de ± 0,4 mm h<sup>-1</sup> em dados filtrados de 10 minutos (SERRA et al., 2001).

### 3.3 Cálculo dos parâmetros

A região de estudo é marcada por variações na SSS maiores que 30, enquanto as variações de SST são menores de 10°C, com isso, incluir a SST não melhora significativamente os modelos (Tabela 2). Ambos modelos foram validados para salinidades próximas a 0 por BONOU et al. (2016) a fim de serem utilizados até próximo da desembocadura do rio Amazonas.

Tabela 2 - Modelos utilizados neste trabalho.

Modelo	R <sup>2</sup>	Erro no valor previsto	Autor
TA = 58,1 (±0,5) * SSS + 265 (±18)	0,997	11,6 μmol kg <sup>-1</sup>	(LEFÉVRE; DIVERRÉS; GALLOIS, 2010)
DIC = 50,1 (±0,1) *SSS + 198 (±5,07) + 0,9 * (ano – 1989)	0,97	24 μmol kg <sup>-1</sup>	(BONOU et al., 2016)

Legenda: TA corresponde a alcalinidade total em micrograma por quilo, SSS corresponde à salinidade na superfície do mar, DIC corresponde ao carbono inorgânico dissolvido em micrograma por quilo, o R<sup>2</sup> corresponde ao coeficiente de determinação da regressão linear de cada modelo e o erro do valor previsto indica o erro padrão da estimativa. Entre parênteses estão os desvios padrão do coeficiente angular e linear de cada equação.

Fonte: O autor, 2021.

No modelo relacionando DIC com SSS, foi necessário acrescentar o aumento de  $0,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$  por ano desde 1989 devido ao aumento nas concentrações de  $\text{CO}_2$  na atmosfera desde então, como explicado por BONO et al. (2016).

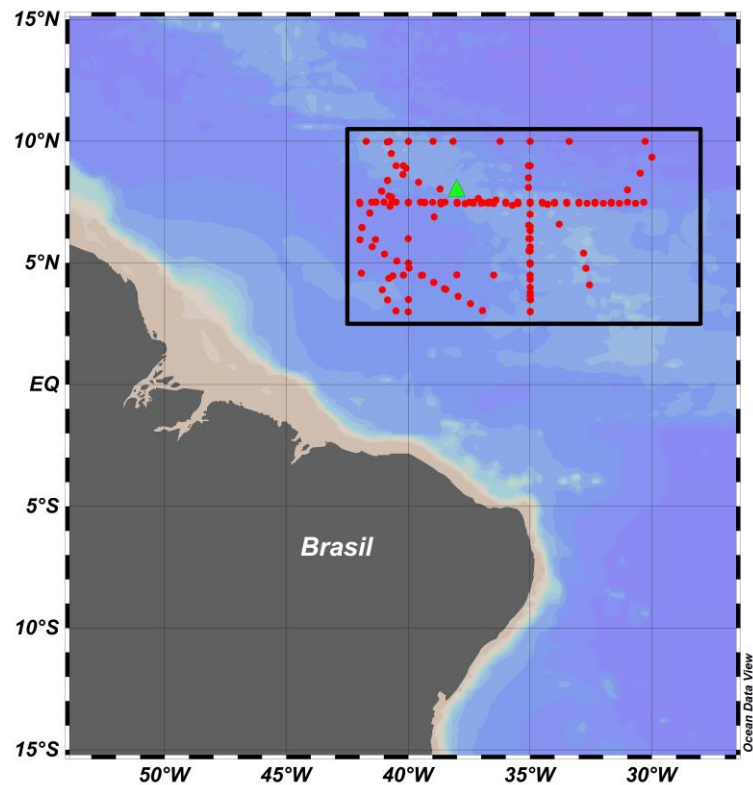
Para a reconstrução dos demais parâmetros utilizou-se o software CO2calc (ROBBINS et al., 2010) com as constantes de dissociação definidas por MILLERO et al. (2006) e constante de dissociação do sulfato de potássio definida por DICKSON (1990), levando ao erro provável total, estimado pela raiz quadrada da soma do quadrado dos erros associados às constantes, de 0,008 no pH e  $7,465 \mu\text{atm}$  na  $f\text{CO}_2$  (MILLERO et al., 2006). A escala de pH utilizada neste trabalho é a escala total (MARION et al., 2011). Todos os dados usados neste trabalho estão no APÊNDICE A.

### 3.4 GLODAP e SOCAT

Dados de TA, DIC e pH oriundos do produto de dados GLODAPv2.2020 (*Global Data Analysis Project*) (OLSEN et al., 2020) foram comparados com os resultados encontrados neste trabalho. O GLODAP é um produto de dados biogeoquímicos coletados da superfície oceânica ao fundo a partir de análises químicas de amostras de água. Dentre as variáveis estão salinidade, oxigênio, nutrientes inorgânicos, DIC, TA e pH. Todos os dados estão sujeitos a controle de qualidade para identificar e corrigir possíveis erros. O GLODAP está disponível publicamente no endereço <https://www.glodap.info/>. A partir desta comparação é possível observar se os valores calculados neste estudo estão próximos aos valores encontrados a partir de análises químicas de amostras discretas de água.

Para este trabalho foram utilizados dados da superfície até 20m de profundidade de TA, DIC e pH entre as latitudes 3 e  $10^\circ\text{N}$  e longitudes 28 e  $42^\circ\text{W}$ , com um total de 116 dados de TA, 105 dados de DIC e 135 dados de pH (Figura 11).

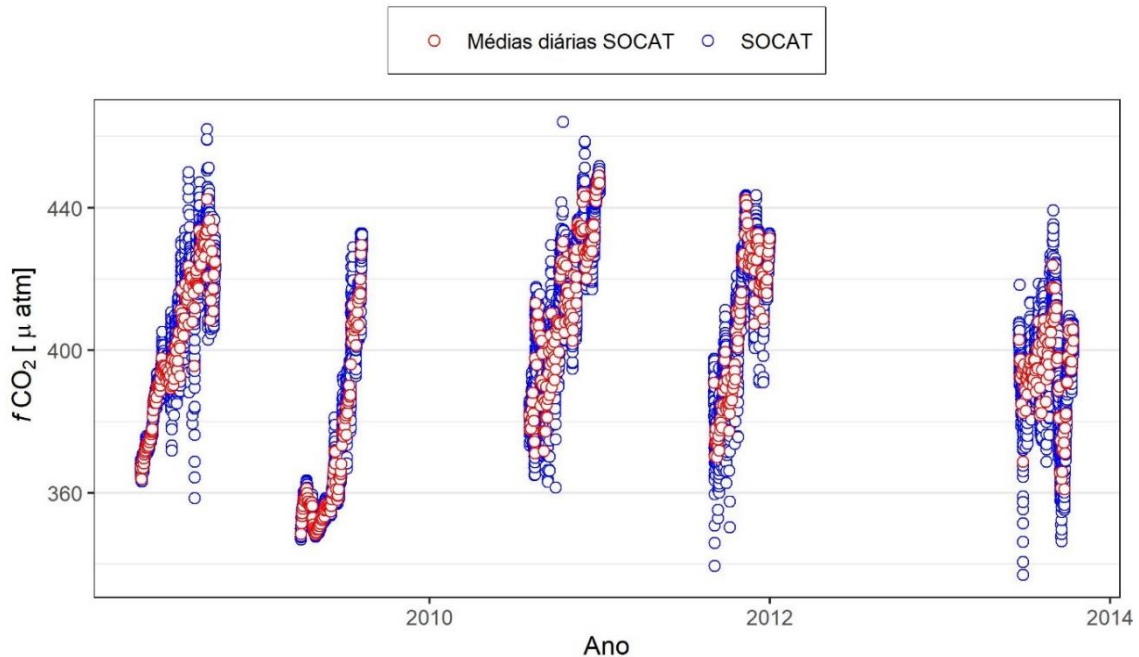
Figura 11 - Mapa indicando a área (retângulo preto) em que os dados de TA, DIC e pH do GLODAP foram usados neste trabalho.



Legenda: O triângulo verde indica a posição da boia PIRATA 8°N 38°W.  
Fonte: O autor, 2021

Para comparar com os dados de  $f\text{CO}_2$  calculados neste estudo, foram utilizadas médias diárias dos dados horários de  $f\text{CO}_2$  oriundos do sensor *CARbon Interface Ocean Atmosphere* (CARIOCA), instalado de 2008 até 2013 na boia utilizada neste trabalho (LEFÈVRE et al., 2008; MERLIVAT; BOUTIN; ANTOINE, 2015). A opção pelo uso das médias diárias dos dados horários de  $f\text{CO}_2$  advém do fato dos dados de SSS e SST usados neste estudo serem médias diárias dos dados horários oriundos da mesma boia, evitando assim que variações de alta frequência na fugacidade, já observadas nesta região (BRUTO et al., 2017) interfiram na comparação (Figura 12). Os dados oriundos deste sensor foram adquiridos no *Surface Oceano CO<sub>2</sub> Atlas* (SOCAT) versão 2020, responsável por sintetizar observações de  $f\text{CO}_2$  na superfície do oceano com controle de qualidade, disponível em <https://www.socat.info/> (BAKKER et al., 2016).

Figura 12 - Dados de  $f\text{CO}_2$  oriundos do sensor CARIOCA na boia PIRATA 8°N 38°W (círculos azuis) e as médias diárias (círculos vermelhos)



Fonte: O autor, 2021

### 3.5 Tratamento estatístico dos dados

Todas as análises estatísticas deste trabalho foram realizadas no software R (R CORE TEAM, 2019).

O primeiro passo dado foi verificar a normalidade dos dados analisados neste trabalho para então decidir qual tratamento estatístico usar. Para isto usou-se o teste de Anderson-Darling por ser mais eficiente em grandes bases de dados (MIOT, 2017). Sua função é testar a hipótese nula ( $H_0$ ) onde os dados apresentam distribuição normal. Com isso, p-valores deste teste menores que 0,05 rejeitam a hipótese nula e, com isso, indicam que os dados apresentam distribuição não-normal com intervalo de confiança de 95%, portanto, faz-se necessário o uso de estatística não-paramétrica, bem como a mediana deve ser usada como medida de tendência central. Caso o p-valor seja maior ou igual a 0,05, os dados apresentam distribuição normal, o uso de estatística paramétrica torna-se preferencial, além da média ser uma melhor medida de tendência central.

Para visualizar a variação ao longo dos anos dos parâmetros utilizados e calculados neste trabalho, utilizou-se a regressão linear, onde a inclinação da reta indica a variação anual do



parâmetro, p-valor menor que 0,05 indica que a regressão é estatisticamente significativa em um intervalo de confiança de 95% e o  $R^2$  é o coeficiente de determinação da regressão.

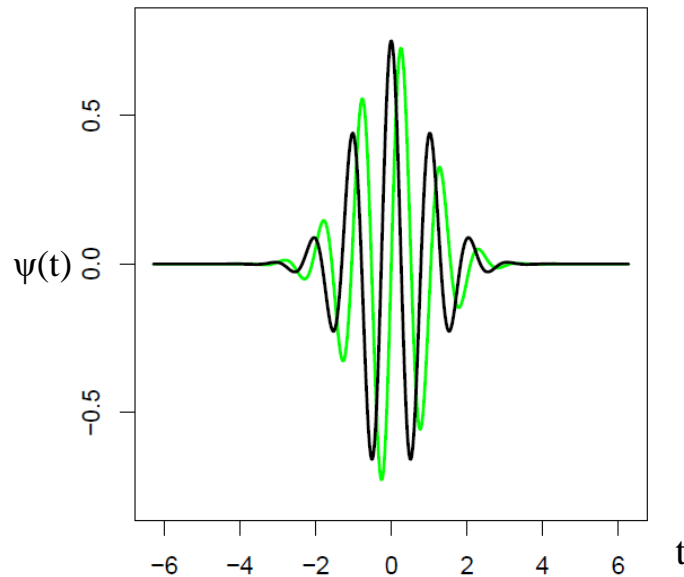
Com a finalidade de comparar os valores calculados de TA, DIC e pH com os dados disponíveis na base de dados GLODAP, bem como os valores calculados de  $f\text{CO}_2$  com os dados do sensor CARIOCA na boia PIRATA, utilizou-se o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney, teste não paramétrico que compara a mediana de duas amostras independentes. Ao testar a hipótese nula de que a medianas das duas populações são iguais, temos dois resultados possíveis: p-valor  $< 0,05$  rejeita a hipótese nula, indicando que as duas medianas são estatisticamente diferentes e, com isso, as duas populações divergem uma da outra; já p-valor  $\geq 0,05$  não rejeita a hipótese nula, indicando que as duas populações apresentam medianas estatisticamente próximas.

### 3.6 Transformada de ondaleta

A transformada de Ondaleta tem como finalidade decompor uma série temporal em um espaço de tempo-frequência, tornando possível determinar tanto os modos de variabilidade dominantes quanto como esses modos variam no tempo.

A transformada de Ondaleta utiliza uma função ondaleta  $\psi(t)$  que depende do tempo  $t$ . Por definição, essa função deve apresentar média nula e estar tanto no domínio do tempo quanto da frequência. Neste trabalho a função ondaleta utilizada é a ondaleta Morlet que consiste em uma onda plana modulada por uma Gaussiana (TORRENCE; COMPO, 1998). A “ondaleta mãe” está descrita na (11) (Figura 13).

Figura 13 - Ondaleta mãe Morlet (eixo vertical) com a parte real em linha preta, e a parte imaginária em linha verde ao longo do tempo (eixo horizontal)



Fonte: ROESCH; SCHMIDBAUER, 2014. Adaptado pelo autor, 2021

$$\psi(t) = \pi^{-\frac{1}{4}} e^{i\omega t} e^{-\frac{t^2}{2}} \quad (11)$$

Onde  $\omega$  é a frequência angular em radianos por unidade de tempo e igual a 6 para satisfazer as condições pré-estabelecidas,  $i$  é a unidade imaginária igual a raiz quadrada de -1, e  $t$  é a variável tempo.

A transformada de uma série temporal ( $x_t$ ) é definida como a convolução de uma série com um grupo de “ondaletas filhas” geradas pela ondaleta mãe ao transladar no tempo por um fator  $\tau$  e mudar a escala por um fator  $s$  (12).

$$Onda(\tau, s) = \sum_t \frac{x_t}{\sqrt{s}} \psi^*\left(\frac{t - \tau}{s}\right) \quad (12)$$

Com  $*$  denotando o conjugado complexo. A posição da ondaleta filha no domínio do tempo é determinada pela mudança do parâmetro de tempo  $\tau$ , enquanto que a escala temporal, ou frequência, desta “ondaleta filha” é dada pelo parâmetro  $s$ .

Para verificar a variabilidade da série, a transformada testa a hipótese nula de “não periodicidade” a partir de simulações. A partir deste teste dois tipos de gráfico foram gerados: escalograma de potência e gráfico de potência média global da ondaleta. O escalograma mostra no eixo horizontal o período da série temporal inserida na transformada, no eixo vertical, os períodos de Fourier (períodos de variabilidade) em potências de 2, e na escala de cores, a

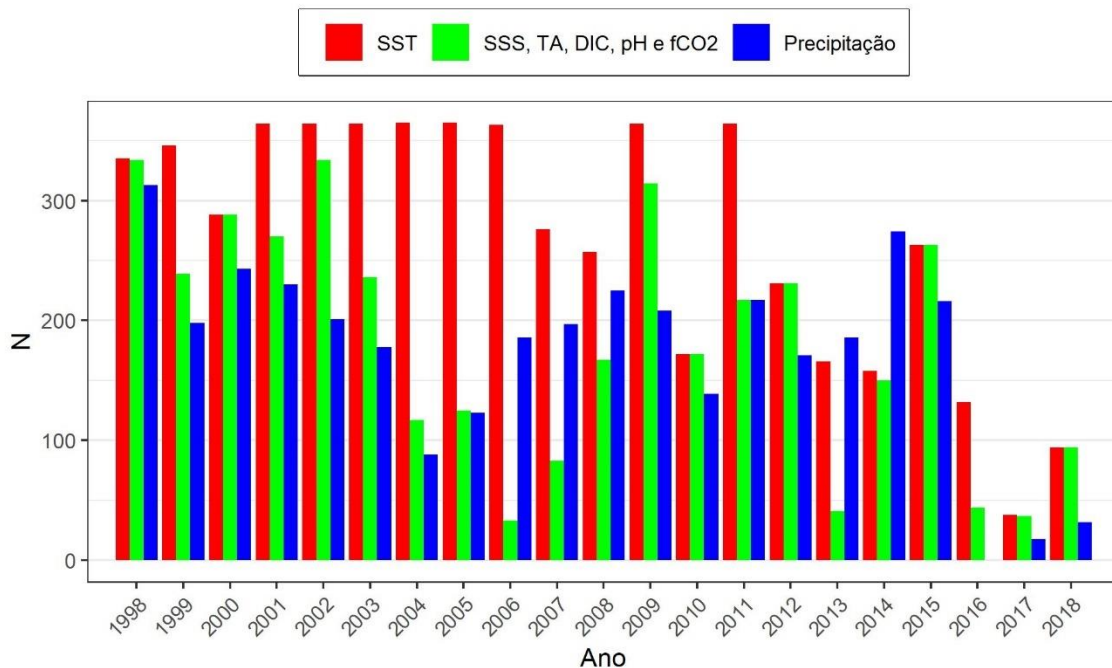
probabilidade de haver periodicidade, com áreas no gráfico com cores quentes (amarelo, laranja e vermelho) mostrando regiões com maiores probabilidades e cores frias (azul e verde) mostrando onde há menor ou nenhuma probabilidade de variabilidade. A linha branca contorna áreas com periodicidade significativa (onde a hipótese nula é rejeitada com nível de significância de 10%) e a linha preta indica a região com máximo de significância. O cone de influência nas bordas superiores do gráfico exclui áreas com efeito de borda. Já o gráfico de potência média global calcula a média da potência para cada período no eixo vertical em todo o tempo analisado, mostrando quais os períodos de variabilidade são mais expressivos durante todo o tempo analisado.

Atualmente, a transformada de ondaleta tem sido bastante utilizada em estudos meteorológicos e oceanográficos (ELSAYED, 2010; MEYERS; BRIEN, 1994; TORRENCE; COMPO, 1998). Neste trabalho utilizou-se a função `WaveletComp` no software R para a geração do espectro de potência (ROESCH; SCHMIDBAUER, 2018). Uma vez que a transformada de ondaleta não aceita séries de dados com dados faltantes, optou-se por preencher as lacunas com o valor médio calculado em todo o período para cada variável, uma vez que esta análise capta a variabilidade dos dados e filtra, assim, a média dos mesmos (IWUEZE et al., 2018). Para a análise optou-se por 25 vezes por oitava, ou seja, cada período de Fourier foi dividido em 25 vezes a fim de obter maior resolução nos gráficos.

## 4 RESULTADOS

Com total de 7592 observações, os dados apresentaram várias lacunas no tempo, com o total de 3789 dados de SSS (49,91% das observações), 5669 dados de SST (74,47% das observações) e 3643 dados de precipitação (47,98% das observações). A falta de dados de SSS e precipitação em relação à SST na boia PIRATA 8°N é especialmente marcante no período de 2003 a 2008 (Figura 14). A partir de 2010, tanto a quantidade de dados de SSS e precipitação, quanto de SST, diminui bastante em função de vandalismo e outros problemas de funcionamento da boia. Uma vez que os modelos empíricos usados neste trabalho utilizam apenas SSS e o ano para calcular TA e DIC, estes parâmetros, além do pH e  $f\text{CO}_2$ , que foram calculados a partir destes, seguem a mesma distribuição ao longo dos anos dos dados de SSS.

Figura 14 - Quantidade de dados para cada ano na série temporal da boia PIRATA 8°N 38°W.



Legenda: Temperatura na superfície do mar (SST) em vermelho, salinidade na superfície do mar (SSS), alcalinidade total (TA), carbono inorgânico dissolvido (DIC), pH e fugacidade do dióxido de carbono ( $f\text{CO}_2$ ) em verde, e taxa de precipitação em azul.

Fonte: O autor, 2021

Após a realização do teste de Anderson-Darling observou-se que todas as variáveis envolvidas neste trabalho (SSS, SST, TA, DIC, pH e  $f\text{CO}_2$ ) apresentaram distribuição não-normal (Tabela 3) (MIOT, 2017), porém com média e mediana próximas uma da outra.

Tabela 3 - p-valor do teste de Anderson-Darling e medidas de tendência central dos dados (média  $\pm$  desvio padrão) e mediana (valores mínimo e máximo) para salinidade, temperatura, alcalinidade total, carbono inorgânico dissolvido, pH e  $f\text{CO}_2$

Variável [unidade]	p-valor	Média $\pm$ Desvio Padrão	Mediana (Min - Max)	n
Salinidade	$<2,2 \cdot 10^{-16}$	$35,42 \pm 0,79$	35,62 (31,17 – 36,44)	3804
Temperatura [°C]	$<2,2 \cdot 10^{-16}$	$27,71 \pm 0,94$	27,68 (24,89 – 30,01)	5669
TA [ $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ]	$<2,2 \cdot 10^{-16}$	$2323,0 \pm 45,5$	2334,6 (2076,2 – 2382,1)	3804
DIC [ $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ]	$<2,2 \cdot 10^{-16}$	$1988,1 \pm 39,6$	1997,7 (1777,8 – 2043,2)	3804
pH	$<2,2 \cdot 10^{-16}$	$8,054 \pm 0,013$	8,053 (8,018 – 8,091)	3804
$f\text{CO}_2$ [ $\mu\text{atm}$ ]	$8,06 \cdot 10^{-12}$	$388,8 \pm 13,6$	389,1 (349,1 – 429,1)	3804

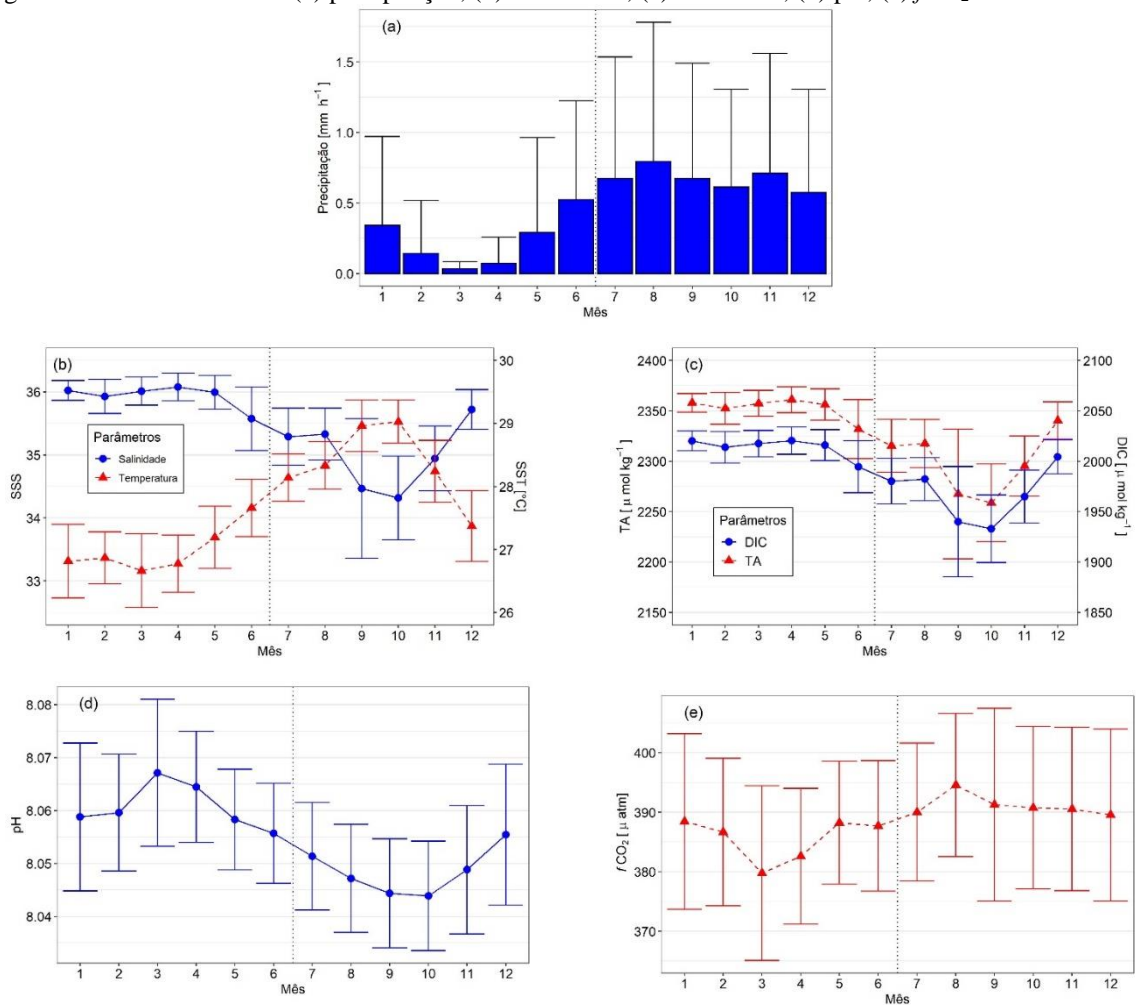
Legenda: p-valores menores que 0,05 indicam distribuição não normal de dados e “N” indica a quantidade de pontos de dados para cada variável.

Fonte: O autor, 2021.

A fim de verificar a variação sazonal dos dados, foram calculadas médias mensais (Figura 15) e, baseado na variação mensal nas taxas de precipitação, observou-se dois períodos característicos: um período de janeiro a junho com baixa precipitação (média de  $0,23 \pm 0,19$  mm h<sup>-1</sup>), chamado aqui de estação seca, e um período de julho a dezembro com maior precipitação (média de  $0,67 \pm 0,08$  mm h<sup>-1</sup>), aqui chamada de estação úmida. Estas duas estações também foram observadas por BRUTO et al. (2017) na mesma localização ao analisar dados de alta frequência de precipitação e vento na boia PIRATA. Os dados de precipitação usados no cálculo das médias mensais podem ser vistos no APÊNDICE B. As médias de SST variaram de maneira similar à taxa de precipitação, com valores mais baixos na estação seca (média de  $27,00 \pm 0,61$ °C) e médias mais baixas na estação úmida (média de  $35,01 \pm 0,8$ ), enquanto as médias de SSS variaram de maneira oposta à precipitação, com médias mais altas na estação seca (média de  $35,93 \pm 0,34$ ) e médias mais baixas durante a estação úmida (média de  $35,01 \pm 0,8$ ). As médias mensais de TA e DIC acompanharam a variação da SSS, com valores mais altos na estação seca, com média de  $2352,9 \pm 19,7$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$  de TA e  $2013,8 \pm 18,6$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$  de DIC, e valores mais baixos na estação úmida, com média de  $2299,3 \pm 46,3$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$  de TA e  $1967,6 \pm 40,0$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$  de DIC. O pH mostrou variação mensal similar à da salinidade, porém com desvio padrão próximo entre as duas estações, com valores maiores na estação seca, média de  $8,060 \pm 0,012$ , e valores menores na estação úmida, com média de  $8,049 \pm 0,012$ . Já a  $f\text{CO}_2$  apresentou variação oposta e também com desvio padrão parecido entre as duas estações,

com menores valores na estação seca, média de  $385,9 \pm 12,9 \mu\text{atm}$ , e maiores valores na estação úmida, com média de  $391,1 \pm 13,8 \mu\text{atm}$ .

Figura 15 - Médias mensais: (a) precipitação, (b) SSS e SST, (c) TA e DIC, (d) pH, (e)  $f\text{CO}_2$ .

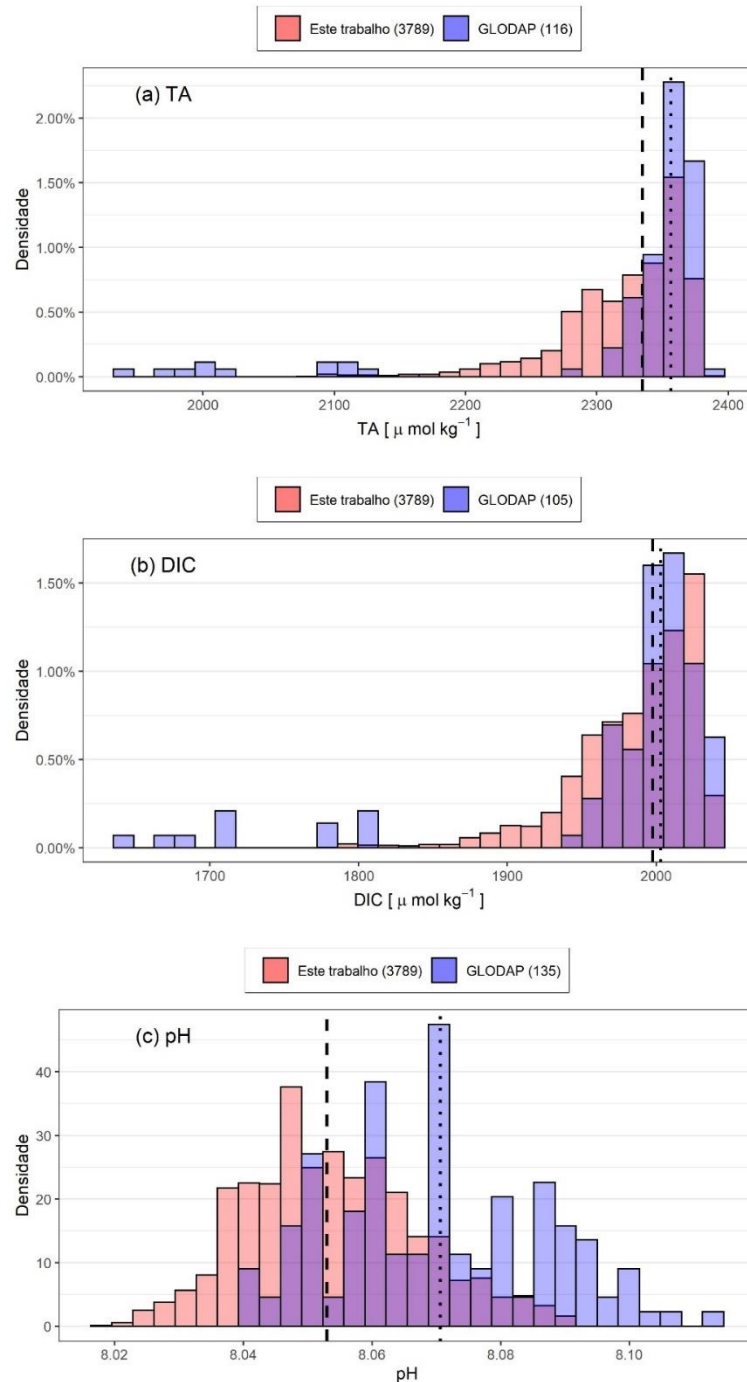


Legenda: As barras em cada ponto indicam o desvio padrão para cada mês.

Fonte: O autor, 2021

Ao usar o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney (Tabela 4) para comparar os dados calculados neste trabalho com os dados disponíveis na base GLODAP, observou-se que TA e pH apresentaram medianas estatisticamente diferentes ( $p\text{-valor} < 0,05$ ), enquanto o DIC apresentou medianas estatisticamente iguais ( $p\text{-valor} > 0,05$ ) (Figura 16).

Figura 16 - Distribuição dos dados de (a) TA, (b) DIC e (c) pH neste trabalho (barras vermelhas) e na base de dados GLODAP (barras azuis) entre as latitudes 3° e 10°N e longitudes 28° e 42°W.

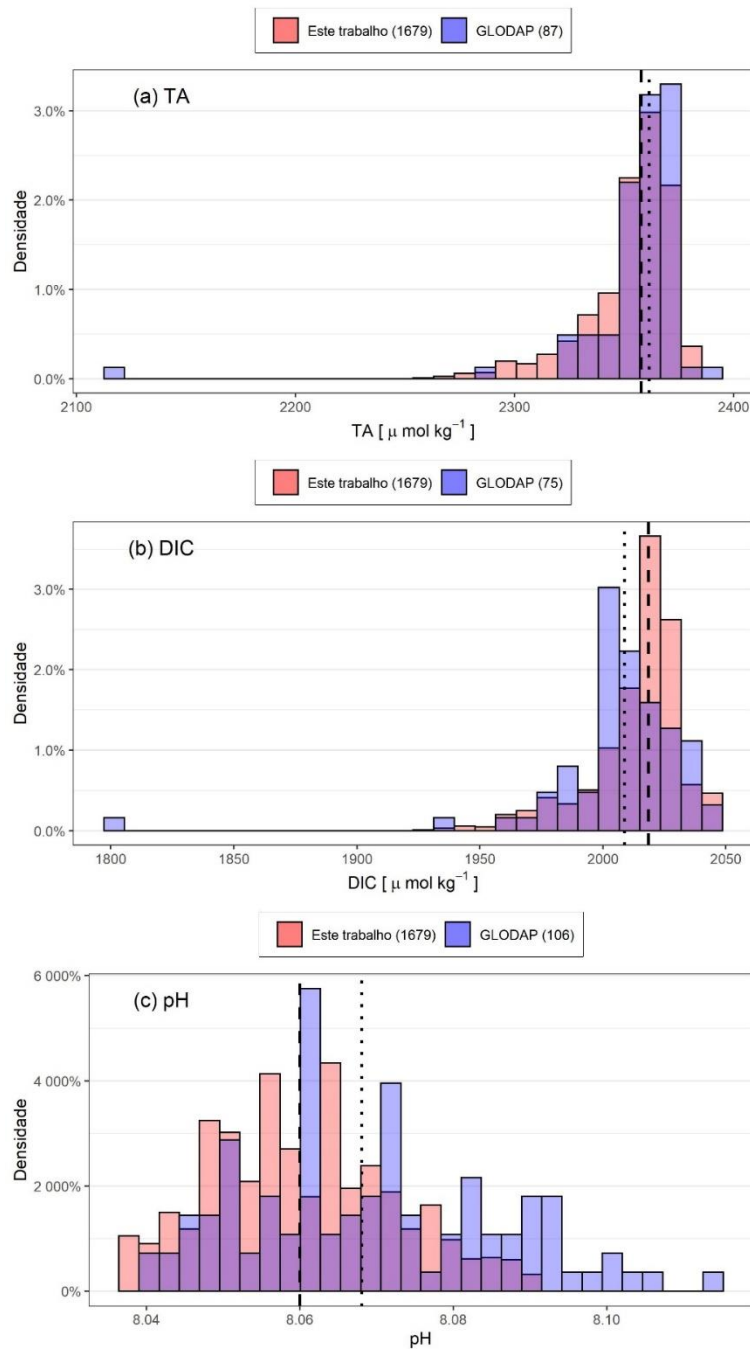


Legenda: Os números entre parênteses na legenda correspondem ao total de dados, a linha tracejada é a mediana dos dados deste trabalho e a linha pontilhada é a mediana do GLODAP

Fonte: O autor, 2021

Ao separar os dados nas duas estações (seca e úmida), foi possível observar que, na estação seca, nenhuma das três variáveis apresentou medianas estatisticamente diferentes ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) (Figura 17).

Figura 17 - Distribuição dos dados de (a) TA, (b) DIC e (c) pH neste trabalho (barras vermelhas) e na base de dados GLODAP (barras azuis) entre as latitudes 3° e 10°N e longitudes 28° e 42°W de janeiro a junho (estação seca).



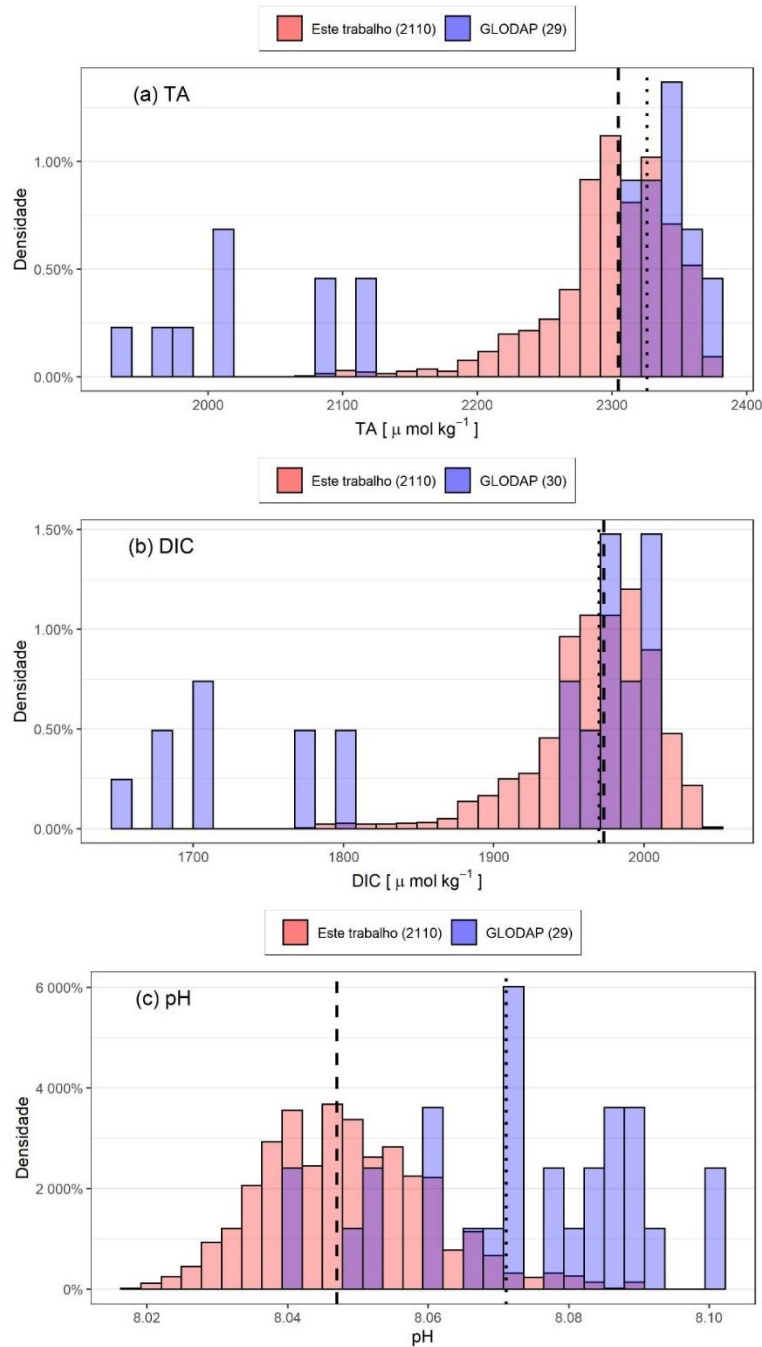
Legenda: Os números entre parênteses na legenda correspondem ao total de dados, a linha tracejada é a mediana dos dados deste trabalho e a linha pontilhada é a mediana do GLODAP

Fonte: O autor, 2021

Por outro lado, durante a estação úmida (Figura 18), a TA e o DIC apresentaram medianas estatisticamente iguais entre os dados usados neste trabalho e o GLODAP ( $p\text{-valor} \geq 0,05$ ), enquanto o pH apresentou  $p\text{-valor}$  menor que 0,05, indicando medianas estatisticamente diferentes.



Figura 18 - Distribuição dos dados de (a) TA, (b) DIC e (c) pH neste trabalho (barras vermelhas) e na base de dados GLODAP (barras azuis) entre as latitudes 3° e 10°N e longitudes 28° e 42°W de julho a dezembro (estação úmida).

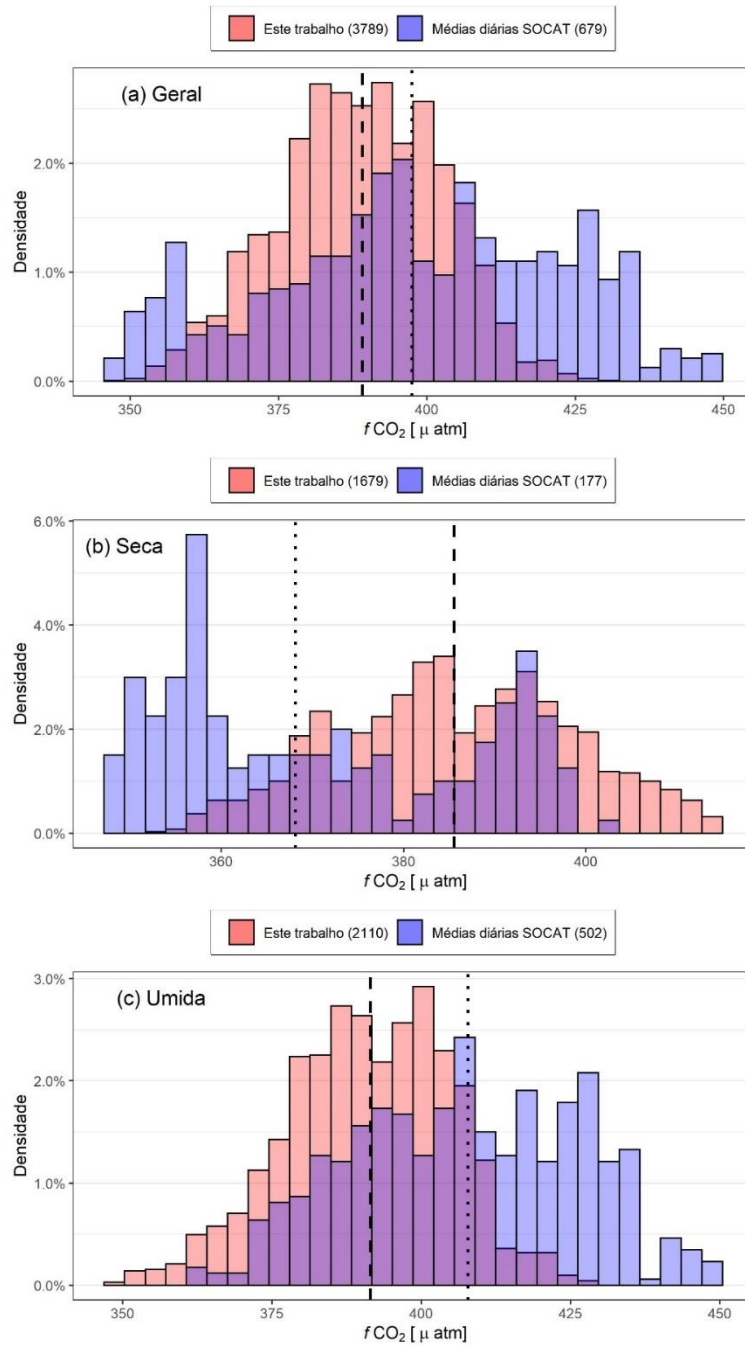


Legenda: Os números entre parênteses na legenda correspondem ao total de dados, a linha tracejada é a mediana dos dados deste trabalho e a linha pontilhada é a mediana do GLODAP.

Fonte: O autor, 2021

A mesma comparação entre medianas foi feita entre os dados de  $f\text{CO}_2$  deste trabalho e as médias diárias dos dados de  $f\text{CO}_2$  do sensor CARIOCA instalado na boia PIRATA. Tanto a comparação de todos os dados, como os dados separados em estação seca e úmida, apresentou medianas estatisticamente diferentes ( $p\text{-valor} < 0,05$ ) (Figura 19).

Figura 19 - Distribuição dos dados de  $f\text{CO}_2$  (a) em todos os meses, (b) de janeiro a junho e (c) de julho a dezembro, neste trabalho (barras vermelhas) e médias diárias da boia PIRATA (barras azuis) em  $8^\circ\text{N}$  e  $38^\circ\text{W}$  disponível na plataforma SOCAT.



Legenda: Os números entre parênteses na legenda correspondem ao total de dados, a linha tracejada é a mediana dos dados deste trabalho e a linha pontilhada é a mediana das médias diárias dos dados de  $f\text{CO}_2$  oriundos da plataforma SOCAT.

Fonte: O autor, 2021

Tabela 4 - p-valor do teste de Wilcoxon-Mann-Whitney para alcalinidade total, carbono inorgânico dissolvido, pH e fugacidade de CO<sub>2</sub> usando todos os dados, dados da estação seca (de janeiro a junho) e dados da estação úmida (de julho a dezembro).

Variáveis	Todos os dados (N/n)	Estação seca (N/n)	Estação úmida (N/n)
TA <sup>a</sup>	2,01 10 <sup>-9</sup> (3789/116)	0,04 (1679/87)	0,68 (2110/29)*
DIC <sup>a</sup>	0,31 (3789/105)*	0,001 (1679/75)	0,08 (2110/30)*
pH <sup>a</sup>	<2,2 10 <sup>-16</sup> (3789/135)	7,64 10 <sup>-8</sup> (1679/106)	1,09 10 <sup>-12</sup> (2110/29)
fCO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	<2,2 10 <sup>-16</sup> (3789/679)	<2,2 10 <sup>-16</sup> (1679/177)	<2,2 10 <sup>-16</sup> (2110/502)

<sup>a</sup> Comparado com dados do GLODAPv2.2020 entre 3° e 10°N e 28° e 42°W (OLSEN et al., 2020)

<sup>b</sup> Comparado com médias diárias do SOCAT versão 2020 na boia PIRATA 8°N 38°W (BAKKER et al., 2016)

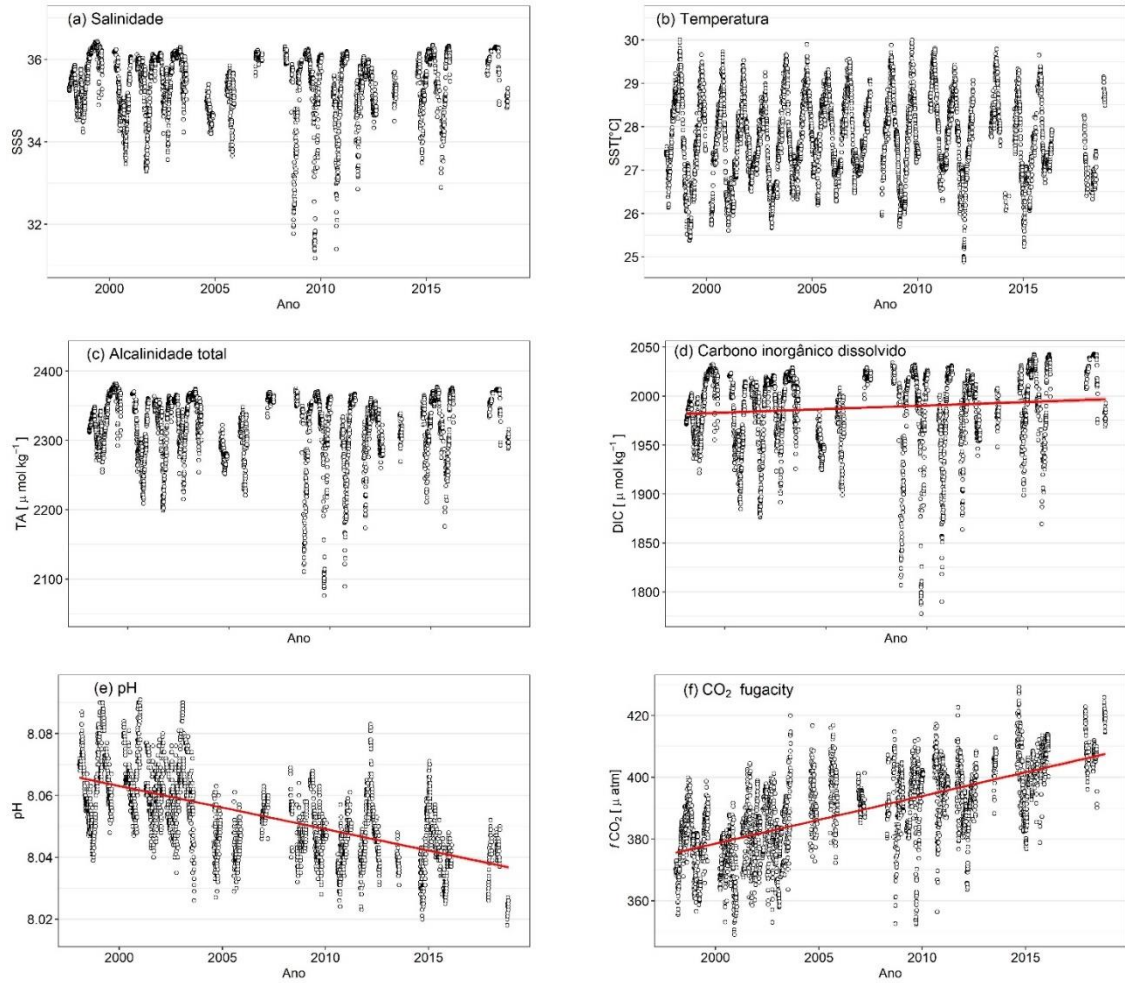
\* representa medianas estatisticamente iguais com intervalo de confiança de 95%.

Legenda: “N” representa a quantidade de dados calculados neste estudo, enquanto “n” representa os dados em GLODAP ou SOCAT.

Fonte: O autor, 2021.

DIC, pH e fCO<sub>2</sub> apresentaram tendência no tempo estatisticamente significativas (Tabela 5). O DIC apresentou aumento de 0,717 μmol kg<sup>-1</sup> por ano, o pH apresentou redução de 0,0014 unidades de pH por ano e a fCO<sub>2</sub> apresentou aumento de 1,539 μatm por ano (Figura 20). Como os dados apresentam grande variação ao longo dos anos, o intervalo de 95% de confiança em volta da linha de tendência no tempo é muito pequeno em relação à distribuição dos dados e não é visível nestes gráficos. Com isso, optou-se por omitir esta feição destes gráficos. Embora neste estudo tenham sido apresentados apenas os resultados de fCO<sub>2</sub> e pH, os valores calculados de xCO<sub>2</sub> também foram calculados, com tendência de 1,601 ± 0,030 ppm por ano, e utilizados quando necessário comparar com valores atmosféricos em ppm (APÊNDICE C).

Figura 20 - Séries temporais de: (a) SSS, (b) SST, (c) TA, (d) DIC, (e) pH e (f)  $f\text{CO}_2$ .



Legenda: A reta vermelha indica a tendência linear dos dados quando ela é estatisticamente significativa.  
Fonte: O autor, 2021

Tabela 5 - Tendência dos dados ao longo do tempo para salinidade, temperatura, alcalinidade total (TA), carbono inorgânico dissolvido (DIC), pH e fugacidade de  $\text{CO}_2$  ( $f\text{CO}_2$ ) na superfície do mar.

Variável [unidade]	p-valor	R <sup>2</sup>	n	Inclinação ± erro [unidade ano <sup>-1</sup> ]
Salinidade	0,093	0,00048	3804	-0,0036 ± 0,0021
Temperatura [°C]	0,095	0,0003	5669	0,004 ± 0,002
TA [μmol kg <sup>-1</sup> ]	0,093	0,00048	3804	-0,209 ± 0,125
DIC [μmol kg <sup>-1</sup> ]	0,01*	0,01132	3804	0,717 ± 0,108
pH	<2,2 10 <sup>-16</sup> *	0,386	3804	-0,0014 ± 0,0001
$f\text{CO}_2$ [μatm]	<2,2 10 <sup>-16</sup> *	0,451	3804	1,539 ± 0,028

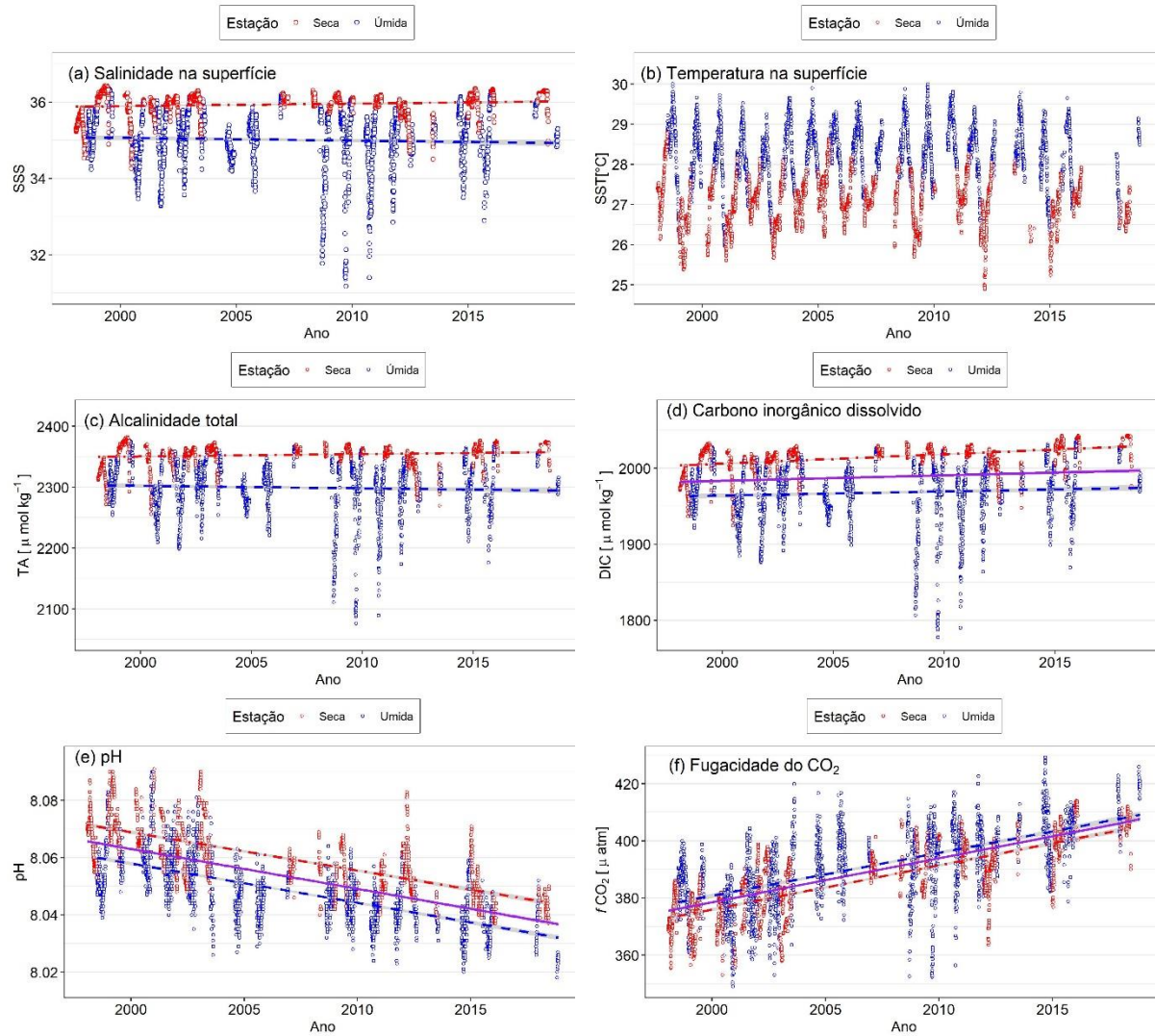
\* representa tendência estatisticamente significativa no tempo com nível de confiança de 95%

Legenda: O p-valor vem da regressão linear, R<sup>2</sup> é o coeficiente de determinação da regressão linear, "N" é a quantidade de dados para a variável, a inclinação é a tendência da variável por ano e erro é o erro padrão em relação à inclinação da reta.

Fonte: O autor, 2021.

Separou-se as séries temporais nas duas estações e verificou-se a tendência destes dados no tempo em cada estação (Figura 21). A estação seca apresentou menos dados de SST (2706) e dos demais parâmetros também (2963) em relação à estação úmida, com 2963 dados de SST e 2110 dados de SSS, TA, DIC, pH e  $f\text{CO}_2$ . Na Tabela 6 é possível observar que tanto na estação seca quanto na úmida todas as variáveis mostraram tendência no tempo estatisticamente significativa com exceção da SST.

Figura 21 - Séries temporais separadas nas duas estações de: (a) SSS, (b) SST, (c) TA, (d) DIC, (e) pH e (f)  $f\text{CO}_2$ .



Legenda: Os pontos vermelhos são dados na estação seca e os pontos azuis são dados na estação úmida. A reta vermelha ponto-tracejada representa a tendência na estação seca, a reta roxa sólida representa a tendência geral e a reta azul tracejada representa a tendência na estação úmida. As retas estão presentes apenas quando a tendência é estatisticamente significativa.

Fonte: O autor, 2021

Tabela 6 - Estatísticas sobre a tendência dos dados separados em estação seca (janeiro a junho) e estação úmida (julho a dezembro) da salinidade, temperatura, alcalinidade total, carbono inorgânico dissolvido, pH e fugacidade do CO<sub>2</sub> na superfície.

Variável [unidade]	Estação (Média ± Desvio Padrão)	p-valor	R <sup>2</sup>	Inclinação ± erro [unidade ano <sup>-1</sup> ]
Salinidade	Seca (35,94 ± 0,34)	8,67 10 <sup>-7</sup> *	0,0137	0,0065 ± 0,0013
	Úmida (35,01 ± 0,8)	0,02*	0,0021	-0,0071 ± 0,0031
Temperatura [°C]	Seca (27,00 ± 0,61)	0,983	<0,001	-0,0001 ± 0,0021
	Úmida (28,35 ± 0,7)	0,910	<0,001	0,0003 ± 0,0024
TA [μmol kg <sup>-1</sup> ]	Seca (2352,88 ± 19,74)	8,67 10 <sup>-7</sup> *	0,0137	0,3775 ± 0,0765
	Úmida (2299,3 ± 46,32)	0,02*	0,0021	-0,4146 ± 0,1775
DIC [μmol kg <sup>-1</sup> ]	Seca (2013,82 ± 18,6)	<2,2 10 <sup>-16</sup> *	0,1705	1,229 ± 0,066
	Úmida (1967,61 ± 40,0)	4,5 10 <sup>-4</sup> *	0,0054	0,5379 ± 0,153
pH	Seca (8,0604 ± 0,0121)	<2,2 10 <sup>-16</sup> *	0,481	-0,0013 ± 0,0001
	Úmida (8,0485 ± 0,0119)	<2,2 10 <sup>-16</sup> *	0,430	-0,0014 ± 0,0001
fCO <sub>2</sub> [μatm]	Seca (385,85 ± 12,86)	<2,2 10 <sup>-16</sup> *	0,566	1,547 ± 0,033
	Úmida (391,13 ± 13,76)	<2,2 10 <sup>-16</sup> *	0,383	1,501 ± 0,041

\* representa tendência estatisticamente significativa no tempo com nível de significância de 95%  
 Legenda: P-valor da regressão linear, R<sup>2</sup> é o coeficiente de determinação da regressão linear, inclinação é a tendência da variável por ano e erro é o erro padrão referente à inclinação da reta.

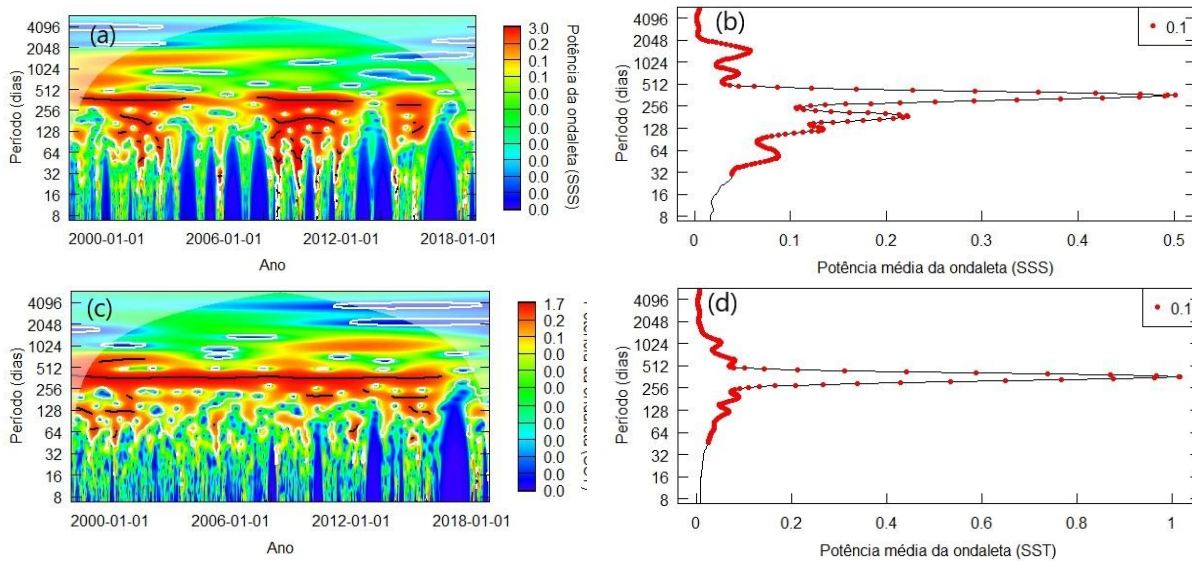
Fonte: O autor, 2021.

De acordo com a análise de ondaleta, a série temporal de SST apresentou um pico bastante expressivo com período de Fourier em torno de 365 dias (1 ano) (Figura 22d), período equivalente à variação sazonal, enquanto que, ao avaliarmos o escalograma de potência (Figura



22c), é possível observar alguns picos de menor período (em torno de 183 dias e 90 dias) bem como um sinal de 1999 até o final de 2003 no período em torno de 600 dias (1,6 anos) com máximo de 2000 a 2002, reaparecendo depois de 2006 até o fim de 2010. Outro sinal se destaca do final de 2008 até o final de 2016 com período de Fourier de cerca de 1024 dias (2,8 anos).

Figura 22 - Análise de ondaleta: (a) escalograma e (b) gráfico global de potência para SSS, e (c) escalograma e (d) gráfico global de potência para SST.

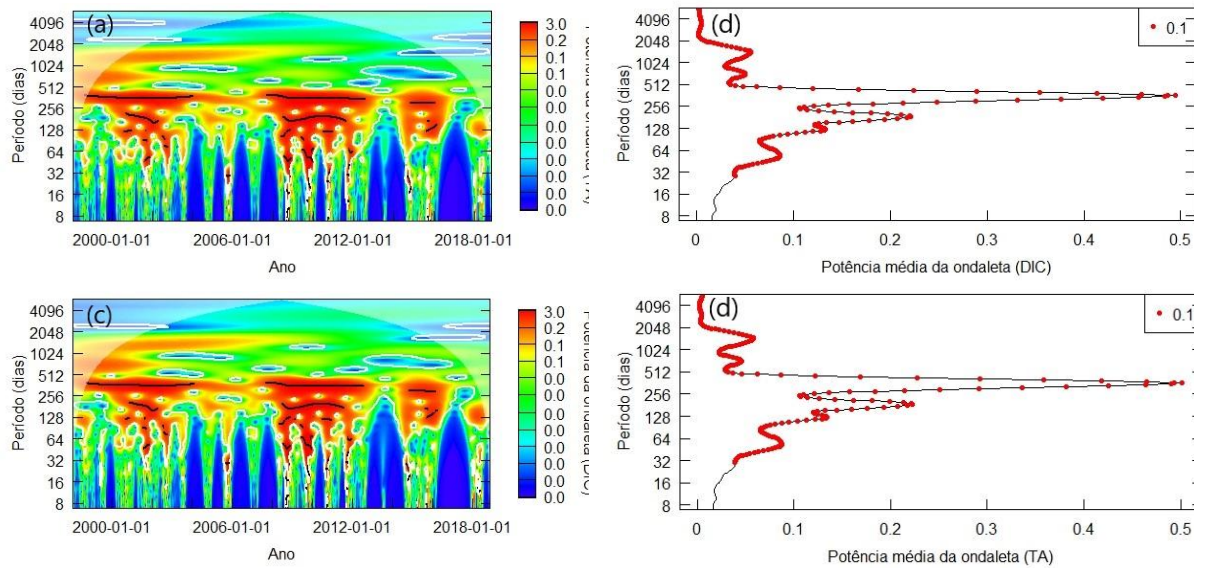


Legenda: O contorno branco no escalograma cerca regiões com nível de significância de 5%, a linha preta indica o máximo de significância. Os pontos vermelhos no gráfico global indicam o valor médio em cada período com nível de significância de 5%.

Fonte: O autor, 2021

As séries de SSS (Figura 22a,b), TA e DIC (Figura 23) apresentaram resultados muito similares na análise de ondaleta. Um pico expressivo no período de 365 dias e picos menores em torno de 183 dias, 128 dias e 64 dias. Por outro lado, se observarmos o escalograma, é possível ver um sinal com período em torno de 512 a 1024 dias (1,4 a 2,8 anos) similar ao presente na série de SST nos primeiros 4 anos da série temporal, bem como outro sinal de 2000 até o fim de 2007 com período entre 1024 e 1700 dias (2,8 e 4,7 anos), períodos associados a eventos de longo período como o ENSO (TRENBERTH, 1997), com eventos nos anos de 1998, 2002, 2003, 2006, 2007, 2009, 2010, 2015 e 2016.

Figura 23 - Análise de ondaleta: (a) escalograma e (b) gráfico global de potência para TA, e (c) escalograma e (d) gráfico global de potência para DIC.



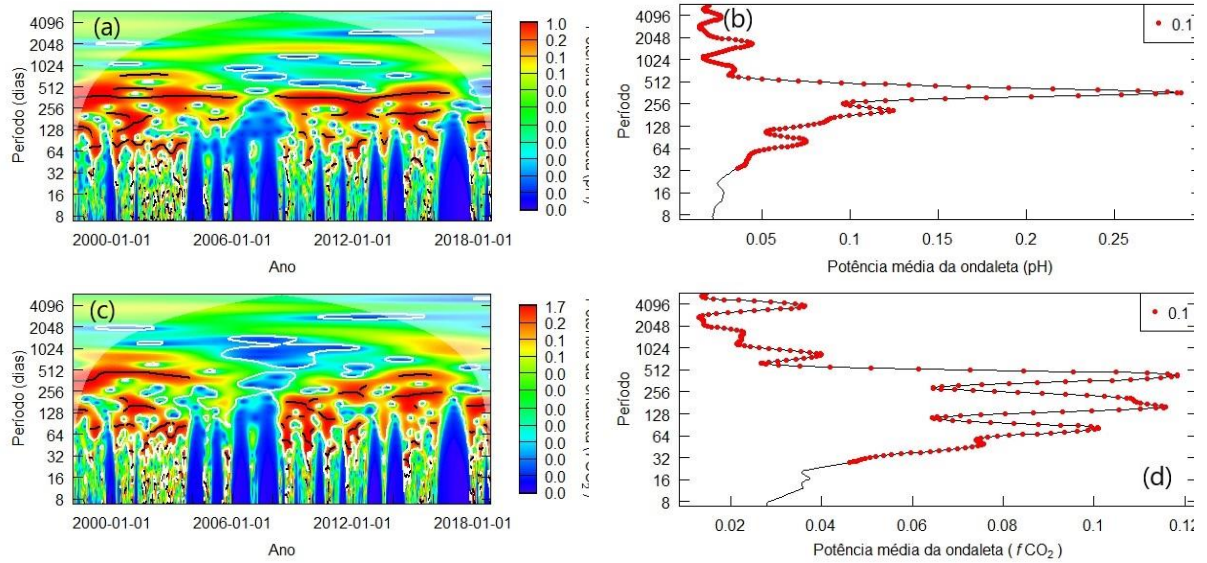
Legenda: O contorno branco no escalograma cerca regiões com nível de significância de 5%, a linha preta indica o máximo de significância. Os pontos vermelhos no gráfico global indicam o valor médio em cada período com nível de significância de 5%.

Fonte: O autor, 2021

A série temporal de pH (Figura 24a,b) apresentou picos na análise de ondaleta similares aos observados na SSS. O diferencial é o pico com cerca de 1448 dias (4 anos) estar presente durante todo período deste trabalho no escalograma de potência ao invés de apenas na primeira metade dos 20 anos como na salinidade. Já a  $f\text{CO}_2$  apresentou os picos com período de 365, 183 e 128 dias com potências médias muito próximas no gráfico de potências médias, o período de 64 dias também aparece, porém com menor potência média (Figura 24d). Ao observarmos períodos de Fourier maiores que 365 dias, dois picos se destacam, um de 700 a 1024 dias e outro em torno de 4096 dias (11 anos) que, se observarmos no escalograma (Figura 24c), podemos ver que o sinal de 700 a 1024 dias, correspondente ao ENSO, vai até o final de 2003 e depois reaparece em 2014, enquanto que o sinal em 4096 dias está presente até 2006, porém dentro do cone de influência e, por isso, está susceptível a efeitos de borda e não será considerado neste trabalho. Também é observável um sinal com período em torno de 1024 dias a partir de 2015.



Figura 24 - Análise de ondaleta: (a) escalograma e (b) gráfico global de potência para pH, e (c) escalograma e (d) gráfico global de potência para  $fCO_2$ .



Legenda: O contorno branco no escalograma cerca regiões com nível de significância de 5%, a linha preta indica o máximo de significância. Os pontos vermelhos no gráfico global indicam o valor médio em cada período com nível de significância de 5%

Fonte: O autor, 2021

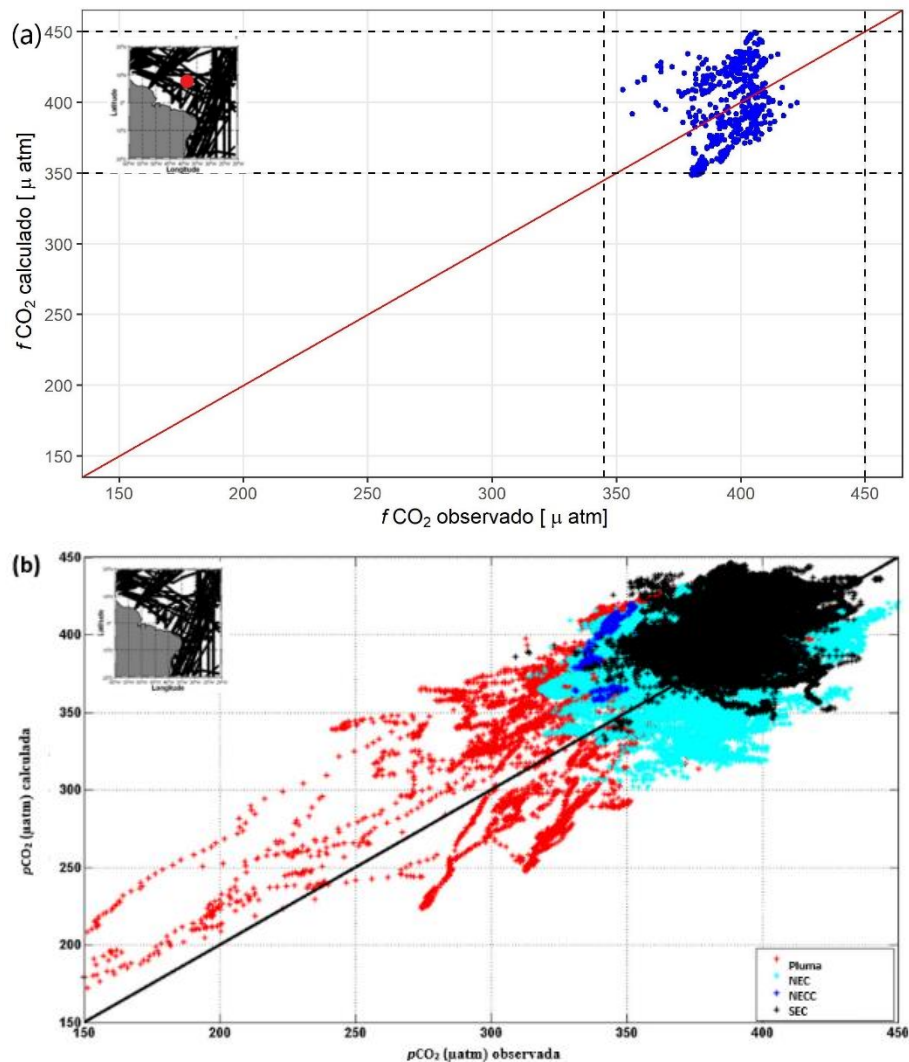
## 5 DISCUSSÕES

### 5.1 Comparando com GLODAP e SOCAT

A diferença entre os dados de TA, DIC e pH calculados neste trabalho e os dados do GLODAP evidencia a escassez de dados nesta região. Uma vez que a área está susceptível a grande variação na salinidade (FFIELD, 2007; GRODSKY et al., 2014) e, por conseguinte, grande variação nos parâmetros do sistema carbonato marinho (BONOU et al., 2016; BRUTO et al., 2017), torna-se difícil captar as variações ao longo do ano com poucos dados coletados na região. Com isso, ressalta-se a importância do uso de modelos empíricos na reconstrução de parâmetros do sistema carbonato marinho, uma vez que estes dados podem ser usados para preencher as lacunas deixadas pela falta de dados em regiões oceânicas nas bases de dados.

Ao comparar os dados calculados de  $f\text{CO}_2$  com as médias diárias dos dados medidos pelo sensor instalado na boia é possível ver que não há uma relação de 1 para 1, porém, ao compararmos com o gráfico feito por BONOU et al. (2016) observa-se que, para os dados da região da NECC (pontos azuis escuros), a distribuição de pontos dos dados deste trabalho (Figura 25a) é semelhante à nuvem de pontos em BONOU et al. (2016). Vale ressaltar que a Figura 25b compara dados calculados com dados medidos de pressão parcial, e não de fugacidade, porém estas duas variáveis apresentam diferença de apenas 1% no valor entre elas, tornando a comparação possível.

Figura 25 - Gráficos comparando medidas calculadas com medidas observadas: (a) dados de  $f\text{CO}_2$  deste trabalho e (b) resultados de  $p\text{CO}_2$  de BONOU et al. (2016).



Legenda: A reta vermelha em (a) e a reta preta em (b) representam a linha de 1:1 entre os dados observados e os dados calculados. O ponto vermelho no mapa em (a) indica a posição da boia PIRATA 8°N 38°W. Em (b), Pluma corresponde à região mais susceptível à influência da pluma do rio Amazonas, NEC é a região da Corrente Norte Equatorial, NECC, a Contracorrente Norte Equatorial e SEC, a Corrente Sul Equatorial.

Fonte: (a) o autor, 2021; (b) BONOU et al., 2016. Adaptado pelo autor, 2021

## 5.2 Comparando com a literatura

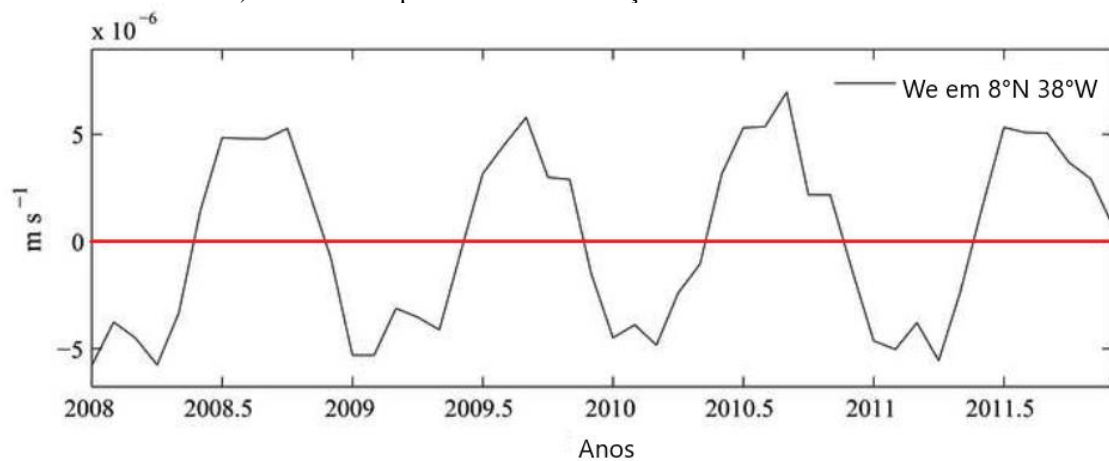
Os valores de SSS, SST e  $f\text{CO}_2$  na estação seca e úmida são similares aos valores encontrados por LEFÈVRE et al. (2014) em março de 2009 e julho de 2010, respectivamente, durante as comissões PIRATA XI e XII, com a SSS média de  $35,89 \pm 0,17$  ( $35,75 \pm 0,6$ ), SST

média de  $26,3 \pm 0,8$  °C ( $28,67 \pm 0,72$  °C) e  $f\text{CO}_2$  média de  $374,3 \pm 13$   $\mu\text{atm}$  ( $381,2 \pm 11,8$   $\mu\text{atm}$ ) em março de 2009 (julho de 2010).

BONOU et al. (2016) encontrou valores similares aos apresentados neste trabalho para SSS, SST, TA e DIC, também com separação em duas épocas do ano, inverno (outubro a março) e verão (abril a setembro). Os valores médios do período de inverno (SSS =  $35,4 \pm 0,7$ , SST =  $27,6 \pm 1,1$  °C, TA =  $2331 \pm 54$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , DIC =  $1978 \pm 45$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) se aproximaram mais dos valores médios encontrados neste trabalho na estação seca, enquanto que os valores de verão (SSS =  $35,2 \pm 0,8$ , SST =  $28,1 \pm 0,8$  °C, TA =  $2328 \pm 48$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , DIC =  $1970 \pm 42$   $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) se aproximaram mais dos valores da estação úmida.

Os valores mais altos de  $f\text{CO}_2$  na estação chuvosa coincidem com o período de ressurgência mais intensa observada por BRUTO et al. (2017) na mesma região de estudo. Os autores calcularam o bombeamento de Ekman a partir de médias mensais de vento com escala espacial de  $0,25^\circ$  e identificaram que a ressurgência é mais intensa na segunda metade do ano, injetando águas ricas de  $\text{CO}_2$  na superfície (Figura 26).

Figura 26 - Bombeamento de Ekman em  $8^\circ\text{N}$   $38^\circ\text{W}$  de 2008 a 2011.  $We$ , em  $10^{-6}$  metros por segundo ( $10^{-6}$   $\text{m s}^{-1}$ ), corresponde ao bombeamento e valores positivos (acima da reta vermelha) indicam transporte vertical em direção à superfície (ressurgência) e valores negativos (abaixo da reta vermelha) indicam transporte vertical em direção ao fundo



Fonte: BRUTO et al., 2017. Adaptado pelo autor, 2021

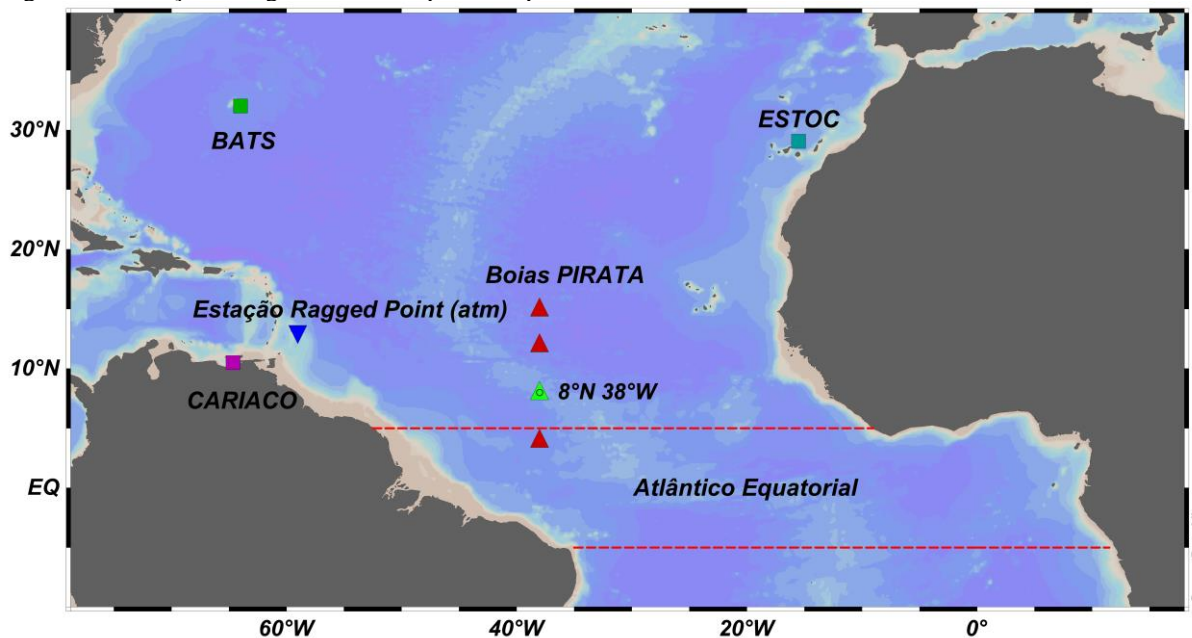
A tendência de dessalinização durante a estação úmida observada neste trabalho pode estar associada à formação de camadas superficiais menos salinas e densas. Aquecimento e mistura vertical menos eficiente devido à estratificação podem levar à formação de mais tempestades severas e furacões de categorias mais altas (FFIELD, 2007; GRODSKY et al., 2012). A ressurgência de águas subsuperficiais gerada pelos ventos de tempestades tropicais

têm papel importante em variações de alta frequência (menos de um dia) na  $f\text{CO}_2$ , afetando assim o fluxo de  $\text{CO}_2$  na região (BRUTO et al., 2017; MAHADEVAN et al., 2011).

### 5.3 Tendência no tempo no Atlântico

Cinco estudos sobre tendências no sistema carbonato no oceano Atlântico foram usadas para comparar os resultados deste trabalho (Figura 27).

Figura 27 - Estações e região utilizadas para comparar com os resultados deste estudo.



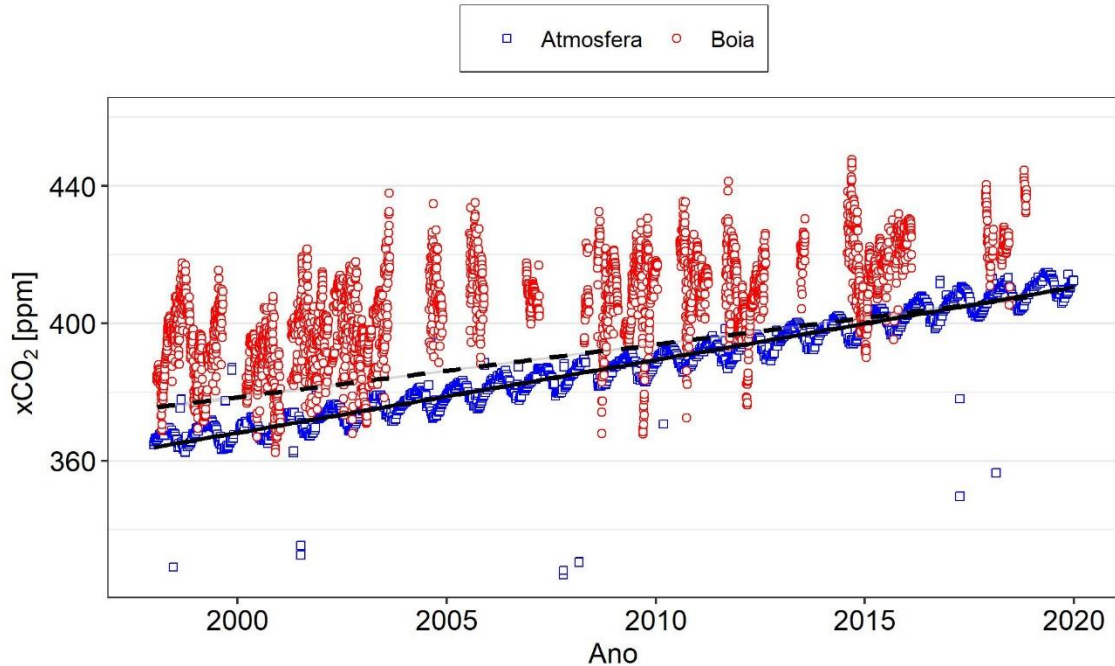
Legenda: O quadrado verde representa *Bermuda Atlantic Time-series Study* (BATS), o quadrado azul representa a *European Station for Time series in the Ocean at the Canary Islands* (ESTOC), o quadrado roxo representa *Carbon Retention In A Colored Ocean* (CARIACO), o triângulo invertido azul representa a estação atmosférica Ragged Point, e os triângulos representam as boias PIRATA, com o triângulo verde representando a boia usada neste estudo. A área limitada pelas linhas tracejadas demarca a área usada por LAUVSET et al. (2015) para calcular as tendências no Atlântico Equatorial.

Fonte: O autor, 2021

Com o intuito de comparar a tendência na superfície com a tendência atmosférica, utilizou-se os dados da estação de Ragged Point, Barbados, 13°N-59°W (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/iadv/>) da NOAA/*Earth System Research Laboratory* (ESRL) *Global Monitoring Division*, por ser o local mais próximo da boia PIRATA 8°N 38°W com medição de  $\text{CO}_2$  atmosférico (Figura 28). Esta estação apresentou tendência de  $1,908 \pm$

0,0095 ppm ano<sup>-1</sup> de 1988 a 2020, indicando que a tendência oceânica na região de estudo é cerca de 16% menor que a atmosférica.

Figura 28 - Dados de fração molar do CO<sub>2</sub> (xCO<sub>2</sub>) na superfície do mar calculados neste estudo (círculos vermelhos) e atmosféricos na estação de Ragged Point, Barbados (quadrados azuis).



Legenda: A reta tracejada indica a tendência linear na superfície do mar calculado neste trabalho, e a reta cheia representa a tendência atmosférica a partir dos dados da estação Ragged Point.

Fonte: O autor, 2021

Um pouco mais ao norte da área de estudo deste trabalho, na bacia de Cariaco, Venezuela, realizou-se a série temporal CARIACO (*CARbon Retention In A Colored Ocean*, 10°30'N- 64°40'W) onde medidas de pH e TA foram feitas de 1995 até 2015. BATES et al. (2014) observaram tendência significativa no pH ( $-0,0025 \pm 0,0004$  ano<sup>-1</sup>) maior que a observada neste trabalho. Por se tratar de uma região mais próxima à costa em relação à boia PIRATA 8°N, outros fatores, como ressurgência costeira, podem acabar afetando o sistema carbonato local em comparação a áreas oceânicas (ASTOR et al., 2005, 2013, 2017; MULLER-KARGER et al., 2001).

Na estação de monitoramento BATS (*Bermuda Atlantic Time-series Study*, 32°N-64°W), em funcionamento desde 1983, onde BATES e JOHNSON (2020) calcularam a tendência no tempo de parâmetros no sistema carbonato marinho até 2020. Os valores de tendência no tempo de DIC ( $1,26 \pm 0,04$  μmol kg<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>), pH ( $-0,0019 \pm 0,0001$  ano<sup>-1</sup>) e *f*CO<sub>2</sub> ( $1,92 \pm 0,08$  μatm ano<sup>-1</sup>) foram maiores em módulo que os encontrados neste trabalho. No entanto, a tendência da SSS durante a estação seca na boia PIRATA foi cerca de 2 vezes a tendência encontrada em

BATS ao longo de todo o ano, embora a tendência de diminuição na salinidade durante a estação úmida esteja na mesma ordem de grandeza. Essa diferença pode ser explicada pelo fato da estação BATS estar no giro subtropical e não ser afetada pela ITCZ, desta forma não apresentando sazonalidade de SSS e SST similar às observadas neste trabalho.

Na outra extremidade (borda leste) do oceano Atlântico, a *European Station for Time series in the Ocean at the Canary Islands* (ESTOC, 29,04°N-15,5°W), mantém uma base de monitoramento semelhante a BATS, onde as medições iniciaram em 1995. SANTANA-CASIANO et al. (2007) observaram tendência de aumento no DIC ( $0,41 \pm 0,12 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ano}^{-1}$ ) menor que a encontrada neste trabalho, tendência de redução no pH ( $-0,0017 \pm 0,0004 \text{ano}^{-1}$ ) e tendência de aumento na  $f\text{CO}_2$  ( $1,55 \pm 0,43 \mu\text{atm ano}^{-1}$ ) próximas às observadas neste estudo. Embora esta estação se encontre na borda leste do oceano Atlântico, região com ressurgência muito marcada e quase permanente, suas tendências anuais estão mais próximas às tendências deste trabalho que as encontradas em BATS que se encontra também na borda oeste.

Quando o bioma do Atlântico Equatorial (entre 5°S e 5°N) é analisado em sua totalidade (LAUVSET et al., 2015), de 1991 a 2011, a tendência de pH ( $-0,0016 \pm 0,0003 \text{ano}^{-1}$ ) e  $f\text{CO}_2$  ( $1,81 \pm 0,32 \mu\text{atm ano}^{-1}$ ) ficam próximas às tendências observadas na boia usada neste trabalho.

A SST não mostrou tendência de aumento ou diminuição significativa ao longo dos 20 anos deste trabalho, diferente de regiões próximas como o Atlântico Tropical central e mar do Sargação, no Atlântico subtropical, que apresentaram aumento de 0,009 e 0,021 °C ano<sup>-1</sup>, respectivamente (BATES; JOHNSON, 2020; DESER; PHILLIPS; ALEXANDER, 2010). A SSS apresentou tendência no tempo apenas após a separação em estações. Embora alguns trabalhos indiquem que há tendência de salinização no oceano Atlântico tropical e subtropical (BATES; JOHNSON, 2020; BOYER, 2005), FRIEDMAN et al. (2017) mostraram também que a área usada neste estudo apresentou tendência na SSS estatisticamente não significativa de 1896 a 2013 (118 anos).

Em áreas oceânicas, as tendências no pH e na  $f\text{CO}_2$  são principalmente respostas dos fluxos de DIC na superfície, refletindo o aumento na concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico (LAUVSET et al., 2015). Já no WTA, além do DIC, a salinidade é um importante *driver* na  $f\text{CO}_2$  (DONEY et al., 2009b), uma vez que a pluma do rio Amazonas desempenha papel importante na dissolução de íons e solubilidade do CO<sub>2</sub> na superfície do mar (BONOU et al., 2016). A partir dos resultados deste estudo, é possível observar que o aumento no DIC nesta região teve papel fundamental no aumento na  $f\text{CO}_2$  e à redução no pH. Já pelo lado da salinidade, embora não haja tendência estatisticamente significativa ao longo dos vinte anos, a tendência de salinização durante a estação seca e de dessalinização na estação úmida pode levar a



variações maiores nos valores de pH e  $f\text{CO}_2$  entre as duas estações, podendo tornar a região um sumidouro de  $\text{CO}_2$  mais expressivo durante a estação úmida. Estes resultados apontam para a intensificação do ciclo hidrológico como um possível fator impactando o sistema carbonato no Atlântico Tropical Oeste.

#### 5.4 Sistema carbonato e ENSO

A sazonalidade se destacou como a variabilidade principal em todos os dados, característica também observada na literatura para a borda oeste do Atlântico Tropical tanto a partir de dados de cruzeiros de pesquisa (ARAUJO et al., 2019; BONOU et al., 2016) como a partir de dados de boia fundeada (BRUTO et al., 2017). Os picos com período de Fourier de 183, 128 e 64 dias correspondem a harmônicos do pico sazonal comuns neste tipo de análise e não apresentam significado específico. Quanto aos períodos maiores que 365 dias, é importante notar que eles sempre estão entre 1,4 e 4,7 anos, períodos relacionados ao fenômeno El Niño Oscilação Sul (ENSO) (JANICKE et al., 2009; TORRENCE; COMPO, 1998). Estes sinais ocorreram em dois períodos relacionados a dois El Niños cujos impactos foram significativos na bacia do rio Amazonas: um de 2000 a 2007, e outro de 2008 a 2016. O sinal observado em todas as variáveis de 2000 até 2007 com estes períodos de Fourier coincide com o El Niño de 2002 a 2003, que propiciou, em 2005, uma seca anormal na bacia do rio Amazonas, reduzindo sua vazão, aumentando a frequência de queimadas e diminuindo o tamanho da pluma do Amazonas (ZENG et al., 2008), impactando a SSS e SST na região da boia e, por consequência, afetando tanto a concentração de íons na água, representados por TA, DIC e pH, quanto a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na água, afetando assim tanto o DIC quanto a  $f\text{CO}_2$ . Já o sinal observado principalmente na SST, porém, em menor evidência, na  $f\text{CO}_2$  e no pH, começando em torno de 2006 até 2016 envolveu dois El Niño cujos impactos foram observados na região do Atlântico Tropical e na bacia do rio Amazonas (ENFIELD; MAYER, 1997; GIANNINI et al., 2001; SARAVANAN; CHANG, 2000). Em 2010 observou-se aumento na liberação de  $\text{CO}_2$  no Atlântico Tropical para a atmosfera após o El Niño de 2009. O aumento na SST gerado pelo enfraquecimento dos ventos alísios, bem como o aumento na SSS gerado pela redução da precipitação devido à migração anômala da ITCZ para norte levou ao aumento em 2010 na  $f\text{CO}_2$  em relação a 2009 e 2011 (LEFÈVRE et al., 2013; TYAQUIÇÃ et al., 2017). Já o El Niño de 2015 e 2016 favoreceu aquecimento e seca recordistas na Amazônia, sendo 2015 o ano mais



quente na Amazônia no último século (JIMÉNEZ-MUÑOZ et al., 2016), afetando assim a SST e o aporte de água doce para a região de estudo e, com isso, alterando a solubilidade do CO<sub>2</sub> bem como todo o sistema carbonato no WTA.

## CONCLUSÃO

Apresentar uma série temporal do sistema carbonato marinho em uma região caracterizada por grande variação na salinidade em relação a outras regiões oceânicas tropicais ilustrou a sazonalidade da TA, DIC, pH e  $f\text{CO}_2$  no WTA que apenas era observada em pequena escala temporal (BRUTO et al., 2017) ou em grande escala espacial com pouca continuidade no tempo (BONOU et al., 2016; KÖRTZINGER, 2003; LEFÉVRE; DIVERRÉS; GALLOIS, 2010). Neste estudo não foi observado tendência significativa da SSS de 1998 a 2018, concordando com a tendência calculada a partir de dados coletados in situ no Atlântico na mesma região de 1896 a 2013 (FRIEDMAN et al., 2017), embora seja possível observar tendência de salinização durante a estação seca cerca de 2 vezes maior que a tendência observada durante a série temporal BATS, no mar do Sargaço, de 1983 a 2020 (BATES; JOHNSON, 2020). Importante ressaltar a dessalinização observada durante a estação úmida, o que, por sua vez, pode acabar por intensificar tempestades tropicais e furacões que passam pela região e se alimentam do calor e umidade oriundos da camada menos densa e com pouca mistura vertical gerada por esta redução na SSS (FFIELD, 2007; GRODSKY et al., 2012). A SST também não apresentou tendência significativa, divergindo de estudos mostrando aumento na SST tanto no Atlântico Tropical Central quanto na série temporal BATS (BATES; JOHNSON, 2020; DESER; PHILLIPS; ALEXANDER, 2010).

A partir da comparação com outros trabalhos analisando a tendência de parâmetros no sistema carbonato marinho em áreas tropicais no Atlântico ou no Atlântico Oeste próximas, observou-se que o aumento no DIC e  $f\text{CO}_2$ , além da redução no pH foram menores quando comparados às tendências observadas em CARIACO e BATS (BATES et al., 2014; BATES; JOHNSON, 2020), ambas estações na borda oeste do oceano Atlântico, embora CARIACO seja uma estação costeira e BATS seja uma estação no subtropical. Por outro lado, a estação ESTOC, na borda leste do Atlântico Tropical, apresentou aumento no DIC menor, redução no pH maior e aumento na  $f\text{CO}_2$  parecido ao encontrado neste estudo. Por último, ao avaliar a variação de pH e fugacidade do  $\text{CO}_2$  no bioma Atlântico Equatorial ( $5^\circ\text{S}$  a  $5^\circ\text{N}$ ) de 1911 a 2011, observou-se que a redução no pH e aumento na  $f\text{CO}_2$  foram próximas às tendências observadas neste trabalho (LAUVSET et al., 2015).

Quanto à variabilidade, verificou-se que a sazonalidade foi o modo de variabilidade mais expressivo em todas as grandezas analisadas, no entanto, também se observou variação com período entre 1,4 e 4,7 anos, indicando possível relação com o fenômeno El Niño,

responsável por anomalias positivas na SST, bem como aumento na SSS do Atlântico Tropical em resposta à seca na bacia do Amazonas e também aumento na  $f\text{CO}_2$  relacionado ao fenômeno na região (ENFIELD; MAYER, 1997; JIMÉNEZ-MUÑOZ et al., 2016; LEFÈVRE et al., 2013; TYAQUIÇÃ et al., 2017; ZENG et al., 2008). No entanto, observou-se que a transformada de ondaleta talvez não seja o melhor método para observar modos de variabilidade não periódicos como o ENSO. Com isso, estudos futuros analisando modos de variabilidade na região são necessários com o fim de elucidar quais modos de variabilidade afetam o sistema carbonato na região e o quanto afetam.

Em conclusão, o uso de modelos empíricos a fim de preencher a lacuna científica quanto ao sistema carbonato marinho no Atlântico Tropical Oeste tem grande utilidade em uma região com escassez de dados tão marcante. O projeto PIRATA mostrou-se de grande importância para o entendimento da dinâmica do  $\text{CO}_2$  no WTA ao disponibilizar dados online de uma boia fundeada em região de difícil acesso para coletas.

## REFERÊNCIAS

- ALLEN, M. R. et al. Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne. **Nature**, v. 458, n. 7242, p. 1163–1166, abr. 2009.
- ANDERSSON, A. J.; MACKENZIE, F. T. Shallow-water oceans : a source or sink of atmospheric CO<sub>2</sub>? v. 7613, n. May, 2014.
- ARAUJO, M. et al. A Synoptic Assessment of the Amazon River-Ocean Continuum during Boreal Autumn: From Physics to Plankton Communities and Carbon Flux. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, n. JUL, p. 1–18, 31 jul. 2017.
- ARAUJO, M. et al. On the variability in the CO<sub>2</sub> system and water productivity in the western tropical Atlantic off North and Northeast Brazil. **Journal of Marine Systems**, v. 189, n. October 2018, p. 62–77, 2019.
- ASTOR, Y. M. et al. fCO<sub>2</sub> variability at the CARIACO tropical coastal upwelling time series station. **Marine Chemistry**, v. 97, n. 3–4, p. 245–261, dez. 2005.
- ASTOR, Y. M. et al. Interannual variability in sea surface temperature and fCO<sub>2</sub> changes in the Cariaco Basin. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 93, p. 33–43, set. 2013.
- ASTOR, Y. M. et al. Distribution and variability of the dissolved inorganic carbon system in the Cariaco Basin, Venezuela. **Marine Chemistry**, v. 195, n. August, p. 15–26, out. 2017.
- BAKER, H. S. et al. Higher CO<sub>2</sub> concentrations increase extreme event risk in a 1.5 °C world. **Nature Climate Change**, v. 8, n. 7, p. 604–608, 2018.
- BAKKER, D. C. E. et al. A multi-decade record of high-quality fCO<sub>2</sub> data in version 3 of the Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas (SOCAT). **Earth System Science Data**, v. 8, n. 2, p. 383–413, 15 set. 2016.
- BAKKER, D. C. E.; DE BAAR, H. J. W.; DE JONG, E. The dependence on temperature and salinity of dissolved inorganic carbon in East Atlantic surface waters. **Marine Chemistry**, v. 65, n. 3–4, p. 263–280, 1999.
- BATES, N. R. et al. A time-series view of changing surface ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> and ocean acidification. **Oceanography**, v. 27, n. 1, p. 126–141, 2014.
- BATES, N. R.; JOHNSON, R. J. Acceleration of ocean warming, salinification, deoxygenation and acidification in the surface subtropical North Atlantic Ocean. **Communications Earth & Environment**, v. 1, n. 1, p. 33, 16 dez. 2020.
- BEDNARŠEK, N. et al. Systematic Review and Meta-Analysis Toward Synthesis of Thresholds of Ocean Acidification Impacts on Calcifying Pteropods and Interactions With Warming. **Frontiers in Marine Science**, v. 6, n. APR, p. 1–16, 9 maio 2019.

BONOU, F. K. et al. Distribution of CO<sub>2</sub> parameters in the Western Tropical Atlantic Ocean. **Dynamics of Atmospheres and Oceans**, v. 73, p. 47–60, 2016.

BOURLÈS, B. et al. PIRATA: A Sustained Observing System for Tropical Atlantic Climate Research and Forecasting. **Earth and Space Science**, v. 6, n. 4, p. 577–616, 10 abr. 2019.

BOYER, T. P. Linear trends in salinity for the World Ocean, 1955–1998. **Geophysical Research Letters**, v. 32, n. 1, p. L01604, 2005.

BRUTO, L. et al. Variability of CO<sub>2</sub> fugacity at the western edge of the tropical Atlantic Ocean from the 8°N to 38°W PIRATA buoy. **Dynamics of Atmospheres and Oceans**, v. 78, p. 1–13, jun. 2017.

BUAPET, P.; GULLSTRÖM, M.; BJÖRK, M. Photosynthetic activity of seagrasses and macroalgae in temperate shallow waters can alter seawater pH and total inorganic carbon content at the scale of a coastal embayment. **Marine and Freshwater Research**, v. 64, n. 11, p. 1040–1048, 2013.

CAI, W. et al. Climate impacts of the El Niño–Southern Oscillation on South America. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 1, n. 4, p. 215–231, 10 abr. 2020.

CARVALHO-BORGES, M. DE et al. Seawater acidification and anthropogenic carbon distribution on the continental shelf and slope of the western South Atlantic Ocean. **Journal of Marine Systems**, v. 187, n. June, p. 62–81, 2018.

COTOVICZ, 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.

DE CARVALHO, M. Â. V.; OYAMA, M. D. Variabilidade da largura e intensidade da Zona de Convergência Intertropical atlântica: Aspectos observacionais. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 28, n. 3, p. 305–316, set. 2013.

DESER, C.; PHILLIPS, A. S.; ALEXANDER, M. A. Twentieth century tropical sea surface temperature trends revisited. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 10, p. n/a-n/a, maio 2010.

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. Standard potential of the reaction:  $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$ , and the standard acidity constant of the ion  $\text{HSO}_4^-$  in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 22, n. 2, p. 113–127, 1990.

DICKSON, A. G.; SABINE, C. L.; CHRISTIAN, J. R. **Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> measurements. PICES Special Publication**. [s.l.: s.n.]. v. 3

DIDDEN, N.; SCHOTT, F. Eddies in the North Brazil Current retroflection region observed by Geosat altimetry. **Journal of Geophysical Research**, v. 98, n. C11, 1993.

DONEY, S. C. et al. Impact of anthropogenic atmospheric nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 104, n. 37, p. 14580–14585, 2007.

DONEY, S. C. et al. Ocean Acidification: The Other CO<sub>2</sub> Problem. **Journal of Marine Science and Technology**, v. 16, n. 3, p. 169–192, 1 jan. 2009a.

DONEY, S. C. et al. Mechanisms governing interannual variability in upper-ocean inorganic carbon system and air–sea CO<sub>2</sub> fluxes: Physical climate and atmospheric dust. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 56, n. 8–10, p. 640–655, abr. 2009b.

ELSAYED, M. An Overview of Wavelet Analysis and Its Application to Ocean Wind Waves. **Journal of Coastal Research**, v. 263, n. 263, p. 535–540, maio 2010.

EMERSON, S.; HEDGES, J. **Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle**. [s.l.: s.n.].

ENFIELD, D. B.; MAYER, D. A. Tropical atlantic sea surface temperature variability and its relation to El Niño-Southern Oscillation. **Journal of Geophysical Research C: Oceans**, v. 102, n. 1, p. 929–945, 1997.

FASSBENDER, A. J. et al. Estimating Total Alkalinity in the Washington State Coastal Zone: Complexities and Surprising Utility for Ocean Acidification Research. **Estuaries and Coasts**, v. 40, n. 2, p. 404–418, 2017.

FFIELD, A. Amazon and Orinoco River Plumes and NBC Rings: Bystanders or Participants in Hurricane Events? **Journal of Climate**, v. 20, n. 2, p. 316–333, 15 jan. 2007.

FINE, R. A.; WILLEY, D. A.; MILLERO, F. J. Global variability and changes in ocean total alkalinity from Aquarius satellite data. **Geophysical Research Letters**, v. 44, n. 1, p. 261–267, 2017.

FONSECA, C. A. et al. Investigation of the North Brazil Current retroflexion and North Equatorial Countercurrent variability. **Geophysical Research Letters**, v. 31, n. 21, p. n/a-n/a, nov. 2004.

FOURNIER, S. et al. Comparison of spaceborne measurements of sea surface salinity and colored detrital matter in the Amazon plume. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 120, n. 5, p. 3177–3192, maio 2015.

FREITAG, H. P. et al. Calibration Procedures and Instrumental Accuracy Estimates of TAO Temperature, Relative Humidity and Radiation Measurements. n. December, 1994.

FREITAG, H. P. et al. COARE Seacat data: Calibrations and quality control procedures. **NOAA Technical Memorandum**, v. ERL PMEL-1, n. March, p. 1–93, 1999.

FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global Carbon Budget 2020. **Earth System Science Data**, v. 12, n. 4, p. 3269–3340, 11 dez. 2020.

FRIEDMAN, A. R. et al. A new record of Atlantic sea surface salinity from 1896 to 2013 reveals the signatures of climate variability and long-term trends. **Geophysical Research Letters**, v. 44, n. 4, p. 1866–1876, 2017.

GARZOLI, S. L.; KATZ, E. J. The Forced Annual Reversal of the Atlantic North Equatorial Countercurrent. **Journal of Physical Oceanography**, v. 13, n. 11, p. 2082–2090, nov. 1983.

GIANNINI, A. et al. The ENSO Teleconnection to the Tropical Atlantic Ocean: Contributions of the Remote and Local SSTs to Rainfall Variability in the Tropical Americas\*. **Journal of Climate**, v. 14, n. 24, p. 4530–4544, dez. 2001.

GOODWIN, P.; LENTON, T. M. Quantifying the feedback between ocean heating and CO<sub>2</sub> solubility as an equivalent carbon emission. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 15, p. n/a-n/a, 16 ago. 2009.

GRATIOT, N.; ANTHONY, E. J. Role of flocculation and settling processes in development of the mangrove-colonized, Amazon-influenced mud-bank coast of South America. **Marine Geology**, v. 373, p. 1–10, 2016.

GRODSKY, S. A. et al. Haline hurricane wake in the Amazon/Orinoco plume: AQUARIUS/SACD and SMOS observations. **Geophysical Research Letters**, v. 39, n. 20, p. 2012GL053335, 28 out. 2012.

GRODSKY, S. A. et al. Year-to-year salinity changes in the Amazon plume: Contrasting 2011 and 2012 Aquarius/SACD and SMOS satellite data. **Remote Sensing of Environment**, v. 140, p. 14–22, jan. 2014.

GUINOTTE, J. M.; FABRY, V. J. Ocean Acidification and Its Potential Effects on Marine Ecosystems. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1134, n. 1, p. 320–342, jun. 2008.

IWUEZE, I. S. et al. Comparison of Methods of Estimating Missing Values in Time Series. **Open Journal of Statistics**, v. 08, n. 02, p. 390–399, 2018.

JANICKE, H. et al. Visual Exploration of Climate Variability Changes Using Wavelet Analysis. **IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics**, v. 15, n. 6, p. 1375–1382, nov. 2009.

JIMÉNEZ-MUÑOZ, J. C. et al. Record-breaking warming and extreme drought in the Amazon rainforest during the course of El Niño 2015–2016. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 33130, 8 dez. 2016.

KEELING, RALPH F.; KEELING, C. D. Atmospheric Monthly In Situ CO<sub>2</sub> Data - Mauna Loa Observatory, Hawaii. In Scripps CO<sub>2</sub> Program Data. **UC San Diego Library Digital Collections.**, 2017.

KÖRTZINGER, A. A significant CO<sub>2</sub> sink in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon River plume. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 24, p. 2–5, 2003.

KROEKER, K. J. et al. **Meta-analysis reveals negative yet variable effects of ocean**

**acidification on marine organisms** *Ecology Letters* John Wiley & Sons, Ltd, , 1 nov. 2010. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1461-0248.2010.01518.x>>. Acesso em: 19 nov. 2020

LAUVSET, S. K. et al. Trends and drivers in global surface ocean pH over the past 3 decades. *Biogeosciences*, v. 12, n. 5, p. 1285–1298, 2015.

LEE, K. et al. Global relationships of total inorganic carbon with temperature and nitrate in surface seawater. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 14, n. 3, p. 979–994, 1 set. 2000.

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.

LEFÈVRE, N. et al. Variability of fCO<sub>2</sub> in the Eastern Tropical Atlantic from a moored buoy. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 113, n. 1, p. 1–12, 2008.

LEFÈVRE, N. et al. Increased CO<sub>2</sub> outgassing in February-May 2010 in the tropical Atlantic following the 2009 Pacific El Niño. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 118, n. 4, p. 1645–1657, 2013.

LEFÈVRE, N. et al. Impact of physical processes on the seasonal distribution of the fugacity of CO<sub>2</sub> in the western tropical Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 119, n. 2, p. 646–663, fev. 2014.

LEFÈVRE, N. et al. Net heterotrophy in the Amazon continental shelf changes rapidly to a sink of CO<sub>2</sub> in the outer Amazon plume. *Frontiers in Marine Science*, v. 4, n. SEP, p. 1–16, 2017.

LEFÈVRE, N.; DIVERRÉS, D.; GALLOIS, F. Origin of CO<sub>2</sub> undersaturation in the western tropical Atlantic. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, v. 62, n. 5, p. 595–607, 1 jan. 2010.

LUMPKIN, R.; GARZOLI, S. L. Near-surface circulation in the Tropical Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 52, n. 3, p. 495–518, 2005.

MAHADEVAN, A. et al. Impact of episodic vertical fluxes on sea surface pCO<sub>2</sub>. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 369, n. 1943, p. 2009–2025, 28 maio 2011.

MANGI, S. C. et al. The economic impacts of ocean acidification on shellfish fisheries and aquaculture in the United Kingdom. *Environmental Science and Policy*, v. 86, n. April, p. 95–105, 2018.

MARDANI, A. et al. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions and economic growth: A systematic review of two decades of research from 1995 to 2017. *Science of the Total Environment*, v. 649, p. 31–49, fev. 2019.

MARENGO, J. A.; ESPINOZA, J. C. Extreme seasonal droughts and floods in Amazonia: causes, trends and impacts. *International Journal of Climatology*, v. 36, n. 3, p. 1033–1050, mar. 2016.



- MARION, G. M. et al. PH of seawater. **Marine Chemistry**, v. 126, n. 1–4, p. 89–96, 2011.
- MAYORGA, E. et al. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. **Nature**, v. 436, n. 7050, p. 538–541, 2005.
- MCPHADEN, M. J.; ZEBIAK, S. E.; GLANTZ, M. H. ENSO as an Integrating Concept in Earth Science. **Science**, v. 314, n. 5806, p. 1740–1745, 15 dez. 2006.
- MERLIVAT, L.; BOUTIN, J.; ANTOINE, D. Roles of biological and physical processes in driving seasonal air-sea CO<sub>2</sub> flux in the Southern Ocean: New insights from CARIOCA pCO<sub>2</sub>. **Journal of Marine Systems**, v. 147, p. 9–20, 2015.
- METZL, N. et al. Surface water carbon dioxide in the southwest Indian sector of the Southern Ocean : a highly variable CO<sub>2</sub> source / sink region in summer. **Marine Chemistry**, v. 35, n. 1–4, p. 85–95, 1991.
- MEYERS, S. D.; BRIEN, J. O. Indian Ocean using wavelet analysis. v. 21, n. 9, p. 777–780, 1994.
- MIDDELBURG, J. J.; SOETAERT, K.; HAGENS, M. Ocean Alkalinity, Buffering and Biogeochemical Processes. **Reviews of Geophysics**, v. 58, n. 3, p. 1–43, 29 set. 2020.
- MILLERO, F. J. et al. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. **Marine Chemistry**, v. 100, n. 1–2, p. 80–94, 2006.
- 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.
- MIOT, H. A. Avaliação da normalidade dos dados em estudos clínicos e experimentais. **Jornal Vascular Brasileiro**, v. 16, n. 2, p. 88–91, jun. 2017.
- MITCHELL, T. P.; WALLACE, J. M. **The annual cycle in equatorial convection and sea surface temperature** **Journal of Climate**, 1992.
- MOURA, M. M. et al. Relation of El Niño and La Niña phenomena to precipitation, evapotranspiration and temperature in the Amazon basin. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 1639–1651, fev. 2019.
- MULLER-KARGER, F. et al. Annual cycle of primary production in the Cariaco Basin: Response to upwelling and implications for vertical export. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 106, n. C3, p. 4527–4542, 15 mar. 2001.
- OLSEN, A. et al. GLODAPv2.2020 – the second update of GLODAPv2. **Earth System Science Data Discussions**, n. July, p. 1–41, 2020.
- PHILANDER, S. G. H. El Niño and La Niña. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 42, n. 23, p. 2652–2662, dez. 1985.
- PHILANDER, S. G. H. et al. Why the ITCZ Is Mostly North of the Equator. **Journal of Climate**, v. 9, n. 12, p. 2958–2972, dez. 1996.

PÖRTNER, H. Ecosystem effects of ocean acidification in times of ocean warming: a physiologist's view. **Marine Ecology Progress Series**, v. 373, p. 203–217, 23 dez. 2008.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, 2019.

RICHEY, J. E.; NOBRE, C.; DESER, C. Amazon River discharge and climate variability: 1903 to 1985. **Science**, v. 246, n. 4926, p. 101–103, 1989.

RÍOS, A. F. et al. Decadal acidification in the water masses of the Atlantic Ocean. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 32, p. 9950–9955, 2015.

ROBBINS, L. L. et al. CO2calc: A User Friendly Carbon Calculator foe Windows, Mac OS X and iOS (iPhone). **United States Geological Survey**, v. 1280, p. 1210–1280, 2010.

RODRIGUES, R. R. et al. The Impacts of Inter–El Niño Variability on the Tropical Atlantic and Northeast Brazil Climate. **Journal of Climate**, v. 24, n. 13, p. 3402–3422, 1 jul. 2011.

RODRIGUES, R. R.; MCPHADEN, M. J. Why did the 2011–2012 La Niña cause a severe drought in the Brazilian Northeast? **Geophysical Research Letters**, v. 41, n. 3, p. 1012–1018, 16 fev. 2014.

ROESCH, A.; SCHMIDBAUER, H. WaveletComp : A guided tour through the R-package. n. March, p. 1–38, 2014.

ROESCH, A.; SCHMIDBAUER, H. **WaveletComp: Computational Wavelet Analysis**, 2018. Disponível em: <[http://www.hs-stat.com/projects/WaveletComp/WaveletComp\\_guided\\_tour.pdf](http://www.hs-stat.com/projects/WaveletComp/WaveletComp_guided_tour.pdf)>

ROPELEWSKI, C. F.; HALPERT, M. S. North American Precipitation and Temperature Patterns Associated with the El Niño/Southern Oscillation (ENSO). **Monthly Weather Review**, v. 114, n. 12, p. 2352–2362, dez. 1986.

SANTANA-CASIANO, J. M. et al. The interannual variability of oceanic CO<sub>2</sub> parameters in the northeast Atlantic subtropical gyre at the ESTOC site. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 21, n. 1, p. 1–16, mar. 2007.

SARAVANAN, R.; CHANG, P. Interaction between tropical Atlantic variability and El Niño-Southern Oscillation. **Journal of Climate**, v. 13, n. 13, p. 2177–2194, 2000.

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

SCHUSTER, U. et al. An assessment of the Atlantic and Arctic sea–air CO<sub>2</sub> fluxes, 1990–2009. **Biogeosciences**, v. 10, n. 1, p. 607–627, 29 jan. 2013.

SERRA, Y. L. et al. ATLAS self-siphoning rain gauge error estimates. **Journal of Atmospheric and Oceanic Technology**, v. 18, n. 12, p. 1989–2002, 2001.

SERVAIN, J.; PICAUT, J.; BUSALACCHI, A. J. Interannual and Seasonal Variability of the

Tropical Atlantic ocean depicted by Sixteen years of Sea-Surface Temperature and wind stress. **Elsevier Oceanography Series**, v. 40, n. C, p. 211–237, 1985.

SILVA, A. C. DA et al. Observações hidrológicas e resultados de modelagem no espalhamento sazonal e espacial da pluma de água Amazônica. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 2, p. 361–369, 2009.

SILVA, A. C. DA; ARAUJO, M.; BOURLÈS, B. SEASONAL VARIABILITY OF THE AMAZON RIVER PLUME DURING REVIZEE PROGRAM. **Tropical Oceanography**, v. 38, n. 1, p. 76–87, 2010.

STRAMMA, L. et al. Circulation, variability and near-equatorial meridional flow in the central tropical Atlantic. In: **Elsevier Oceanography Series**. [s.l: s.n.]. v. 68p. 1–22.

STRAMMA, L.; SCHOTT, F. The mean flow field of the tropical Atlantic Ocean. **Atlantic**, v. 46, p. 279–303, 1999.

SUNDA, W. G.; CAI, W. Eutrophication Induced CO<sub>2</sub>-Acidification of Subsurface Coastal Waters: Interactive Effects of Temperature, Salinity, and Atmospheric P CO<sub>2</sub>. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 19, p. 10651–10659, 2 out. 2012.

TAKAHASHI, T. et al. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO<sub>2</sub>, and net sea–air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 56, n. 8–10, p. 554–577, abr. 2009.

TAYLOR, G. T. et al. Ecosystem responses in the southern Caribbean Sea to global climate change. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 47, p. 19315–19320, 20 nov. 2012.

TORRENCE, C.; COMPO, G. P. Practical Guide Wavelet Analysis. **Bams**, v. 79, n. 1, p. 1–18, 1998.

TRENBERTH, K. E. The Definition of El Niño. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 78, n. 12, p. 2771–2777, dez. 1997.

TYAQUIÇÃ, P. et al. Amazon Plume Salinity Response to Ocean Teleconnections. **Frontiers in Marine Science**, v. 4, n. AUG, p. 1–14, 3 ago. 2017.

URBANO, D. F. et al. Equatorial undercurrent and North equatorial countercurrent at 38°W: A new perspective from direct velocity data. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 113, n. 4, p. 1–16, 2008.

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

WILSON, W. D.; JOHNS, W. E.; GARZOLI, S. L. Velocity structure of North Brazil Current rings. **Geophysical Research Letters**, v. 29, n. 8, p. 2–4, 2002.

WINN, C. D. et al. **Rising surface ocean dissolved inorganic carbon at the Hawaii Ocean time-series site**. Marine Chemistry. **Anais...Elsevier B.V.**, fev. 1998Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420397000856>>. Acesso em: 23 nov. 2020

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.

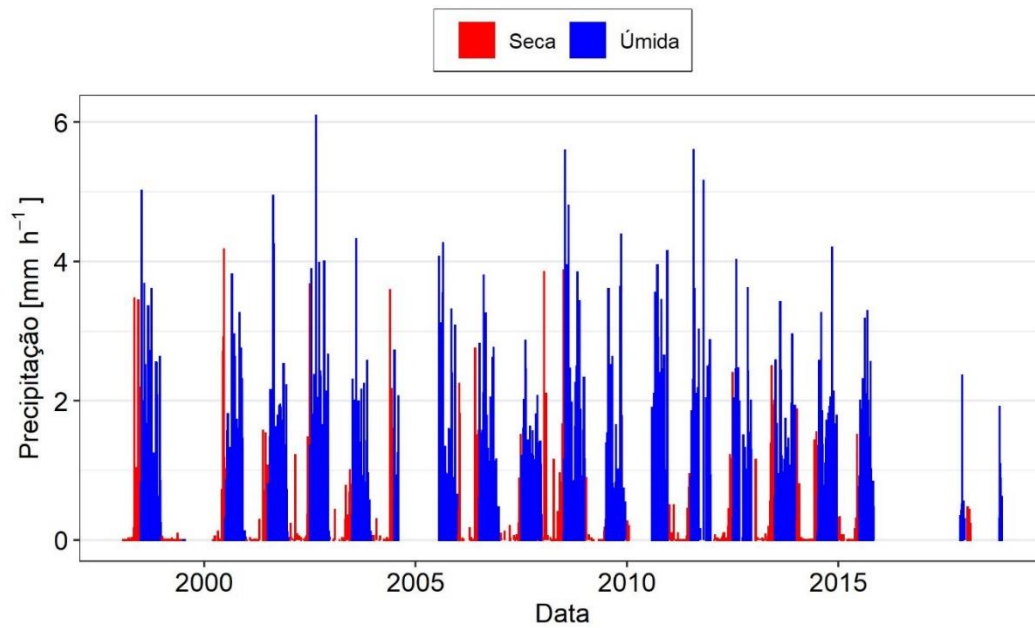
ZENG, N. et al. Causes and impacts of the 2005 Amazon drought. **Environmental Research Letters**, v. 3, n. 1, p. 014002, jan. 2008.

## **APÊNDICE A – Dados usados neste estudo**

Os dados usados neste estudo estão disponíveis no arquivo presente no link ([https://docs.google.com/spreadsheets/d/1qvYMpDZUSOU2YukQHw5EKjRkFW\\_mPoZ/edit?usp=sharing&ouid=110189187497857870728&rtpof=true&sd=true](https://docs.google.com/spreadsheets/d/1qvYMpDZUSOU2YukQHw5EKjRkFW_mPoZ/edit?usp=sharing&ouid=110189187497857870728&rtpof=true&sd=true)) no Google Drive e podem ser acessados livremente.

**APÊNDICE B** – Série temporal de precipitação usada no cálculo de médias mensais para a separação dos dados em estação seca e úmida

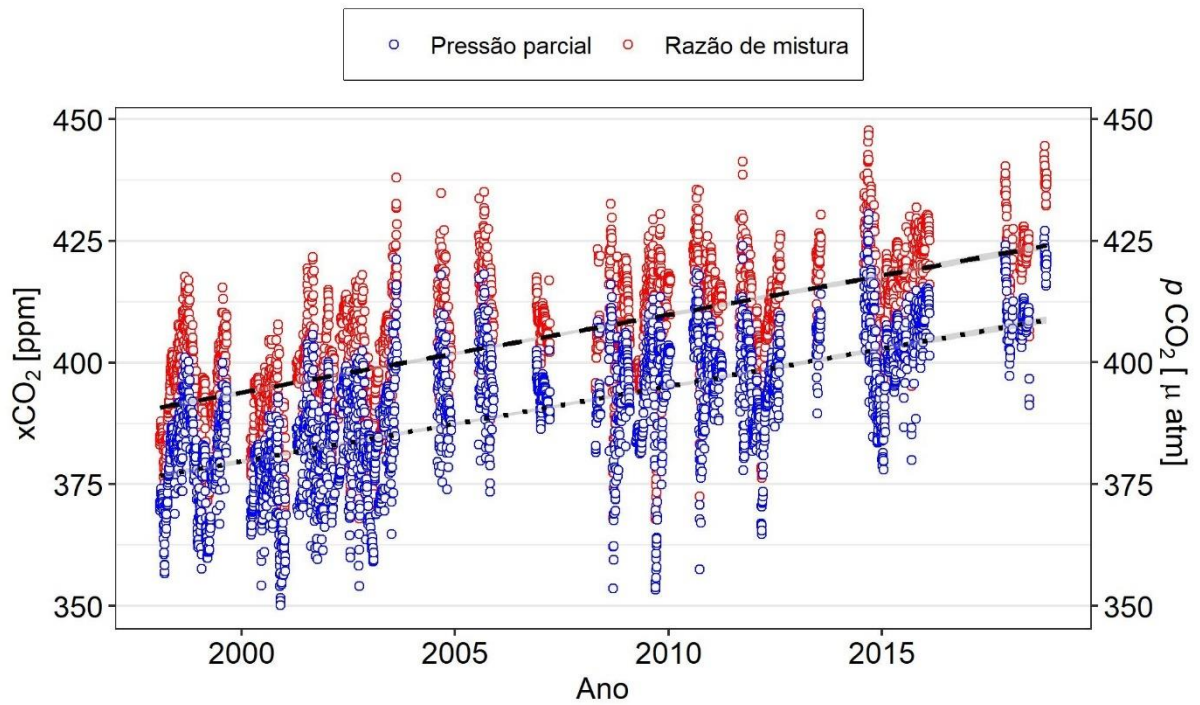
Figura 29 - Série temporal de precipitação. As barras vermelhas correspondem a dados na estação seca e as barras azuis correspondem a dados na estação úmida.



Fonte: O autor, 2021.

**APÊNDICE C – Séries temporais da fração molar do CO<sub>2</sub> (xCO<sub>2</sub>) e pressão parcial do CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) calculados a partir dos dados da boia PIRATA 8°N 38°W**

Figura 30 - Séries temporais de fração molar (xCO<sub>2</sub>) e pressão parcial (pCO<sub>2</sub>) calculados na boia usada neste estudo.



Legenda: Círculos vermelhos representam valores de xCO<sub>2</sub>, círculos azuis representam valores de pCO<sub>2</sub>. A reta tracejada representa a tendência no tempo de xCO<sub>2</sub> ( $1,908 \pm 0,0095$  ppm) e a reta pontilhada representa a tendência de pCO<sub>2</sub> ( $1,544 \pm 0,0276$  μatm)

Fonte: O autor, 2021