



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Oceanografia

Gizyelle Costa Miguel

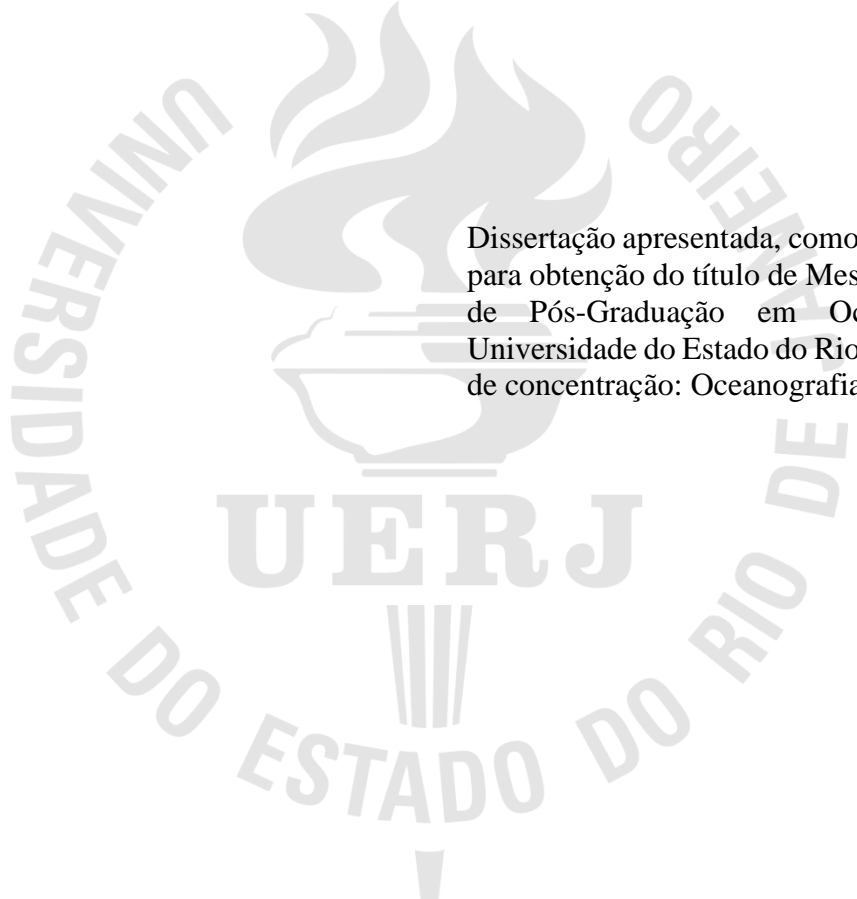
**Variações da $p\text{CO}_2$ ao longo de um transecto longitudinal
plataforma continental - oceano em $34,5^\circ\text{S}$ no Atlântico sudoeste**

Rio de Janeiro

2022

Gizyelle Costa Miguel

**Variações da $p\text{CO}_2$ ao longo de um transecto longitudinal plataforma continental -
oceano em 34,5°S no Atlântico sudoeste**



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: Oceanografia Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Leticia Cotrim da Cunha

Coorientadora: Prof.^a Dra. Luana Queiroz Pinho

Rio de Janeiro

2022

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

M636 Miguel, Gizyelle Costa.
Variações da $p\text{CO}_2$ ao longo de um transecto longitudinal plataforma
continental – oceano em 34,5°S no Atlântico sudoeste / Gizyelle Costa
Miguel. – 2022.
74 f. : il.

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

1. Oceanografia – Teses. 2. Dióxido de carbono atmosférico – Teses.
3. Oceano – Teses. 4. Dinâmica dos gases – Teses. I. Cunha, Leticia
Cotrim da. II. Pinho, Luana Queiroz. III. Universidade do Estado do Rio
de Janeiro, Faculdade de Oceanografia. IV. Título.

CDU 533.272(261)

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

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

Assinatura

Data

Gizyelle Costa Miguel

**Variações da $p\text{CO}_2$ ao longo de um transecto longitudinal
plataforma continental - oceano em 34,5°S no Atlântico sudoeste**

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: Oceanografia Química.

Aprovada em 1 de Agosto de 2022.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Letícia Cotrim da Cunha

Faculdade de Oceanografia - UERJ

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a. Luana Queiroz Pinho

Faculdade de Oceanografia - UERJ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Macedo Fernandes

Faculdade de Oceanografia - UERJ

Prof. Dr.^a. Helen Michelle de Jesus Affe

Faculdade de Oceanografia – UERJ

Prof. Dr. Humberto Marotta Ribeiro

Universidade Federal Fluminense - UFF

Rio de Janeiro

2022

AGRADECIMENTOS

De um lado caiçara e de outro sergipano, é com muito orgulho das minhas raízes que chego na etapa final do almejado título de mestre. Agradeço primeiramente à minha mãezinha, dona Gilza Maria, que sempre me ensinou sobre resiliência antes mesmo de eu entender o seu significado. Um especial agradecimento aos meus irmãos, Gizyenne e Gizyrlann, que como parceiros de nomes estranhos (os Gizy's), de situações difíceis e momentos felizes, sempre estiveram dispostos a me apoiar. Vocês três sempre serão o meu maior orgulho, amo vocês!

Agradeço imensamente ao Dr. Ricardo Pollery pela amizade, carinho, confiança, pelas caronas Rio-Niterói e por todas as experiências boas que vivi ao seu lado no laboratório, o que eu aprendi com o Sr. é e será inspiração para o meu crescimento pessoal e profissional. Serei sempre grata pelo empurrãozinho em direção a este título e pela entrevista de estágio/emprego mais engraçada da vida.

Agradeço às queridas Profas. Dras. Leticia Cotrim e Luana Pinho pela atenção, apoio, pelas trocas e paciência nesses últimos dois anos. Só tenho a agradecer pelas contribuições valiosas mesmo diante de contexto pandêmico. Saibam que vocês me inspiram como profissionais! Agradeço também aos professores Humberto Marotta e ao Alexandre Fernandes por todo o incentivo e contribuições ao trabalho. Muito obrigada!

Agradeço à querida Paula Castellões que tem me ensinado muito nesses últimos meses. Sou muito grata pelo seu acolhimento, carinho, empatia e apoio. Tenho muito orgulho de fazer parte da sua equipe. Saiba que você teve um papel essencial como a principal motivadora para que eu terminasse essa etapa. Muito obrigada!

Aos amigos queridos e fiéis de longa data, à Lara, ao Lucas, à Luana e à Mariana. Aprendemos a viver uma vida em correria e mesmo assim mantivemos presentes na vida um do outro. Obrigada pelo apoio, amo vocês!

Um especial agradecimento àquele que esteve ao meu lado entre as minhas gargalhadas, lágrimas e ansiedades. Ao meu companheiro que percorreu esta etapa desde o comecinho e me deu todo o apoio que eu precisava. Obrigada por fazer parte desse momento, Dani! Te amo.

Agradeço também à Unidade Multiusuário em Geoquímica de Gases, Águas e Sedimentos da Universidade Federal Fluminense (GAS-UFF) e à Unidade Multiusuário de Análises Ambientais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UMAA-UFRJ) por analisarem as amostras deste projeto.

Agradeço à bolsa de mestrado concedida pela CAPES e ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia da UERJ pelo apoio durante todo o curso.

RESUMO

MIGUEL, Gizyelle Costa. *Variações da $p\text{CO}_2$ ao longo de um transecto longitudinal plataforma continental - oceano em $34,5^\circ\text{S}$ no Atlântico sudoeste*. 2022. 74 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

O oceano Atlântico Sul é reconhecido como um importante sumidouro global de CO_2 atmosférico, no entanto, ainda há incertezas sobre a dinâmica de CO_2 e a influência dos processos físicos sobre suas concentrações. Este estudo avaliou a variação de $p\text{CO}_2$ *in situ* de alta resolução e fluxos líquidos de CO_2 na região de interface oceano-atmosfera ao longo da latitude $34,5^\circ\text{S}$ no Atlântico Sudoeste durante o outono de 2018 e inverno de 2019. Na região foram realizadas medidas de temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, fração molar de CO_2 e nutrientes sobre a plataforma continental e oceano aberto. Os resultados sazonais indicaram diferenças significativas entre os dois períodos amostrados. No outono de 2018, a região de plataforma atuou como fonte de CO_2 para a atmosfera e o oceano aberto atuou como sumidouro, com fluxo mediano de $3,2 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ e $-2,5 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (segundo Wanninkhof, 2014), respectivamente. No entanto, no inverno de 2019 houve liberação de CO_2 do oceano para a atmosfera ao longo de todo o transecto, com fluxo mediano de $1,5 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Diferente do que é considerado como senso geral, de que a região oceânica se comporta como um importante sumidouro de CO_2 , foi possível evidenciar no inverno de 2019, a região atuando como fonte de CO_2 para a atmosfera, sendo processos hidrodinâmicos, atividade biológica e características de mesoescala, como vórtices e frentes oceânicas, os principais impulsionadores das variações encontradas na $p\text{CO}_2$ do mar.

Palavras-chave: Fluxo de CO_2 atmosfera-oceano. Confluência Brasil-Malvinas. SAMOC. Sazonalidade. Pressão parcial de CO_2 . Oceano Atlântico Subtropical Sul.

ABSTRACT

MIGUEL, Gizyelle Costa. *The $p\text{CO}_2$ variability along a continental shelf - ocean longitudinal transect at 34.5°S in the southwestern Atlantic Ocean*. 2022. 74 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The South Atlantic Ocean is recognized as an important global sink of atmospheric CO_2 , however, there are still uncertainties about CO_2 dynamics and the influence of physical processes. This study evaluated the variation of high-resolution in situ $p\text{CO}_2$ and net CO_2 fluxes in the air-sea interface region along latitude 34.5°S in the Southwest Atlantic during autumn 2018 and winter 2019. Measurements of temperature, salinity, dissolved oxygen, CO_2 mole fraction, and nutrients over the continental shelf and open ocean were performed in the region. In the autumn of 2018, the shelf region acted as a source of CO_2 to the atmosphere and the open ocean acted as a sink, with median fluxes of $3.2 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ and $-2.5 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (according to Wanninkhof, 2014), respectively. However, in winter 2019 there was a release of CO_2 from the ocean to the atmosphere along the entire transect, with a median flux of $1.5 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Different from the general sense that the ocean region behaves as an important CO_2 sink, it was possible to evidence in winter 2019, the region acting as a source of CO_2 to the atmosphere, being hydrodynamic processes, biological activity, and mesoscale features, such as vortices and ocean fronts, the main drivers of the variations found in sea $p\text{CO}_2$.

Keywords: Atmosphere-ocean CO_2 flux. Brazil-Malvinas (Falkland) Confluence. SAMOC.

Seasonality. Partial CO_2 pressure. South Subtropical Atlantic Ocean.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Concentração média de CO ₂ atmosférico em ppm	15
Figura 2 –	Comparações do fluxo de CO ₂ (FCO ₂) na atmosfera-oceanos.....	16
Figura 3 –	Mapas globais dos inventários de carbono antropogênico (mol.m ²) na coluna d'água dos oceanos de 0 a 3000 metros.....	17
Figura 4 –	Localização das estações amostradas ao longo do transecto no oceano Atlântico sudoeste.....	31
Figura 5 –	Esquema ilustrando a dinâmica das correntes no oceano Atlântico sudoeste.....	34
Figura 6 –	Temperatura da superfície do mar em °C (SST) durante o cruzeiro de 2018 (a) e o cruzeiro de 2019 (b) obtida pelo satélite AQUA-MODIS para a área de estudo.....	44
Figura 7 –	Diagrama TS (acima) identificando as massas d'água encontradas no cruzeiro durante o outono de 2018 (a) e inverno de 2019 (b). Figura abaixo indicando a distribuição espacial dessas massas d'água superficiais ao longo do transecto no outono (c) e no inverno (d), durante o cruzeiro de 2018 e 2019, respectivamente.....	46
Figura 8 –	Dados contínuos de pCO ₂ (a, b) e ΔpCO ₂ (c, d) na região do transecto no outono de 2018 (a, c) e inverno de 2019 (b, d).....	50
Figura 9 –	Clorofila-a (Cl-a) em mg m ⁻³ (a, b) a partir do algoritmo OCx obtido pelo satélite AQUA-MODIS na região do transecto no outono de 2018 (acima) e inverno de 2019 (abaixo).....	52
Figura 10 –	Análise dos componentes principais (PCA) para os dados discretos de 2018.....	54
Figura 11 –	Análise dos componentes principais (PCA) para os dados discretos de 2019.....	56
Figura 12 –	Comparação da variação espacial da pCO ₂ (à esquerda) e NpCO ₂ (à direita) ao longo do transecto no outono de 2018 (a, c) e inverno de 2019 (b, d).....	57
Figura 13 –	Gráficos de dispersão e correlações de Spearman para as análises sobre a plataforma continental durante o cruzeiro de 2018.....	58

Figura 14 – Gráficos de dispersão e correlações de Spearman para as análises sobre o talude e a região oceânica durante o cruzeiro de 2018.....	59
Figura 15 – Gráficos de dispersão e correlação de Spearman para as análises sobre a plataforma e a região oceânica durante o cruzeiro de 2019.....	60
Figura 16 – Variação espacial contínua do Fluxo de CO ₂ no mar (FCO ₂ em mmol m ⁻² h ⁻¹) e velocidade dos ventos (Vento em m/s) no outono de 2018 (a, c) e inverno de 2019 (b, d).....	62
Figura 17 – Mapa da região de estudo composto pela anomalia de altura da superfície (SSH - m) e dados contínuos de ΔpCO ₂ (μatm).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Intervalos de temperatura potencial e salinidade utilizados na identificação das massas d'água do oceano Atlântico Sul.....	36
Tabela 2 -	Equações dos coeficientes de transferência de CO ₂ em diferentes trabalhos.....	40
Tabela 3 -	Valor da mediana, média, mínimo, máximo e intervalo interquartil (25/75%) para 7040 dados de SST, SSS, $p\text{CO}_2$, $\Delta p\text{CO}_2$, $Np\text{CO}_2$, FCO_2 e velocidade do vento ao longo do transecto, na plataforma e no oceano aberto durante o outono de 2018.....	48
Tabela 4 -	Valor da mediana, média, mínimo, máximo e intervalo interquartil (25/75%) para 9777 dados de SST, SSS, $p\text{CO}_2$, $\Delta p\text{CO}_2$, $Np\text{CO}_2$, FCO_2 e velocidade do vento ao longo do transecto, na plataforma e no oceano aberto durante o inverno de 2019.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

H_2CO_3^*	Ácido carbônico
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
APP	Água da Pluma do Prata
AIA	Água Intermediária Antártica
APAN	Água Profunda do Atlântico Norte
ASTP	Água Subtropical de Plataforma
AT	Água Tropical
AT	Alcalinidade Total
PCA	Análise de Componentes Principais
SOCAT	Atlas de CO_2 do Oceano Superficial
CaCO_3	Carbonato de cálcio
DIC	Carbono inorgânico dissolvido
DOC	Carbono orgânico dissolvido
<i>Chl a</i>	Clorofila <i>a</i>
CBM	Confluência Brasil – Malvinas
CCA	Corrente Circumpolar Antártica
CM	Corrente das Malvinas
CCO	Corrente de Contorno Oeste
CSA	Corrente do Atlântico Sul
CB	Corrente do Brasil
CNB	Corrente do norte do Brasil
CSE	Corrente Sul Equatorial
$\Delta p\text{CO}_2$	Diferença entre a $p\text{CO}_2$ do oceano com a $p\text{CO}_2$ da atmosfera
CO_2	Dióxido de carbono
$f\text{CO}_2$	Fugacidade do dióxido de carbono
GtC	Gigatoneladas de carbono
IO/USP	Instituto de Oceanografia da USP
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
HCO_3^-	Íon bicarbonato
CO_3^{2-}	Íon carbonato

OH-	Íon hidroxila
LEOC/FURG	Laboratório de Estudos do Oceano e do Clima da FURG
LABNUT	Laboratório de Nutrientes e Micronutrientes Traços no Oceano do Instituto Oceanográfico da USP
LABOQUI	Laboratório de Oceanografia Química da UERJ
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Observation
N/Oc	Navio Oceanográfico
NEMO	Nucleus for European Modelling of the Ocean
ODV	Ocean Data View
OAS	Oceano Atlântico Sul
OD	Oxigênio dissolvido
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
$NpCO_2$	pCO_2 normalizada para a temperatura
PgC	Pentagrama de carbono
pH	Potencial hidrogeniônico
$p(ar)$	Pressão atmosférica
Peq	Pressão barométrica no equilíbrio
Pw(eq)	Pressão do vapor d'água
pCO_2 eq	pressão parcial do CO_2 no equilibrador
pCO_2	Pressão parcial do dióxido de carbono
$p(H_2O)$	Pressão parcial do vapor d'água
p	Pressão total
H^+	Próton
xCO_2	Razão de mistura do CO_2
SSS	Salinidade na superfície do mar
SBE	Sea Bird Electronics®
ko	Solubilidade de CO_2 na água do mar
SAMOC	South Atlantic Meridional Overturning Circulation (Circulação de Revolvimento Meridional do Atlântico Sul)
T	Temperatura absoluta
SST	Temperatura da Superfície do Mar
SAMBAR	Variabilidade interanual dos transportes meridionais através da rede transatlântica SAMOC

k	Velocidade de transferência do gás
W92	Wannikoff (1992)
YSI	Yellow Springs Instruments

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
±	Mais ou menos
°C	Graus Celsius
β	Beta
H ₂ O	Molécula da água
mL	Mililitro
μatm	Microatmosfera
μmol.kg ⁻¹	Micromol por quilo
ppm	Partes por milhão
mol.m ⁻²	Mol por metro ao quadrado
psu	Unidade prática de salinidade
σ	Desvio padrão
GtC	Gigatoneladas de Carbono
PgC	Pentagrama de Carbono

SUMÁRIO

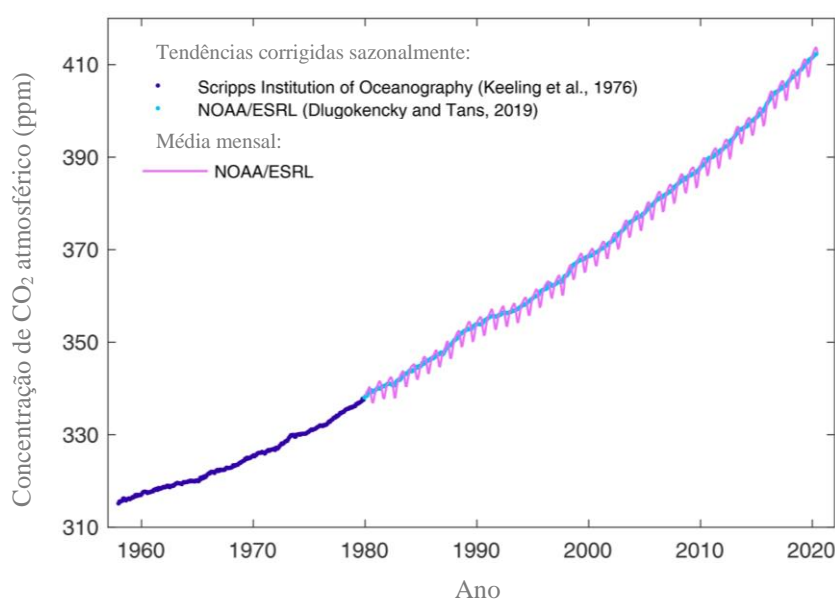
INTRODUÇÃO	15
1 OBJETIVOS	20
1.1 Geral	20
1.2. Específicos.....	20
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Dinâmica do CO ₂ na interface oceano-atmosfera.....	21
2.2 Ciclo do carbono inorgânico no ambiente marinho	22
2.3 Fatores controladores da pCO ₂ na interface oceano-atmosfera.....	24
2.4 A pCO ₂ no oceano Atlântico sudoeste	25
2.5 As plataformas continentais e a pCO ₂ no oceano Atlântico sudoeste	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Área de estudo	30
3.1.1 Caracterização do oceano Atlântico sudoeste	32
3.2 Desenho amostral	34
3.3 Tratamento dos dados	37
3.3.1 Dados de sensoriamento remoto.....	37
3.3.2 Cálculos da pressão parcial do CO ₂ (pCO ₂)	38
3.3.3 Cálculos do Fluxo de CO ₂ (FCO ₂)	39
3.3.4 Cálculos da pCO ₂ normalizada (NpCO ₂)	40
3.3.5 Análises Estatísticas	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Distribuição espacial e sazonal da pCO ₂ e demais parâmetros físico-químicos	43
4.2 Fatores Controladores da pCO ₂	52
4.2.1 Relações entre a pCO ₂ e as massas de água superficiais	52
4.2.2 Normalização da temperatura na pCO ₂ (NpCO ₂).....	56
4.2.3 Relação entre a ΔpCO ₂ e FCO ₂ com as Estruturas de Mesoescala	61
5. CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS	68

INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO₂) é um importante gás para o efeito estufa e, portanto, contribui para a modulação do sistema climático. Apesar do efeito estufa ser um processo natural e de vital importância para o clima e a vida na Terra, aumentos mínimos nas concentrações de CO₂ na atmosfera podem contribuir ao aquecimento global (CAMPOS, 2014; BIANCHI *et al.*, 2009).

Desde a Revolução Industrial, os níveis de CO₂ tanto na atmosfera como nos oceanos têm aumentado significativamente. Joos & Spahni (2008) apontam que em 1750 foram estimadas concentrações de aproximadamente 277 ppm de CO₂ atmosférico. Olivier *et al.* (2011) estimaram que em 2010 a concentração atingiu 390 ppm de CO₂. Recentemente, Friedlingstein *et al.* (2020) mensuraram as concentrações atmosféricas de 409,85 ($\pm 0,1$) ppm de CO₂ em 2019 e em 2020 de 412,45 ($\pm 0,1$) ppm (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2021). Em síntese, desde 1750 até 2020 a estimativa é de um aumento em torno de 135,45 ($\pm 0,1$) ppm de CO₂ na atmosfera, ou seja, um crescimento de aproximadamente 50% (**Figura 1**). Segundo o registro paleoclimático, esta concentração de CO₂ na atmosfera ocorreu pela última vez há cerca de 3 milhões de anos, durante o Plioceno (CANADELL *et al.*, 2021).

Figura 1: Concentração média de CO₂ atmosférico em ppm.

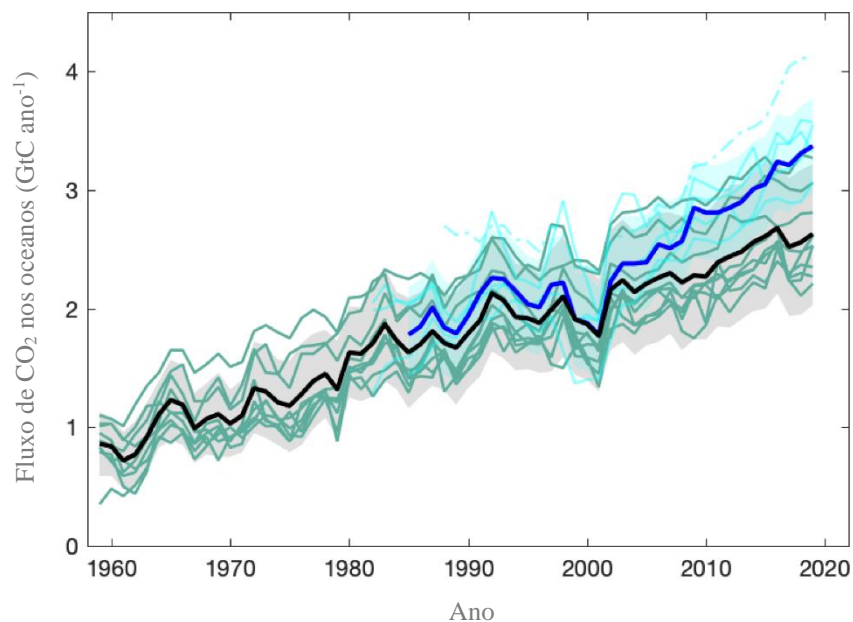


Fonte: FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2020. Adaptada pelo autor, 2021

Este crescente aumento da concentração de CO₂ atmosférico induz os oceanos a um comportamento de sumidouro (**Figura 2**), absorvendo o CO₂ do ar em excesso e mitigando os impactos sobre o efeito estufa (SABINE *et al.*, 2004; LIBES, 2011; GRUBER *et al.* 2019). Em 2019, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) indicou que de 20 a 30% do total das emissões de CO₂ na atmosfera foram absorvidas pelos oceanos nas últimas duas décadas.

Considerando a importância dos oceanos na absorção de CO₂, Sabine *et al.* (2004) forneceram uma estimativa global da quantidade de CO₂ antropogênico que foi absorvido pelos oceanos entre 1800 e 1994. Os autores supracitados contabilizaram um sumidouro oceânico global de 118 (\pm 19) GtC em 1994, entretanto, demonstraram que esta estimativa não é distribuída uniformemente pelos oceanos.

Figura 2: Comparações do fluxo de CO₂ (FCO₂) na atmosfera-oceanos.



Legenda: A linha preta indica o balanço do sumidouro oceânico, com a incerteza de $\pm 1\sigma$ (o sigma é desvio padrão) sombreada em cinza. As linhas verde-escura indicam os resultados de modelos oceânicos, e a linha azul-escura indica o resultado médio do fluxo estimado a partir de produto de dados com base na $p\text{CO}_2$ do oceano. Para este último, o sombreado azul-claro indica a incerteza de $\pm 1\sigma$.

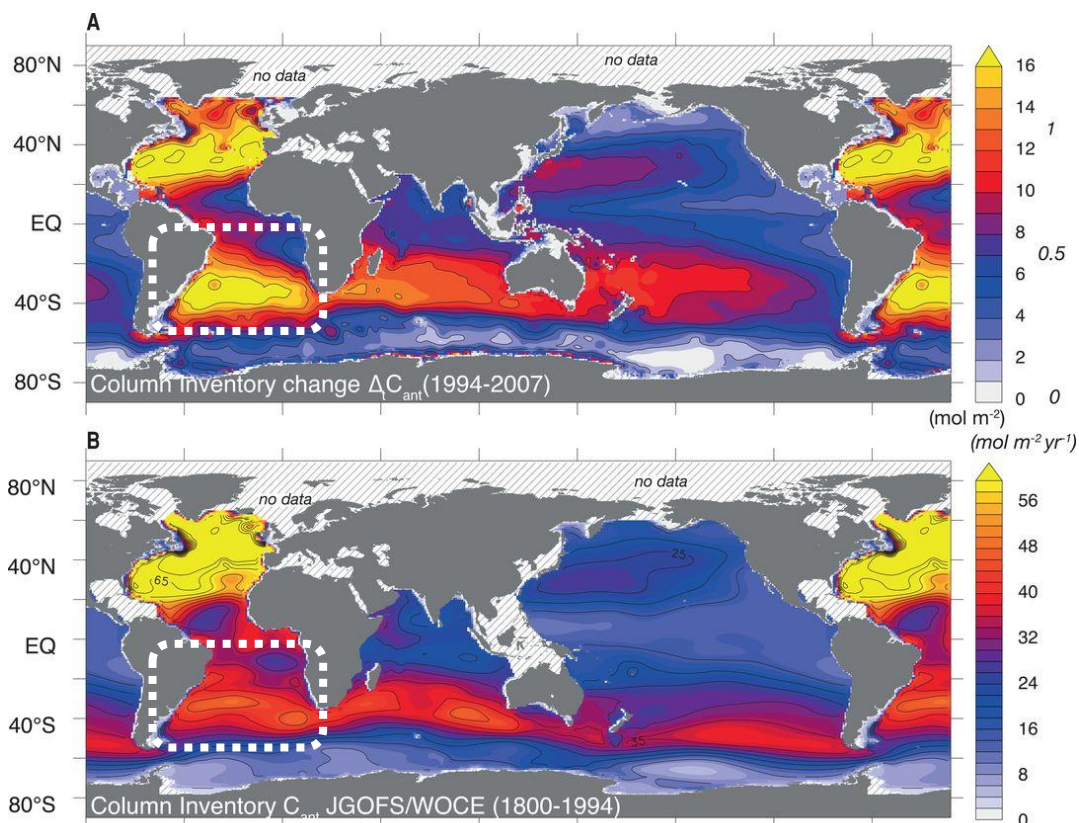
Fonte: FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2020. Adaptada pelo autor, 2021.

Estimativas prévias indicam que o armazenamento de carbono (C) antropogênico no oceano global aumentou 34 (\pm 4) GtC somente entre 1994 e 2007 (**Figura 3**), destacando

valores máximos da carga antropogênica de CO₂ no Atlântico Sul acima de 15 (± 2) mol.m⁻² (GRUBER *et al.*, 2019). Em suma, contabilizando a estimativa de Sabine *et al.* (2004) e Gruber *et al.* (2019), conclui-se que o balanço do armazenamento oceânico global entre 1800 e 2007 é de 152 (± 20) Gt C. Gruber *et al.* (2019) também alertam para o aumento de cargas antropogênicas no Atlântico Sul, com valores máximos de CO₂ acima 15 (± 2) mol.m⁻².

De acordo com o Balanço Global de Carbono de 2020 (*Global Carbon Budget 2020 - FRIEDLINGSTEIN et al.*, 2020), o sumidouro oceânico alcançou 2,5 ($\pm 0,6$) Gt C ano⁻¹ entre 2010 e 2019. Considerando somente o ano de 2019, a estimativa de absorção de CO₂ pelos oceanos foi de 2,6 ($\pm 0,6$) Gt C ano⁻¹, representando um aumento médio de 0,06 – 0,07 Gt C ano⁻¹, comparado ao ano de 2018.

Figura 3: Mapas globais dos inventários de carbono antropogênico (mol.m²) na coluna d'água dos oceanos de 0 a 3000 metros.



Legenda: A) indica a variação entre 1994 e 2007 e B) variação entre 1800 e 1994. O destaque pontilhado indica o oceano Atlântico Sul.

Fonte: GRUBER *et al.*, 2019. Adaptada pelo autor, 2021.

Em resposta a este aumento contínuo de carbono antropogênico, o oceano global tem sofrido alterações em sua composição química, como diminuição do potencial hidrogeniônico (pH) e das concentrações de oxigênio, alterações na ciclagem de nutrientes e perturbações nas trocas gasosas da superfície do oceano (IPCC, 2019). Portanto, compreender particularidades regionais, sazonais e temporais nos fluxos de CO₂ entre oceano e atmosfera se torna fundamental para o entendimento do ciclo do carbono e seus possíveis impactos a curto e longo prazo.

Tendo em vista que o oceano possui diferenças na capacidade de assimilação e liberação de CO₂, Araújo *et al.* (2019) apontam que os oceanos de regiões tropicais (14°N – 14°S) são considerados como fontes de CO₂ para a atmosfera. O inverso é descrito em oceanos de altas latitudes (a partir de 30°N e 30°S), os quais tendem a atuar como sumidouros (BAKKER *et al.*, 2016). Dentre os oceanos globais, o oceano Atlântico sudoeste é reconhecido como o mais produtivo e energético no mundo (FRANCO-FRAGAS *et al.*, 2013). Takahashi *et al.* (2009), Ito *et al.* (2016) e Lencina-Avila *et al.* (2016) descrevem a importância dos fluxos de carbono no oceano Atlântico sudoeste, ressaltando a atuação desta região como um importante sumidouro de CO₂ global ao longo do ano.

Lencina-Avila *et al.* (2016) estimaram que ao longo de 35°S no oceano Atlântico, o fluxo médio de CO₂ foi de -3,1 (±2,2) mmol CO₂ m⁻².dia⁻¹. Os autores supracitados destacam ainda que as trocas de CO₂ entre o oceano e a atmosfera nesta região são controladas pela variabilidade da temperatura na superfície do oceano (SST), pelos processos físicos de ressurgência, pela presença de vórtices e meandros e pelas trocas gasosas realizadas pela via biológica.

A taxa de absorção de CO₂ atmosférico mediada por processos biológicos na área da confluência das correntes do Brasil e das Malvinas (CBM) contribui de modo significativo para o balanço global de carbono (MOORE *et al.*, 2000; GARCIA *et al.*, 2004). Padin *et al.* (2010) descreveram entre 2000 e 2008, durante o outono e inverno, uma taxa de absorção média de CO₂ na plataforma continental de - 4,1 (± 4,0) mol.m⁻² .ano⁻¹ próxima à região CBM e de - 5,4 (± 3,6) mol.m⁻² .ano⁻¹ na região oceânica.

Entretanto, além do fluxo oceano-atmosfera, as águas mais frias e densas tendem a solubilizar mais CO₂ quando em contato com a atmosfera e isto favorece o aumento do carbono inorgânico dissolvido (DIC) em águas mais profundas através do transporte vertical entre massas d'água (EMERSON & HEDGES, 2008). Desta forma, diante do atual cenário, o

aumento da temperatura global dos oceanos comprometeria em parte a solubilidade do CO₂ (RANDERSON *et al.*, 2015), pois afeta toda a sequência de reações do CO₂ com a água e a dissociação do ácido carbônico resultante.

Entender as diferentes tendências dos fluxos de CO₂ entre a região de plataforma e oceano aberto em uma região é essencial para o desenvolvimento de modelos preditivos, levando em consideração as trocas gasosas em escala regional, sazonal e global. Além disso, entender como o comportamento de CO₂ na interface oceano-atmosfera é influenciado em uma região marcada pelo encontro de diferentes massas que variam amplamente no espaço e no tempo como a CBM, com o encontro de frentes de diferentes gradientes de temperatura e salinidade, assim como outras propriedades, é compreender como mudanças nas frentes oceânicas podem favorecer a absorção ou liberação de CO₂ para a atmosfera.

Apesar de haver estimativas globais prevendo o comportamento dos oceanos diante de mudanças nas propriedades físico-químicas (SABINE *et al.*, 2004; GALLEGO *et al.*, 2020; MATTHEWS *et al.*, 2020; CIAIS *et al.*, 2021), ainda existe uma lacuna de informações necessárias para avaliar os impactos regionais e sazonais perante as mudanças climáticas na região de plataforma e oceânica do Brasil.

1 OBJETIVOS

1.1 Geral

Diante da carência de informações de dados com alta resolução e considerando que a área do transecto (Atlântico Sudoeste, latitude - 34.5°) está localizada numa região muito dinâmica no Atlântico Sul, o presente estudo pretende **avaliar a distribuição de alta resolução da $p\text{CO}_2$ e sua relação com as variações de SST, SSS, nutrientes, pH, alcalinidade e DIC ao longo de um transecto desde a plataforma continental ao oceano aberto na região Samoc Basin-wide Array (SAMBA) no outono de 2018 e inverno de 2019.**

1.2. Específicos

1. Avaliar as diferenças nas variações da $p\text{CO}_2$, temperatura e salinidade medidas *in situ* na superfície do mar, identificando as massas d'águas e considerando duas distintas regiões ao longo do transecto: a região costeira (sobre a plataforma continental) e a região oceânica (incluindo o talude), entre o outono de 2018 e inverno de 2019.
2. Identificar as principais variáveis controladoras da $p\text{CO}_2$ na água superficial do oceano na região de plataforma e oceânica, comparando com os diferentes períodos sazonais de amostragem.
3. Identificar e relacionar a variação de $p\text{CO}_2$ com a dinâmica de mesoescala.
4. Calcular o fluxo de CO_2 oceano-atmosfera para verificar o comportamento como fonte ou sumidouro do oceano ao longo do transecto e nos diferentes períodos sazonais de amostragem.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Dinâmica do CO₂ na interface oceano-atmosfera

Para compreender a dinâmica do CO₂ na interface oceano-atmosfera, é necessário entender o significado de pressão parcial de um gás. Cada gás na atmosfera exerce uma pressão, chamada de pressão parcial. A maioria dos gases atmosféricos segue um comportamento quase de gás ideal, de forma que suas pressões parciais sejam independentes umas das outras (MILLERO, 2013). Em outras palavras, como a concentração dos gases é relativamente baixa na atmosfera, estes tendem a não interferir na pressão parcial uns dos outros, seguindo assim a Lei de Dalton (LIBES, 2011).

Quando em equilíbrio termodinâmico com o meio líquido, a solubilidade do CO₂ é governada pela Lei de Henry, a qual parte do princípio de que a pressão parcial de um gás é diretamente proporcional à concentração desse gás no meio líquido. Desta forma, quanto maior a pressão parcial de um gás, maior será a quantidade de partículas presentes no meio (SARMIENTO & GRUBER, 2006).

A pressão parcial de CO₂ ($p\text{CO}_2$) refere-se ao produto da fração molar de CO₂ e a pressão total de mistura (LIBES, 2011). O termo fugacidade de CO₂ ($f\text{CO}_2$) também é utilizado em literatura (ITO *et al.*, 2005, ITO *et al.*, 2016, BARBERO *et al.*, 2020; LIUTTI *et al.*, 2021), o qual considera o comportamento não ideal do CO₂ devido à interação com outros componentes da atmosfera (WEISS, 1974). Apesar da $p\text{CO}_2$ apresentar valores um pouco maiores do que a $f\text{CO}_2$, ainda não há um consenso e ambas as formas são utilizadas para estudos no oceano (ARRUDA *et al.*, 2015; LENCINA-AVILA *et al.*, 2016; TAKAHASHI *et al.*, 1993). Neste estudo é adotada a $p\text{CO}_2$ para expressar a concentração de CO₂ na água do mar, já que $p\text{CO}_2$ e $f\text{CO}_2$ têm virtualmente o mesmo valor numérico na superfície (WANNINKHOF, 2014).

O fluxo líquido de CO₂ na camada de mistura dos oceanos, atingindo aproximadamente 100 metros de profundidade, é controlado pela taxa de transferência, pelo coeficiente de solubilidade e pelas diferenças entre as pressões parciais do CO₂ no oceano e na atmosfera (SARMIENTO & GRUBER, 2006). A eficiência desse transporte dependerá de interações complexas com vários processos oceânicos, como quebra de onda em microescala, turbulências e velocidade de fricção na água em pequena e grande escala, injeção de bolhas, chuva, cisalhamento de correntes, ondas, spray marinho, correntes superficiais, vórtices e frentes

oceânicas e costeiras, atividade biológica, química e processos atmosféricos (GARBE *et al.* 2014). Considerando o dinamismo dos processos oceânicos, as concentrações de CO₂ apresentam grande variabilidade espacial e sazonal (WILLIAMS & FOLLOWS, 2011) portanto, entender como ocorre a interação do CO₂ com esses processos, torna-se essencial para compreender os controladores da variabilidade espacial e sazonal.

2.2 Ciclo do carbono inorgânico no ambiente marinho

A dissolução de CO₂ na água do mar promove uma série de reações químicas ao interagir com a molécula de água (RENFORTH & HENDERSON, 2017), conforme indicado nas equações 1 a 4, por Dickson (2007). Assim que o CO₂ se dissolve na água, ele é hidratado e forma o CO₂ aquoso (CO_{2(aq)}) (Equação 1). Em seguida, o CO_{2(aq)} reage com a molécula de água para formar o ácido carbônico (H₂CO_{3(aq)}) (Equação 2). Usualmente, essas espécies químicas são medidas como uma soma e indicadas por H₂CO₃^{*}, já que as duas são difíceis de distinguir analiticamente (SARMIENTO & GRUBER, 2006).

Nas etapas subsequentes, o H₂CO_{3(aq)} se dissocia e atua como doador de prótons, formando H⁺ e bases conjugadas de bicarbonato (HCO₃⁻) (Equação 3) e carbonato (CO₃²⁻) (Equação 4).



A solubilidade do CO₂ acompanha certa complexidade, devido à sua reação química com a molécula de água. Contudo, estas reações tendem a atingir o equilíbrio rapidamente em função da temperatura, salinidade e pressão parcial (GARBE *et al.* 2014). Além do mais, o pH e a alcalinidade total (AT) atuam determinando a conversão de CO₂ nas diferentes espécies inorgânicas (H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻) (LIBES, 2011).

A AT é um parâmetro determinado pelo excesso de bases (prótons aceptores) sobre os ácidos (prótons doadores) e é aferido pela titulação de íons hidrogênio (H^+) de todas as bases fracas presentes na solução (Equação 5). A AT é uma propriedade conservativa, ou seja, obedece a lei de mistura linear (ZEEBE, 2012). A importância da compreensão da AT está vinculada à determinação das espécies de carbonato, pois quando dissolvidas, reagem com os íons H^+ e íons hidroxila (OH^-) (BONOU, 2016; ZEEBE, 2012). Íons não conservativos de carga negativa são necessários para o equilíbrio de íons conservativos de carga positiva na água do mar. A organização dos íons conservativos e o equilíbrio das cargas define o conceito de AT (WILLIAMS & FOLLOWS, 2011).

$$AT = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] + [B(OH)^4] + \text{bases menores} \quad (5)$$

A variação de AT de acordo com a profundidade depende de processos físicos, biológicos e químicos. O transporte físico é revelado quando há influência de água doce e em processos de evaporação e precipitação, que atuam concentrando ou diluindo a AT (MILLERO, 2013). O processo biológico envolve o efeito da formação e dissolução de carbonato de cálcio sobre a AT, o qual remove/fornece íons de cálcio nos oceanos diminuindo/aumentando a AT (WILLIAMS & FOLLOWS, 2011). Deste modo, a formação de estruturas carbonáticas remove íons de cálcio e reduz a concentração da AT. Em águas profundas, este material inorgânico afunda e dissolve, retornando os íons de cálcio e carbonato para a coluna d'água que, como consequência, aumenta a AT em águas profundas (MILLERO, 2013).

As diferentes espécies químicas do sistema carbonato, citadas nas equações 1-4, são denominadas de DIC (carbono inorgânico dissolvido, traduzido do inglês *dissolved inorganic carbon*), conforme expressão abaixo (Equação 6), indicada por Dickson (2007). Na água do mar a forma predominante do DIC são íons HCO_3^- (90%), íons CO_3^{2-} (9%) e apenas 1% na forma de CO_2 (aq). Em águas oceânicas o valor típico encontrado de pH é 8,2 e, neste valor, 89% das espécies de carbonato estão na forma de HCO_3^- (ZEEBE, 2012).

$$DIC = [CO_2^*] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (6)$$

A variação vertical de DIC é controlada pela bomba de solubilidade, bomba biológica e bomba de carbonato. O primeiro refere-se à um transporte físico de carbono, de acordo com a temperatura, para águas mais profundas. O segundo está ligado à formação de matéria

orgânica na superfície e eventuais transferências para o fundo, através da circulação, e o terceiro envolve os processos de formação, afundamento e dissolução de CaCO_3 , fornecendo íons de cálcio e DIC para águas mais profundas (WILLIAMS & FOLLOWS, 2011).

A solubilidade do DIC nos oceanos é controlada pela temperatura da água, pela AT e pelas trocas gasosas na interface oceano-atmosfera (MILLERO, 2013). Além disso, e em menor escala do que o efeito da temperatura, a variação na salinidade também pode afetar as concentrações de DIC em áreas sob influência de rios (WILLIAMS & FOLLOWS, 2011). Na superfície dos oceanos o DIC diminui quando a fotossíntese é alta e diminui em águas profundas, por conta da oxidação da matéria orgânica (MILLERO, 2013).

Em suma, as concentrações de DIC são controladas pelas trocas gasosas na interface oceano-atmosfera e pela atividade de processos biológicos. Enquanto a AT é controlada principalmente pela atividade biológica, através da produção e dissolução de estruturas de carbonato de cálcio e, em menor escala, pela produção primária e pela respiração heterotrófica (SARMIENTO & GRUBER, 2006). Sendo assim, a variação da temperatura, salinidade, DIC, AT e pH em águas marinhas superficiais são importantes para se entender a solubilidade de CO_2 atmosférico e o estado químico do sistema carbonato nos oceanos (SARMIENTO & GRUBER, 2006; FAY & MCKINLEY, 2013).

2.3 Fatores controladores da $p\text{CO}_2$ na interface oceano-atmosfera

Para entender o comportamento da $p\text{CO}_2$ na superfície do oceano, geralmente os processos controladores são divididos em duas vias: em processos físicos, que controlam a bomba de solubilidade do carbono inorgânico, e em processos biológicos, que incluem a fotossíntese, respiração e a calcificação (EMERSON & HEDGES, 2008; ITO *et al.* 2016).

A bomba de solubilidade é mediada por processos físicos associados à solubilidade do gás CO_2 e ao transporte de massas d'água. A eficiência destes processos incluem o efeito da temperatura sobre a $p\text{CO}_2$ no mar, as reações químicas do CO_2 em diluição e os processos físicos do movimento da água (LIBES, 2011). De uma forma geral, os gases tendem a ser mais solúveis quanto menor for a temperatura da água do mar. O oposto ocorre em altas

temperaturas, em que a solubilidade do CO₂ é menor e sua liberação gasosa para o ar é maior (ZEEBE, 2012).

A atuação da bomba biológica é outro processo importante que influencia a composição química da atmosfera e o do oceano, durante o fluxo de matéria orgânica da zona eufótica para as camadas profundas (RENFORTH & HENDERSON, 2017). Os processos biológicos envolvem a absorção de CO₂ pela fotossíntese, entrada do carbono na cadeia trófica e submersão até o fundo oceânico (HENSON *et al.*, 2019).

Nesse processo, uma parte considerável da matéria orgânica é transformada na forma dissolvida através da degradação dos procariotas heterotróficos. Estes organismos são capazes de utilizar diversas estratégias químicas para converter matéria orgânica em carbono orgânico dissolvido (DOC) ou inorgânico (DIC) (BERGO, 2017; HENSON *et al.*, 2019). Os organismos ao morrerem ou liberarem detritos estão também liberando formas de carbono. Esse carbono pode ser assimilado por microrganismos, como bactérias ou outros animais, e pode ser incorporado em estruturas biológicas (HENSON *et al.*, 2019). Estes são transportados através dos processos de advecção e mistura vertical para profundidades abaixo da camada de mistura. A parcela de carbono não remineralizada, afunda até o assoalho oceânico onde será sedimentado (LIBES, 2009).

De modo geral, os parâmetros controladores da $p\text{CO}_2$ na interface oceano-atmosfera podem ser modificados, espacial e sazonalmente, pelo fluxo de calor, entradas de água doce, alterações na circulação oceânica, no regime dos ventos e pela atividade biológica (FAY & MCKINLEY, 2013). Dentre os fatores que governam a dinâmica do carbono, a $p\text{CO}_2$ é considerada a mais determinante para descrever os fluxos entre oceano e atmosfera. Desta forma, quando a $p\text{CO}_2$ atmosférica for maior que a oceânica, o oceano tende a se comportar como sumidouro e, no caso contrário, o oceano tende a se comportar como fonte (TURA *et al.*, 2015; SARMIENTO & GRUBBER, 2006; TAKAHASHI *et al.*, 2002).

2.4 A $p\text{CO}_2$ no oceano Atlântico sudoeste

Entender as diferentes tendências nos fluxos de CO₂ entre a região costeira e oceano aberto é essencial para o desenvolvimento de modelos preditivos, levando em consideração as

trocas gasosas em escala regional, sazonal e global (UPSTILL-GODDARD *et al.*, 2006). Apesar do aumento no número de estudos envolvendo fluxos de CO₂ no oceano Atlântico sudoeste na última década (ITO *et al.*, 2005; ITO *et al.*, 2016; BORGES *et al.*, 2005; ARRUDA *et al.*, 2015; LENCINA-AVILA *et al.*, 2014), ainda assim a região é considerada relativamente pobre em estimativas, uma vez que, boa parte dos resultados discutidos foram gerados a partir de interpolações de grandes áreas (FAY & MCKINLEY, 2013; LENCINA AVILA *et al.*, 2014).

Na tentativa de compreender os fluxos de CO₂ no oceano Atlântico sudoeste, Ito *et al.* (2005) compararam transectos sobre as regiões de plataforma e oceano aberto, caracterizando-os como sumidouro ou fonte de CO₂. De acordo com estes autores, as principais contribuições para os padrões observados foram determinadas na região de oceano aberto pela temperatura da água do mar. Contudo, divergindo da região de oceano aberto, os processos que dominaram a região de plataforma continental foram as atividades biológicas e os processos de mistura de massas d'água na superfície.

Segundo Arruda *et al.* (2015), além da temperatura, e com efeitos opostos, os valores de DIC também contribuem com a variabilidade da *p*CO₂ no oceano Atlântico sudoeste. Na região sobre a plataforma continental, estes autores citaram a importância dos valores da alcalinidade na regulação da *p*CO₂. A fim de avaliar a dinâmica nas plataformas, eles utilizaram dados de *p*CO₂ modelados e apontaram que as regiões costeiras internas atuam como fontes fracas, com fluxo entre 0 e 0,5 mol C m⁻²ano⁻¹, enquanto a região costeira mais externa, ou seja, aquela em contato com o oceano aberto, segue a tendência de sumidouros de CO₂ atmosférico, com fluxo entre -1,5 e 0,5 mol C m⁻²ano⁻¹. Os autores também discutem que o oceano Atlântico sudoeste atua em média como sumidouro de CO₂.

Ito *et al.* (2016) compararam medidas de *p*CO₂ do ar e da superfície do oceano em diferentes transectos ao longo do oceano Atlântico sudoeste de 21,5° a 34,9° S, entre as estações de primavera e verão, com fluxos médio de CO₂ em 0.4 mol CO₂ m⁻²ano⁻¹ (WANNINKOFF, 1992) para a região sudoeste. Os autores avaliaram a distribuição de *p*CO₂ na região de estudo considerando as propriedades termohalinas e ambientais. No estudo, os autores também apontam a importância de se compreender os diferentes papéis desempenhados pelas variáveis como controladores das trocas de carbono e CO₂.

O trabalho de Lencina-Avila *et al.* (2016) inclui medidas contínuas de *f*CO₂ *in situ* ao longo da linha 35° S no oceano Atlântico Sudoeste. Os autores supracitados ressaltaram a importância desta região a nível global, avaliando que ao longo do cruzeiro, todo o oceano se

comportou como sumidouro de CO₂ atmosférico, com fluxo de CO₂ de -3,1 (± 2) mmol m⁻²dia⁻¹ (WANNINKOFF 1992), associando como principais controladores a temperatura e a salinidade da superfície do mar. Carvalho *et al.* (2021) confirmam este comportamento como sumidouro ao longo de 35°S, relacionando com a dominância de diatomáceas.

Recentemente, Pezzi *et al.* (2021) demonstraram que vórtices oceânicos de núcleo quente advindos da Corrente do Brasil (CB), comumente encontrados na região de estudo, conseguem modificar os parâmetros no oceano e na atmosfera circundante, contribuindo significativamente para o balanço de carbono atmosférico. Os autores estimam a contribuição dos vórtices de 0,3 (± 0,04) mmol.m² de CO₂ para a atmosfera por dia no oceano Atlântico sudoeste. Estimativas considerando 86 dias de duração de vórtices de núcleo quente, resultaram em 25,8 (± 3,56) mmol.m² de emissão de CO₂.

2.5 A pCO₂ nas plataformas continentais do oceano Atlântico sudoeste

As regiões de plataforma continental cobrem uma área de 22 x 10⁶ km² de extensão, correspondente a uma área entre 7 e 10% do oceano global (LARUELLE *et al.*, 2013). Apesar de compor uma pequena parcela do oceano global, os autores apresentam uma contribuição de 0,7 mol C m⁻².ano⁻¹ no fluxo de carbono emitido para atmosfera, cerca de 40% mais intenso do que o oceano aberto.

Borges *et al.* (2005) esclarecem que a interface oceano-atmosfera em regiões sobre a plataforma continental estão entre as zonas mais dinâmicas, em termos de processos biogeoquímicos. Esta característica é resultado da entrada de grandes quantidades de matéria orgânica e nutrientes originados dos continentes, diante disso, são esperadas intensas trocas gasosas de CO₂ (BORGES *et al.*, 2005; ITO *et al.* 2016).

No contexto global, Laruelle *et al.* (2014) estimaram uma absorção de 0,19 (± 0,05) Pg C ano⁻¹ em CO₂ atmosférico pelos mares da plataforma continental. No entanto, considerando as regiões equatoriais e subtropical, os mares sobre a plataforma atuaram como fontes leves de CO₂ para a atmosfera, o equivalente a < 0,01 Pg C.ano⁻¹ no Atlântico sul (LARUELLE *et al.* 2014; LACROIX *et al.*, 2021).

A porção do oceano na margem continental possui mecanismos reguladores importantes no ciclo global do carbono, pois atua no afundamento da matéria orgânica, desnitrificação, remineralização e transporte de matéria orgânica particulada para o oceano aberto (SIGNORINI *et al.* 2013). Esses processos contribuem para a distribuição de nitrogênio e carbono oriundos das áreas costeiras, sendo direcionados aos compartimentos sedimentar, atmosférico e oceano aberto (RABOUILLE *et al.*, 2001).

Devido às diferenças nos processos biogeoquímicos, a região oceânica sobre a plataforma continental segue uma divisão em duas porções, a zona proximal e a zona distal. A zona costeira proximal tende a ter grandes entradas de nutrientes, matéria orgânica particulada e dissolvida pelo transporte de baías, estuários, rios, lagos e alagadiços. A coluna d'água nessas regiões tem em média 20 metros de profundidade e ocorre a relação entre os processos de reciclagem do sedimento e utilização dos nutrientes na camada fótica, onde as taxas de produção e respiração ocorrem simultaneamente (RABOUILLE *et al.*, 2001).

A zona distal ocorre em regiões oceânicas sobre a plataforma até em média 200 m de profundidade, que equivale a média da quebra de plataforma. Nessas regiões há uma estratificação vertical da coluna d'água, em que na camada superior há o predomínio da produtividade primária e a camada inferior é dominada por processos de mineralização e transferência de partículas para o sedimento (RABOUILLE *et al.*, 2001).

Em suma, a zona proximal apresenta características de metabolismo heterotrófico dominante, marcada principalmente pela remineralização da matéria orgânica de origem terrestre, enquanto a zona distal é definida com a predominância do metabolismo autotrófico como resultado do transporte da matéria orgânica marinha para as regiões de oceano aberto (RABOUILLE *et al.*, 2001).

Considerando estes fatores, geralmente a região costeira atua como fonte de gases atmosféricos e climaticamente ativos, impactando o balanço global de carbono (UPSTILL-GODDARD *et al.*, 2006). No entanto, até pouco tempo, estas regiões eram associadas a intensa produtividade primária oceânica e, portanto, acreditava-se que contribuía como sumidouro de CO₂ (LACROIX *et al.*, 2021).

Laruelle *et al.* (2014) apontam que os principais controladores da dinâmica de CO₂ na plataforma continental são a temperatura e a atividade biológica. Somando-se a isso e considerando o Atlântico sudoeste, Ito *et al.* (2016) incluem a dissolução e deposição de

carbonatos nos sedimentos, a dinâmica dos vórtices e a entrada de DIC por rios, como fatores que devem ser considerados como controladores nestas regiões.

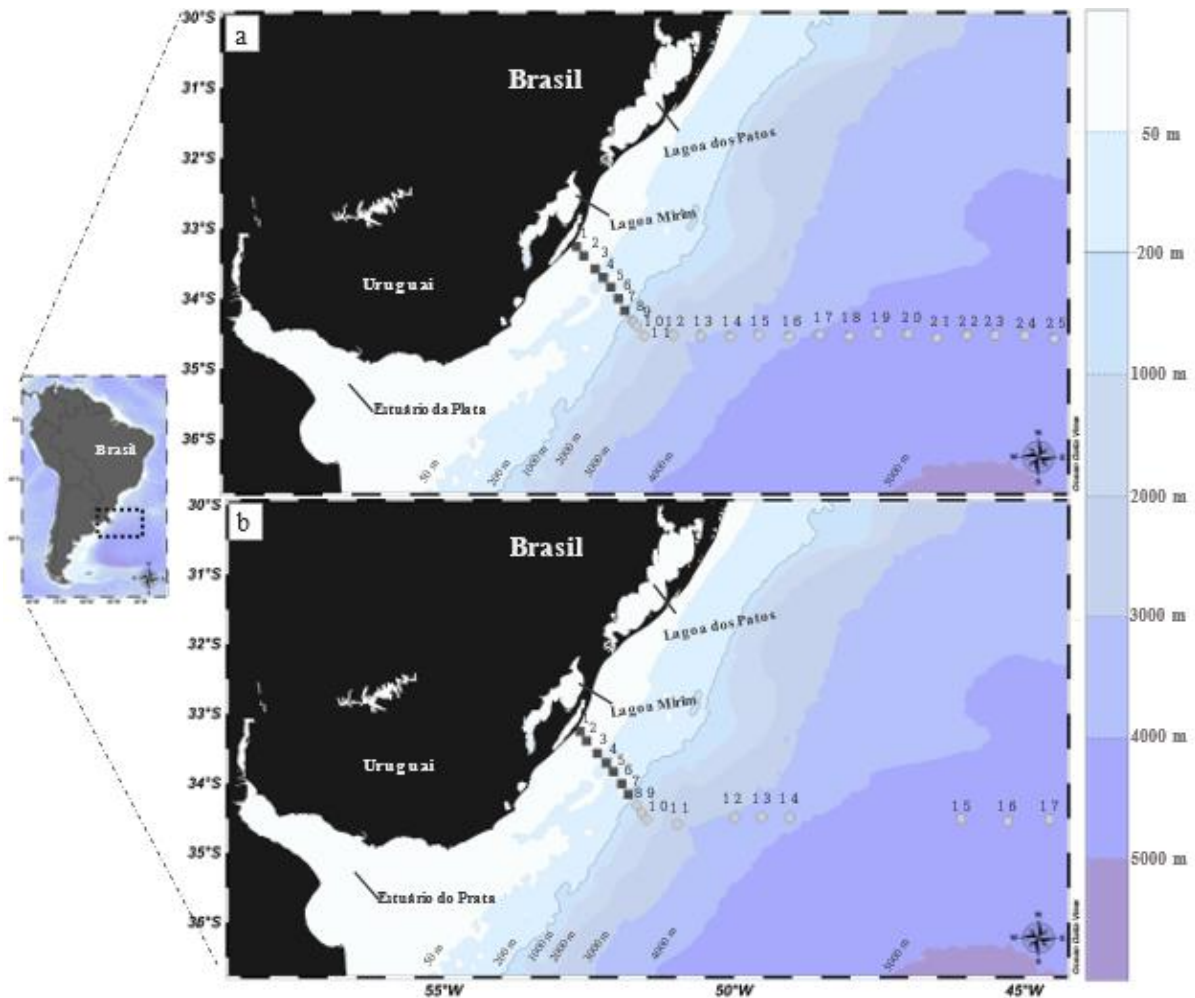
Estudos investigando o comportamento da $p\text{CO}_2$ e seus controladores no oceano Atlântico sudoeste continuam escassos, principalmente, utilizando medidas de alta resolução espacial (como também análises de $p\text{CO}_2$, pH, DIC e AT) desde as plataformas continentais ao mar aberto entre diferentes estações do ano (TAKAHASHI *et al.*, 2002; ITO *et al.*, 2005; TAKAHASHI *et al.*, 2009). Apesar da importância dada ao Atlântico sudoeste como contribuinte na absorção global de CO_2 atmosférico, ainda há poucas observações e muitas lacunas sobre os reais comportamentos e tendências, como apontado por Bakker *et al.* (2016) sobre o banco de dados *Surface Ocean CO_2 Atlas* (SOCAT). Nesse sentido, emerge como lacuna científica uma melhor compreensão dos processos reguladores das concentrações e fluxos de CO_2 .

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

Em 2007 foi iniciado um projeto intitulado de Circulação Meridional do Atlântico Sul (SAMOC), conduzido por grupos do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP) e de outros países, como Uruguai, Argentina, Estados Unidos, África do Sul e França. A partir de 2017 configurou-se como uma nova contribuição ao SAMOC, o projeto chamado SAMBAR (SAMOC *Basin-wide Array*, com financiamento pela FAPESP). Este projeto surgiu com o objetivo de entender a variabilidade das propriedades físico-químicas da água do mar na região, bem como compreender melhor o transporte de massas entre as correntes e, assim, correlacionar com os impactos causados pela mudança climática na Circulação Meridional de Revolvimento do Atlântico Sul (SAMOC) ao longo dos anos.

Figura 4: Localização das estações amostradas ao longo do transecto no oceano Atlântico sudoeste.



Legenda: Campanhas SAMBAR durante o outono de 2018 (a) e o inverno de 2019 (b). As linhas na região oceânica refletem a profundidade das isóbatas (m). As estações são indicadas pelos números sobre o transecto. Os símbolos quadrados refletem as estações sobre a plataforma continental e os círculos são as estações sobre o talude e oceano aberto.

Fonte: Autor

No presente estudo, foram utilizados os dados *in situ* de 2 campanhas oceanográficas (2018 e 2019) a bordo do navio oceanográfico *Alpha Crucis*, do IO/USP, ao longo de um transecto perpendicular à costa da América do Sul. O primeiro cruzeiro ocorreu entre os dias 23 e 30 de abril de 2018 (com coletas entre 25 e 30 de abril), no final do outono austral e o segundo cruzeiro ocorreu entre 17 de junho e 2 de julho de 2019 (com coletas entre 21 e 28 de junho), no início do inverno austral. Os dados do transecto foram analisados separando a região costeira, localizada entre as latitudes 33° - 34.5°S e longitudes 53° - 51.5°W, e a região oceânica (incluindo o talude) na latitude 34.5°S e de 51.5° - 44.3°W (**Figura 4**).

3.1.1 Caracterização do oceano Atlântico sudoeste

No Atlântico Sul, a Corrente do Brasil (CB) é a corrente de contorno oeste associada ao Giro Subtropical (SILVEIRA *et al.*, 2000). Origina-se abaixo de 10°S, na região onde o ramo mais ao sul da Corrente Sul Equatorial (CSE) se bifurca, formando também a Corrente do Norte do Brasil (CNB) (STRAMMA, 1991; SILVEIRA *et al.*, 1994). A CB então flui para sul, bordejando o continente sul-americano até a região da Convergência Subtropical (33-38°S), onde conflui com a Corrente das Malvinas (CM) e se separa da costa (**Figura 5**). A CM, por sua vez, é formada a partir da corrente Circumpolar Antártica que ao atravessar o Estreito de Drake deflete e flui para o norte, ao longo da costa Argentina, até encontrar a CB, próxima a latitude do Rio da Prata, separando-se da costa, em média, em torno de 39°S (OLSON *et al.*, 1988).

A Água Tropical (AT) é uma massa de água superficial, quente e salina devido à intensa radiação e evaporação, que é transportada pela CB em direção ao sul (SILVEIRA *et al.*, 2000). Quando a AT se encontra com a Água da Pluma do Rio da Prata (APP) ocorre a formação da Água Subtropical de Plataforma (ASTP) (MOLLER *et al.*, 2008).

A região sobre a plataforma sul do Brasil e do Uruguai é fortemente controlada por variações sazonais e interanuais, por ser modulada pela descarga do Rio do Prata e das lagoas Patos-Mirim (PIOLA *et al.*, 2005). Nessa região é formada a APP, que apresenta baixa salinidade e grande quantidade de nutrientes (MOLLER *et al.* 2008; BORDIN *et al.* 2019). Durante o outono, a pluma do Prata tende a estar na porção mais ao sul do Brasil, enquanto no inverno, o vento tende a deslocar a pluma no sentido norte, podendo alcançar latitude de 28°S, porém ocupando uma faixa mais estreita sobre as águas superficiais da plataforma (MOLLER *et al.*, 2008). A Água Central do Atlântico Sul (ACAS), formada na região por processos de subducção dentro da termoclina, pode subir à superfície através de processos de mesoescala, trazendo águas mais frias e ricas em nutrientes (PEZZI *et al.*, 2009).

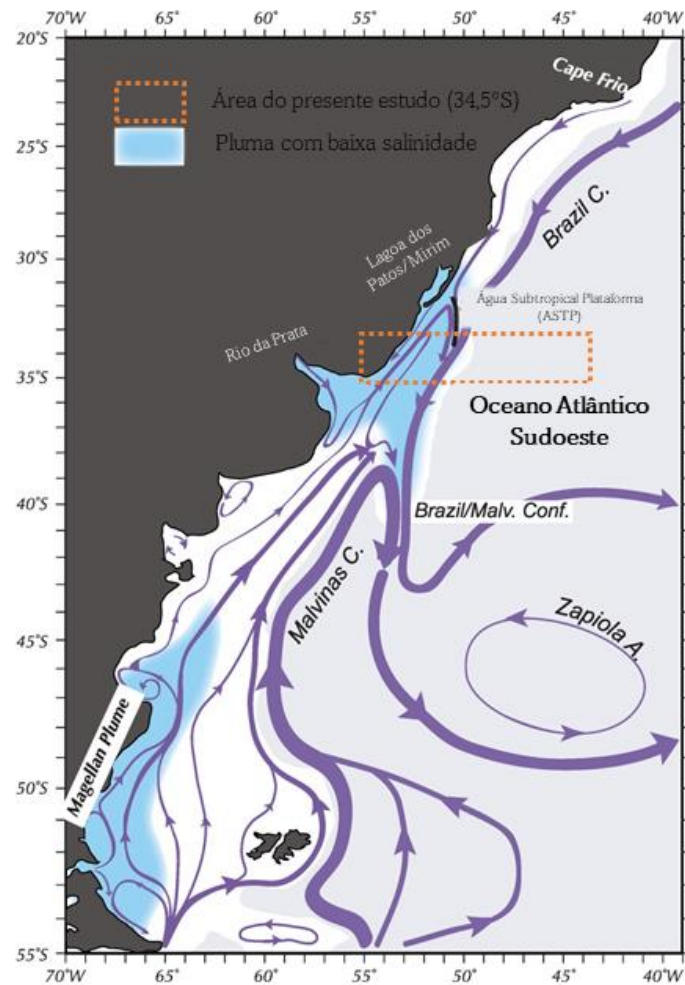
O escoamento da CB na direção sul-sudoeste e o escoamento da CM na direção nortenordeste causam uma região frontal de forte gradiente de vorticidade potencial em torno de 36°S, com o predomínio de meandros, vórtices e filamentos denominado Confluência Brasil Malvinas (CBM) (FRANCISCO *et al.*, 2007). Esta região apresenta gradientes térmicos que são fortemente variáveis no tempo e no espaço (REID *et al.*, 1977, LEHECKIS & GORDON, 1982; OLSON *et al.*, 1988; PODESTA, 1997; SOUZA & ROBINSON, 2004). A CBM é uma

das regiões mais ativas nas trocas de calor e momentum com a atmosfera no oceano (CHELTON *et al.*, 1990), e a absorção de CO₂ atmosférico através de processos biológicos tem valor médio de -3,17 (\pm 2,2) mmol CO₂ m⁻².dia⁻¹ (LENCINA-AVILA *et al.*, 2016), sendo considerada uma área importante no oceano global para este processo (MOORE *et al.*, 2000; GARCIA *et al.*, 2004).

De maneira geral, a circulação meridional de revolvimento no oceano Atlântico (AMOC) consiste em um dos maiores sistemas de circulação de massas d'água do oceano mundial, redistribuindo calor, sal, oxigênio, C e nutrientes e influenciando o clima em todo o planeta (CAESAR *et al.* 2018). Desta forma, compreender os oceanos globais e os fluxos de CO₂ se torna fundamental para o entendimento do ciclo do carbono e seus possíveis impactos.

As instabilidades causadas pela interação entre as águas quentes da CB com as águas frias da CM resultam em estruturas de mesoescala muito distintas, como meandros e vórtices (LEGECKIS & GORDON, 1982; LENTINI *et al.*, 2002). Estas estruturas, juntamente com as instabilidades intrínsecas da CB e CM, dominam a dinâmica da região da CBM (GARZOLI & SIMONATO, 1990) e contribuem para a redistribuição das propriedades biogeoquímicas (DE OLIVEIRA CARVALHO *et al.*, 2019).

Figura 5: Esquema ilustrando a dinâmica das correntes superficiais no oceano Atlântico sudoeste.



Legenda: Em lilás as principais correntes de superfície no oceano Atlântico sudoeste. O quadrado laranja pontilhado refere-se a região do transecto. A linha preta corresponde à massa d'água ASTP. A cor azul indica a região onde a salinidade da superfície do mar (SSS) é menor que 33,5.

Fonte: STRUB *et al.*, 2015. Adaptado pela autora, 2021.

3.2 Desenho amostral

Durante os cruzeiros oceanográficos, a aquisição de dados físico-químicos da coluna d'água e coletas de amostras discretas em cada estação hidrográfica foram realizadas por meio do conjunto Sea Bird Electronics® Inc. (SBE) CTD-Rosette modelo SBE 911 plus, equipado com 24 garrafas Niskin. Dentre os parâmetros discretos mensurados estão o oxigênio dissolvido (OD), nutrientes (nitrato, fosfato e silicato), AT, pH e DIC. Os dados contínuos de OD foram

medidos a partir de sensor acoplado ao CTD e calibrados no laboratório do navio, a partir de amostras discretas pela titulação de Winkler (1888).

As medidas de pH foram realizadas em amostras discretas ao longo da coluna d'água através do método potenciométrico (SOP 6a, descrito em Dickson *et al.* 2007). As amostras discretas de AT e DIC ao longo da coluna d'água foram analisadas por titulação potenciométrica em cela fechada, de acordo com o método descrito por Dickson *et al.* (2007) – SOP 2 e 3a pela equipe do Laboratório de Estudos do Oceano e do Clima da FURG (LEOC/FURG). Foram ainda coletadas amostras discretas para análise de AT na camada de mistura, e analisadas por titulação potenciométrica em cela aberta (SOP 3b, Dickson *et al.* 2007) no Laboratório de Oceanografia Química da UERJ (LABOQUI/UERJ), utilizados nesta dissertação. As amostras para análise de nutrientes (nitrato, fosfato e silicato) coletadas durante os Cruzeiros SAMBAR 2018 e 2019 foram processadas pelo Laboratório de Nutrientes e Micronutrientes Traços no Oceano do Instituto Oceanográfico da USP (LABNUT - IO – USP) e os dados foram cedidos gentilmente pela professora Coordenadora Dra. Elisabete S. Braga (Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo).

De modo a dar enfoque às propriedades da superfície do mar, foram considerados apenas os dados relativos à camada superficial da região de estudos (entre 2,0 e 6,6 m). Em relação a divisão espacial, foi estabelecido como região de plataforma as estações localizadas até a isóbata de 200 metros, o que inclui as estações de 1 a 7 em ambos os cruzeiros. As demais estações foram consideradas região de talude e oceano aberto. Para a identificação das massas d'água presentes na região de superfície do transecto, foram utilizadas as características termohalinas descritas por Bianchi *et al.*, (1993), Piolla *et al.* (2000) e Moller *et al.* (2008) e indicadas na tabela abaixo (**Tabela 1**).

Tabela 1: Intervalos de temperatura potencial e salinidade utilizados na identificação das massas d'água do oceano Atlântico Sul.

Massa d'água	Intervalo termohalino		Autores
	Temperatura	Salinidade	
Água da Pluma do Prata (APP)	$T > 10^{\circ}\text{C}$	$S \leq 33.5$	
Água Subtropical de Plataforma (ASTP)	$T > 14^{\circ}\text{C}$	$33.5 < S < 35.3$	Piola <i>et al.</i> (2000)
	$T > 18.5^{\circ}\text{C}$	$35.3 \leq S < 36$	Moller <i>et al.</i> (2008)
Água Tropical (AT)	$T \geq 18.5^{\circ}\text{C}$	$S \geq 36$	
Água Central do Atlântico Sul (ACAS)	$T \leq 18.5^{\circ}\text{C}$	$S \geq 35.3$	

Legenda: Temperatura potencial da água do mar (T); Salinidade (S).

Os dados de SST e SSS foram coletados continuamente (intervalo de 10 segundos) ao longo do trajeto, através do Termosalinógrafo (SBE 45 MicroTSG), calibrados por meio de amostras discretas de água do mar e analisadas em autosalinógrafo a bordo. Os dados de temperatura do ar, intensidade do vento e pressão atmosférica também foram obtidos continuamente a partir da estação meteorológica do navio *Alpha Crucis*.

Para a aquisição dos dados da fração molar de CO_2 ($x\text{CO}_2$), foi utilizado um sistema fechado com um equilibrador água-ar, acoplado a um detector de CO_2 do tipo IRGA (*Infra-red Gas Analyser - EGM-4 Environmental Gas Monitor for CO_2 , PP System's*). As medidas de $x\text{CO}_2$ foram realizadas continuamente a bordo, gerando dados a cada minuto. As medidas de branco foram realizadas automaticamente num intervalo de 40 min, com a finalidade de evitar ruídos na amostragem, os valores de branco foram removidos antes das análises estatísticas.

A partir do IRGA é produzido um estado de equilíbrio entre a água do mar e o ar de dentro do equilibrador em um fluxo contínuo. Isto é feito a partir de uma bomba, que fica posicionada na parte externa do equipamento e estimula o processo de equilíbrio dos gases. Após a aquisição dos dados, há uma rotina de tratamento para corrigir a pressão atmosférica e a pressão parcial do vapor de acordo com Weiss & Price (1980). Para os cálculos de conversão da $x\text{CO}_2$ em $p\text{CO}_2$, foram utilizados os dados de salinidade, temperatura e pressão (TAKAHASHI *et al.*, 2009).

Os valores de CO_2 do ar foram fixados em 405,295 μatm em 2018 e 408,186 μatm em 2019. Estes valores correspondem ao valor médio da concentração atmosférica estimada nos meses e na faixa de latitude média da amostragem, com valores de incerteza de 0,178 μatm em 2018 e 0,075 μatm em 2019. Estas estimativas foram retiradas da página da NOAA Referência

de Gases de Efeito Estufa de Dióxido de Carbono Atmosférico (https://gml.noaa.gov/aftp/data/trace_gases/co2/flask/surface/).

3.3 Tratamento dos dados

Os dados foram tratados e plotados espacialmente em gráficos e mapas com o uso do software *Ocean Data View* (SCHLITZER, 2013). Além disso, para entender a composição termohalina, foram produzidos diagramas TS na superfície do oceano a partir do uso do mesmo software.

As análises também foram conduzidas a partir do software R (R Core Team, 2021). Para a inclusão das variáveis categóricas das massas d'água presentes em cada estação, separação dos dados entre plataforma e oceano de acordo com a isóbata de 200 metros e para as análises descritivas foram utilizados os pacotes *dplyr* (WICKHAM *et al.*, 2021), *plotrix* (LEMON, 2006), *ggplot2* (WICKHAM, 2016) e *readxl* (WICKHAM & BRYAN, 2019). Para as análises multivariadas foram utilizados os pacotes *FactoMineR* (LE *et al.*, 2008), *factoextra* (KASSAMBARA & MUNDT, 2020), *Vegan* (OKSANEN *et al.*, 2020) e *dunn.test* (DINNO *et al.*, 2017).

3.3.1 Dados de sensoriamento remoto

Os dados da SST e CI-*a* foram obtidos a partir do sensor *Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer* (MODIS) do satélite AQUA, com nível 3 de processamento.

A resolução dos dados de SST é de 4 km, em período de 8 dias (23/04/2018 a 01/05/2018 e 18/06/2019 a 26/06/2019) e do tipo *binned* (<http://thredds.jpl.nasa.gov/las/getUI.do>). Os dados de temperatura foram utilizados como auxílio na identificação de estruturas semelhantes a vórtices e frentes oceânicas, comumente relatadas na região de estudo. Os dados de CI-*a* foram

obtidos a partir do sensor MODIS-Aqua e gerados de acordo com o algoritmo OCx. A projeção foi de 8 dias (23/04/2018 a 30/04/2018 e 23/06/2019 a 30/06/2019) com resolução de 4 km.

Com o intuito de compreender a hidrodinâmica local e as propriedades físicas envolvidas na região de estudo, foram utilizados resultados da reanálise global da física do oceano. Os resultados desta modelagem estão disponíveis no sítio virtual do CMEMS (<https://resources.marine.copernicus.eu/>) e são oriundas da versão v3.6_STABLE do modelo Nucleus for European Modelling of the Ocean (NEMO), configurado para ter 1/12° de resolução horizontal (cerca de 9 km) e 50 níveis verticais. Os resultados estão disponíveis para o período compreendido entre 1993 e 2019, compostos por médias mensais ou diárias. As condições iniciais do modelo são provenientes do ECMWF ERA-Interim e, mais recentemente, da reanálise do ERA5. Além disso, o modelo também possui um sistema de assimilação de dados altimétricos e de temperatura superficial obtidos por satélites, dados coletados *in situ* de perfilagens verticais de salinidade e temperatura além da concentração de gelo marinho. Para o presente trabalho, apenas os parâmetros físicos da superfície do oceano de temperatura, as componentes zonais e meridionais da velocidade e a altura da superfície do mar foram utilizadas. O domínio do modelo utilizado no presente estudo está compreendido entre as latitudes 30°S e 37°S e as longitudes 44°W e 59°W.

3.3.2 Cálculos da pressão parcial do CO₂ (pCO₂)

Os resultados iniciais gerados pelas leituras do IRGA são em xCO₂, que se refere ao número de moléculas de dióxido de carbono em um determinado número de moléculas de ar. Geralmente, usa-se esta estimativa porque uma molécula de gás no ar seco tende a não sofrer alterações quando há variações na temperatura e na pressão.

Desse modo, a primeira etapa para obter a pressão parcial do CO₂ no equilibrador é determinar a pressão total de mistura. Para este fim, usamos o método de Weiss & Price (1980) indicado na Equação 7.

$$p\text{CO}_2 \text{ eq} = x\text{CO}_2 \text{ eq} \cdot (P_{\text{eq}} - P_{\text{w}(\text{eq})}) \quad (7)$$

onde:

P_{eq} = Pressão barométrica no equilíbrio

$P_{w(eq)}$ = Pressão do vapor d'água (em atm) calculada para a temperatura do equilibrador

A Equação 8 foi utilizada para calcular a pressão do vapor d'água como indicado por Weiss & Price (1980), considerando a temperatura e a salinidade.

$$\text{Ln}p_{H_2O} = 24.4543 - 67.4509 (100/T) - 4.8489 \ln (T/100) - 0.000544 S \quad (8)$$

Onde:

p_{H_2O} = pressão de vapor d'água em atm;

T = Temperatura do equilibrador em Kelvin;

S = Salinidade em ppm;

Além destes cálculos, há também um ajuste necessário em relação à temperatura *in situ* como sugerido por Takahashi *et al.* (1993). O valor de 0.0423°C na equação é considerado uma constante e foi determinado por Takahashi (2009) (Eq. 9).

$$(pCO_2)_{eq \text{ corrigida}} = (pCO_2)_{eq} \text{EXP} [0,0423 (T_{in-situ} - T_{eq})] \quad (9)$$

3.3.3 Cálculos do Fluxo de CO₂ (FCO₂)

Para calcular a taxa de difusão de CO₂ na interface atmosfera-oceano foram utilizados o cálculo de Fluxo de CO₂ (FCO₂) indicado abaixo (Eq. 10):

$$FCO_2 = k \cdot k_o \cdot (\Delta pCO_2)_{oceano-atmosfera} \quad (10)$$

Onde:

k = Velocidade de transferência do gás em função da velocidade dos ventose do número de Schmidt;

k_o = Solubilidade de CO_2 na água do mar (segundo Weiss, 1974);

$(\Delta p\text{CO}_2)_{\text{oceano-atmosfera}}$ = Diferença entre a $p\text{CO}_2$ do oceano com a $p\text{CO}_2$ da atmosfera;

A diferença entre a $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$) na interface atmosfera-oceano vai determinar a direção na transferência líquida entre os dois compartimentos. A razão entre a taxa de difusão viscosa e molecular é representada pelo k (WEISS, 1984). Neste estudo, os coeficientes de k calculados foram comparados entre 3 trabalhos: Wanninkhof (1992), Nightingale et al. (2000), Wanninkhof (2014), representados como W92, N00 e W14, respectivamente. As equação utilizadas para os cálculos de k estão resumidas abaixo (**Tabela 2**).

Tabela 2: Equações dos coeficientes de transferência de CO_2 em diferentes trabalhos.

Equações de transferência de CO_2	Autores
$k=0,39 u^2. (660/Sc)^{-1/2}$	Wanninkhof (1992)
$k=[0,222u^2+0,1u]. (660/Sc)^{-1/2}$	Nightingale <i>et al.</i> (2000)
$k=0,251 <u^2>. (Sc/660)^{-1/2}$	Wanninkhof (2014)

Legenda: Coeficiente de transferência (k); Velocidade do vento em m.s^{-1} a 10 metros acima do nível do mar; Número de Schmidt (Sc);

3.3.4 Cálculos da $p\text{CO}_2$ normalizada ($Np\text{CO}_2$)

Para remover o efeito da temperatura sobre os dados de $p\text{CO}_2$ amostrados, os dados foram normalizados utilizando a temperatura média da superfície da água durante os períodos de amostragem (outono e inverno). Os valores médios observados de temperatura para 2018 foi de $22,5^\circ\text{C}$ (outono) e em 2019 foi de $17,9^\circ\text{C}$ (inverno). Desta forma, retira-se o efeito da variabilidade da temperatura sobre a $p\text{CO}_2$ durante o período coletado. Os cálculos seguem os preceitos indicados por Takahashi *et al.* (2002) e Takahashi *et al.* (2009) conforme equação (Eq. 11):

$$NpCO_2 = (pCO_2) \text{ EXP}[0,0423 (SST_M - SST) - 4,35 \times 10^{-5} [(SST_M)^2 - (SST)^2]] \quad (11)$$

Onde:

pCO_2 = Valor da pCO_2 ;

SST_M = Média da temperatura (°C) observada na superfície do mar;

SST = Valores de temperatura (°C) na superfície do mar;

3.3.5 Análises Estatísticas

As análises estatísticas foram divididas em duas etapas, primeiramente a análise descritiva e verificação da normalidade, posteriormente, a análise exploratória e inferencial.

Foram utilizadas técnicas convencionais de estatística descritiva envolvendo medidas de tendência central e dispersão de dados (mediana e intervalo interquartil 25% e 75%) a fim de descrever o comportamento da pCO_2 da camada superficial marinha nas estações de coleta, entre as diferentes regiões e entre os anos amostrados. Os gráficos do tipo *box plot* foram utilizados para representar as medianas (linha central = q2) e os quartis q1 (linha inferior do retângulo) e q3 (linha superior do retângulo), também conhecidos como interquartil 25/75%, respectivamente (GOH & HUI, 2019).

Para a aplicação de testes paramétricos é requerido testar se os dados se ajustam a uma distribuição normal, sendo necessária, para tal análise, uma prova que compare a distribuição empírica observada com a distribuição normal teórica, usualmente, mediante a prova de Kolmogorov-Smirnov, teste indicado para amostras com $n \geq 30$ (FÁVERO & BELFIORE, 2017).

Como os dados discretos apresentaram uma distribuição não paramétrica (teste de Kolmogorov-Smirnov), mesmo após transformações logarítmica e de raiz cúbica, os testes utilizados na análise inferencial foram os testes de Wilcoxon signed rank, Wilcoxon-Mann-Whitney (nível de significância $p < 0,05$) e Kruskal-Wallis com o pós-teste de Dunn (nível de significância $p < 0,025$). Para as análises de correlação foram utilizadas a correlação de Spearman que é adequada para dados não paramétricos.

Os testes de Wilcoxon fornecem informações sobre as diferenças em cada par observado. Neste caso, a hipótese nula assume que não há diferenças significativas entre as medianas em uma população. Deste modo, foram utilizados os testes de Wilcoxon signed rank e Wilcoxon-Mann-Whitney, assumindo um nível de significância de 95% ($p < 0,05$), para estabelecer uma comparação entre os pares determinados, neste caso, associado às classes regionais e temporais.

A análise de Kruskal-Wallis com o pós-teste de Dunn (nível de significância $p < 0,025$) foi utilizada para verificar se havia ou não diferenças significativas entre as variáveis no aspecto espacial (plataforma x oceano), temporal diário (dia x noite) e anual (2018 x 2019) nas amostragens.

Uma das formas de se avaliar um grupo de dados de maneira integrada é efetuando a metodologia de estatística multivariada. A Análise de Componentes Principais (PCA) é um método de multivariância utilizado para a correlação entre as variáveis e os elementos ambientais. Uma das vantagens da utilização da PCA é a forma como se dispõe os dados permitindo a visualização dos principais componentes em mais de duas dimensões. Esta técnica foi utilizada neste estudo com o intuito de avaliar o comportamento da $p\text{CO}_2$ em relação aos nutrientes (nitrato, fosfato e silicato), o pH, a AT, o OD, o DIC, a temperatura e a salinidade entre as diferentes massas d'água encontradas. Para tal, os valores foram padronizados numa escala entre 0 e 1 para diminuir as diferenças de amplitude entre as variáveis (DENIS, 2021).

De acordo com o objetivo do estudo, a análise dos resultados foi dividida em cinco tópicos principais: 1) analisar o comportamento e a distribuição espaço-sazonal dos parâmetros relacionados com $p\text{CO}_2$, a partir de dados amostrados *in situ*; 2) identificar os mecanismos que induzem a variabilidade de $p\text{CO}_2$ na região de plataforma e de oceano aberto; 3) dimensionar as influências das propriedades físicas como a temperatura da superfície do oceano e a salinidade com as variáveis medidas *in situ* de pH, DIC, $p\text{CO}_2$ e AT; 4) Identificar o comportamento como fonte ou sumidouro de CO_2 ao longo do transecto (região de plataforma e oceano) e entre os dois períodos sazonais; 5) avaliar como os fluxos de mesoescala podem influenciar a capacidade de absorção e/ou liberação de CO_2 na interface oceano-atmosfera.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

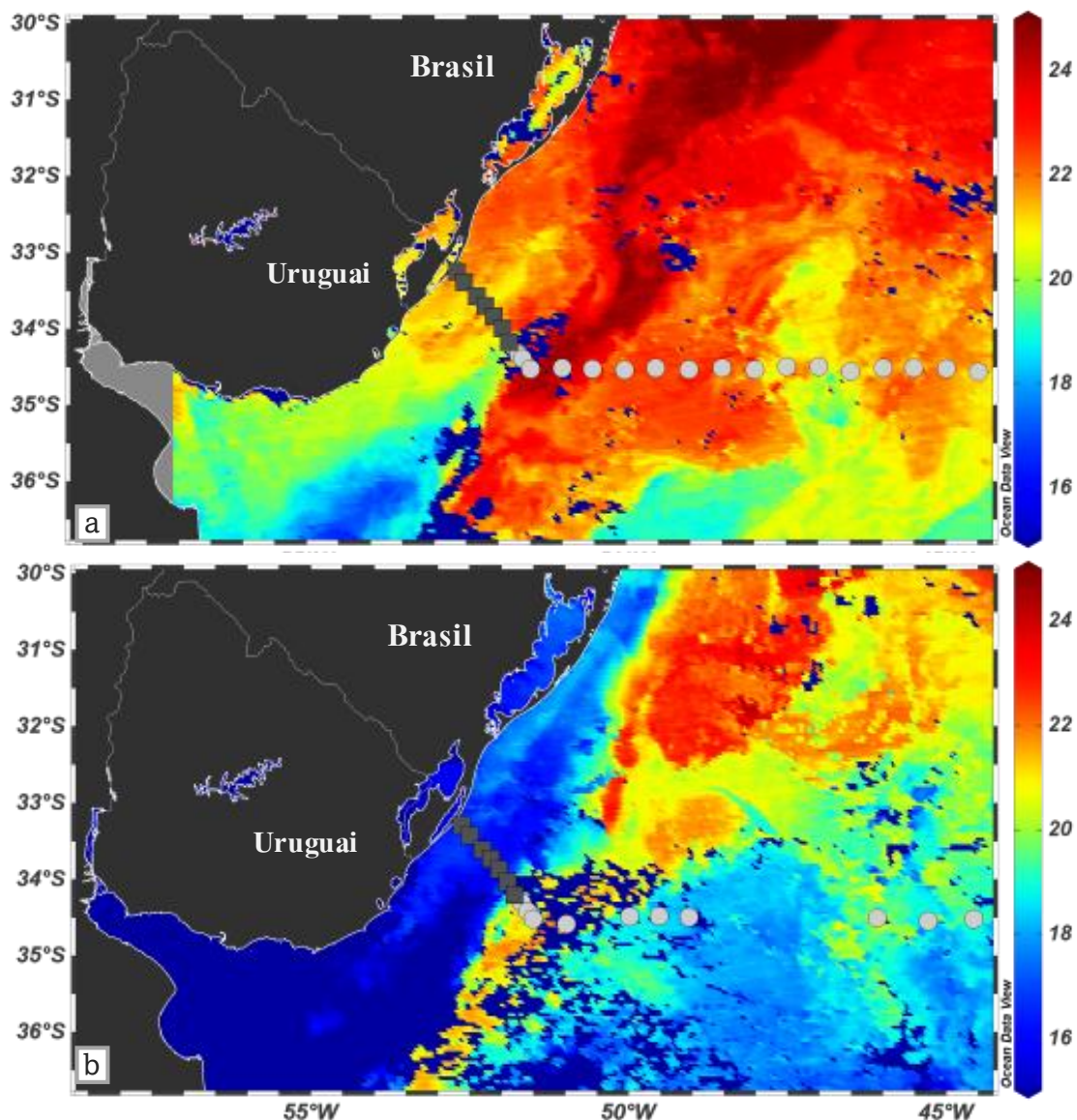
4.1 Distribuição espacial e sazonal da $p\text{CO}_2$ e demais parâmetros físico-químicos

Variações de SST no outono de 2018 e inverno de 2019 a partir da plataforma até águas oceânicas Atlânticas do sudoeste foram indicadas por imagens de satélite AQUA-MODIS (**Figura 6 – a, b**). Da mesma forma, os dados de SST e SSS do termosalinógrafo (**Tabela 3 e 4**) ao longo do transecto mostraram diferenças significativas entre os dois períodos (Wilcoxon-Mann-Whitney, $p < 0,001$), atingindo valores medianos (intervalo interquartil 25/75%) de 22,5 (22,2/22,9)°C e 36,2 (35,8/36,5) no outono de 2018 e 20,5 (18,9/21,9)°C e 35,5 (34,5/35,8) no inverno de 2019, respectivamente (**Figura 7 – a, b**).

A distribuição espacial de SST e SSS na superfície fornece observações ao longo do transecto das massas de água tipicamente encontradas no oceano Atlântico sudoeste (BIANCHI *et al.*, 1993; PIOLLA *et al.*, 2000; MÖLLER *et al.*, 2008). Nos dois períodos amostrados (**Figura 7**), as propriedades termohalinas (**Tabela 1**) indicaram que APP foi a massa d'água superficial dominante da região de plataforma. Após a plataforma continental, a predominância de ASTP foi encontrada na camada superficial da região de talude, enquanto AT e ASTP foram encontradas no oceano aberto durante o cruzeiro no outono de 2018 (**Figura 7 - c**). De modo geral, no cruzeiro de 2018 as águas mais quentes predominaram na área do transecto, indicando uma menor influência da APP durante o outono de 2018. No inverno de 2019, águas mais frias dominaram a região sob o transecto, com o predomínio de ASTP. Esses resultados indicam que a influência da APP sobre o transecto foi maior durante o inverno do que durante o outono.

Além disso, no inverno de 2019 foi observada a presença de ACAS entre ASTP e AT na região oceânica (**Figura 7 - d**). Moller *et al.* (2018) explicam que na região sul do Brasil e durante o inverno, a APP tende a ser transportada em direção ao norte e, por consequência, desloca a AT, ASTP e ACAS para longe da costa.

Figura 6: Temperatura da superfície do mar em °C (SST) durante o cruzeiro de 2018 (a) e o cruzeiro de 2019 (b) obtida pelo satélite AQUA-MODIS para a área de estudo.



Legenda: Os dados de satélite são do tipo binned e têm resolução de 4km com a média de 8 dias (23/04/2018 a 01/05/2018 e 18/06/2019 a 26/06/2019). Os símbolos quadrados no tom cinza escuro refletem as estações sobre a plataforma continental e os círculos cinza claro são as estações sobre o talude e oceano aberto.

Fonte: A autora, 2021.

A formação e subducção da ACAS, observada aqui apenas no início do inverno de 2019, ocorre no extremo oeste da convergência subtropical no Atlântico Sul, como consequência do encontro de diferentes massas na região do CBM (PEZZI *et al.*, 2009). A ACAS, em geral, está presente em camadas subsuperficiais, mas dependendo da intensidade dos ventos e feições de mesoescala, pode ressurgir na superfície dos oceanos, trazendo águas ricas em nutrientes e promovendo florações fitoplanctônicas (PEZZI *et al.*, 2009).

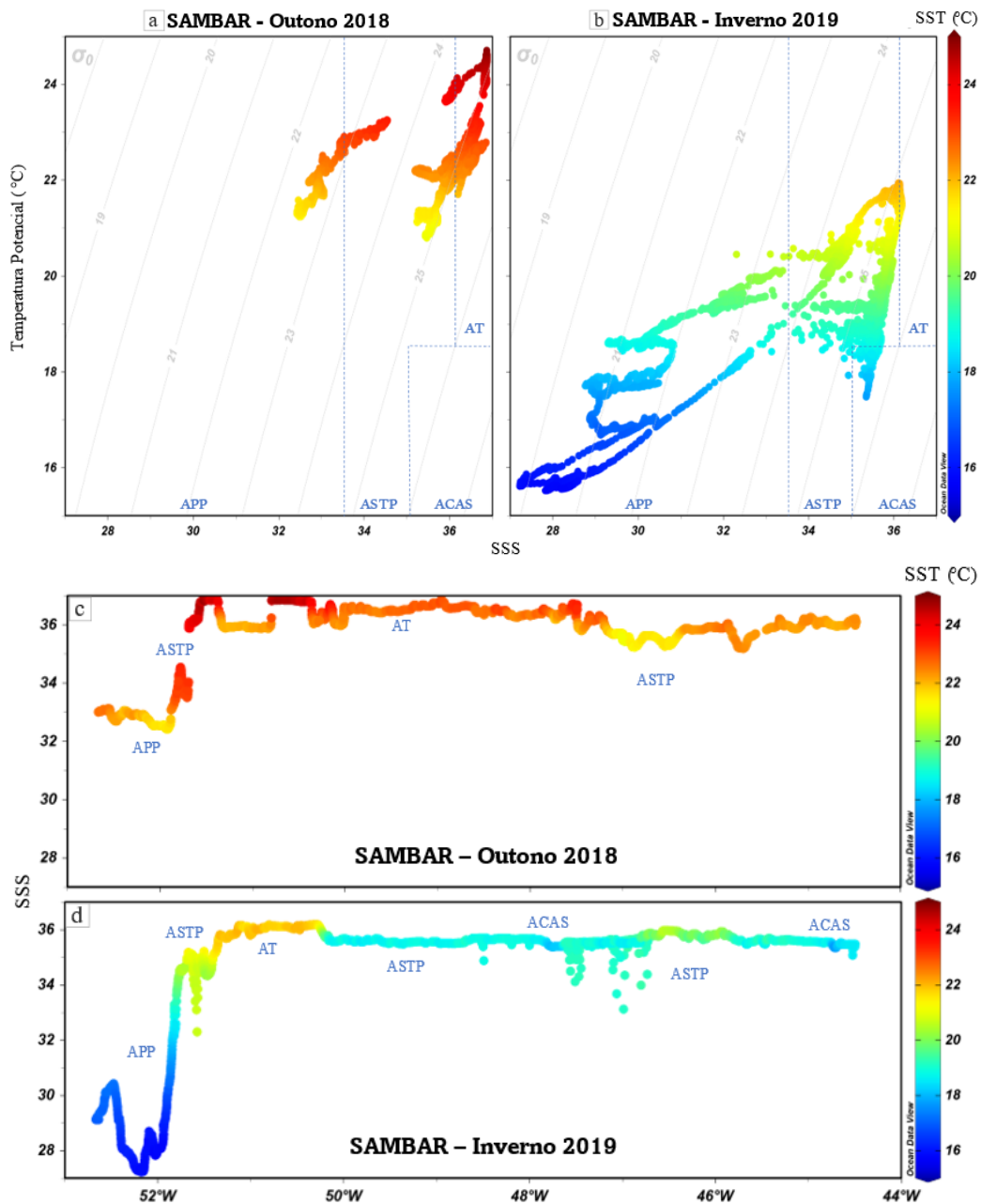
Conforme observado para SST e SSS, a $p\text{CO}_2$ da água do mar foi significativamente diferente entre o outono de 2018 e o inverno de 2019, com mediana (intervalo interquartil de 25/75%) de 379 μatm (369/386 μatm) e 433 μatm (408/467 μatm), respectivamente (Wilcoxon-Mann -Whitney, $p < 0,05$; **Figura 8 – a, b**). Quando comparada espacialmente, a $p\text{CO}_2$ apresentou diferenças significativas entre plataforma e oceano no outono de 2018 ($p < 0.05$) com mediana (25/75%) de 445 μatm (438/472 μatm) e 378 μatm (369/384 μatm), respectivamente (**Tabela 3 e 4**). Enquanto no inverno de 2019, a $p\text{CO}_2$ não apresentou diferença espacial significativa ($p > 0.05$), exibindo o mesmo valor de mediana (25/75%) de 433 μatm para a plataforma (417/467 μatm) e para o oceano (404/473 μatm).

Existem vários processos que podem influenciar na variação sazonal da $p\text{CO}_2$ do mar, dentre eles, o efeito térmico é considerado o principal fator que controla a solubilidade do CO_2 na região de estudo (ITO *et al.*, 2016). Além da SST, variações na SSS, AT e DIC associadas à produtividade primária, a circulação oceânica (SARMIENTO & GRUBER, 2006), bem como estruturas de mesoescala (PEZZI, 2005; ITO *et al.*, 2016), são processos que podem contribuir para a variação sazonal da $p\text{CO}_2$ aqui observada.

Estudos no Oceano Atlântico Sudoeste geralmente descrevem a região oceânica como um importante sumidouro e a região da plataforma continental como fonte de CO_2 para a atmosfera durante todas as estações (ITO *et al.*, 2005; ARRUDA *et al.*, 2015; ITO *et al.*, 2016). Este padrão espacial corresponde aos resultados observados neste estudo no outono de 2018. No entanto, ao longo do transecto no inverno de 2019, este comportamento não foi observado.

A variação de $\Delta p\text{CO}_2$ indica que quando os valores são negativos o oceano está absorvendo CO_2 , enquanto os valores positivos indicam que o oceano está liberando CO_2 para a atmosfera. A variação sazonal (**Tabela 3 e 4**) indica mediana (25/75%) de $\Delta p\text{CO}_2$ no outono (2018) de $-26 \mu\text{atm}$ ($-36/-19 \mu\text{atm}$) e no inverno (2019) de $28 \mu\text{atm}$ ($3/32 \mu\text{atm}$). Portanto, no outono de 2018 a região do transecto atuou como sumidouro de CO_2 atmosférico, comportamento identificado em estudos anteriores na mesma área (ITO *et al.*, 2016; LENCINA-AVILA *et al.*, 2016). Em contraponto, a região do transecto atuou como fonte de CO_2 para a atmosfera durante o inverno de 2019 (**Figura 8 – c, d**).

Figura 7: Diagrama TS (acima) identificando as massas d'água encontradas no cruzeiro durante o outono de 2018 (a) e inverno de 2019 (b). Figura abaixo indicando a distribuição espacial dessas massas d'água superficiais ao longo do transecto no outono (c) e no inverno (d), durante o cruzeiro de 2018 e 2019, respectivamente.



Legenda: Os dados contínuos de salinidade (SSS) e temperatura da superfície do mar em °C (SST) originados do termosalinógrafo na região do transecto no outono de 2018 (a, c) e inverno de 2019 (b, d). As duas figuras de cima (a, c) representam o diagrama TS de cada período de amostragem, enquanto as duas figuras de baixo (c, d) representam os dados sobre o transecto de acordo com a longitude. Os nomes em azul representam os nomes das massas d'água: Água da Pluma da Prata (APP), Água Subtropical de Plataforma (ASTP), Água Tropical (AT) e Água Central do Atlântico Sul (ACAS).

Fonte: A autora, 2021.

Quando avaliada a variação espacial de $\Delta p\text{CO}_2$ (**Figura 8 – c, d**), a região de plataforma apresenta mediana (25/75%) de 39 μatm (33/67 μatm) e no oceano de -28 μatm (-37/-21 μatm) durante o outono de 2018. Enquanto no inverno de 2019, a mediana foi de 28 μatm tanto na plataforma (12/62 μatm) quanto no oceano aberto (-2/68 μatm). As diferenças encontradas na distribuição espacial de 2018 (outono) indicam que a região de plataforma atuou como fonte para a atmosfera e a região de oceano como sumidouro de CO_2 . Contrariamente, os resultados de $p\text{CO}_2$ no inverno de 2019, tanto a plataforma como o oceano, atuaram como fonte de CO_2 .

Lencina-Avila *et al.* (2016) indicaram que a região de plataforma continental, em 35°S no Atlântico Sudoeste, atuou como sumidouro de CO_2 atmosférico durante a primavera de 2011, comportamento descrito também em trabalhos anteriores no oceano Atlântico sul (TERNON *et al.*, 2000; LEFÈVRE *et al.*, 2010; PADIM *et al.*, 2010). No entanto, no presente estudo, tanto no outono (2018) como no inverno (2019), a região de plataforma atuou como fonte de CO_2 para a atmosfera (**Figura 8**).

Estudos anteriores relacionam o sumidouro oceânico de CO_2 às altas concentrações de nutrientes, oriundos da descarga dos rios que favorecem a produção primária e, conseqüentemente, a absorção de CO_2 pela atividade biológica no gradiente plataforma – oceano (TERNON *et al.*, 2000; LEFÈVRE *et al.*, 2010; PADIM *et al.*, 2010; ITO *et al.*, 2016).

Tabela 3: Valor da mediana, média, mínimo, máximo e intervalo interquartil (25/75%) para 7040 dados de SST, SSS, $p\text{CO}_2$, $\Delta p\text{CO}_2$, $Np\text{CO}_2$, FCO_2 e velocidade do vento ao longo do transecto, na plataforma e no oceano aberto durante o outono de 2018.

Dados Contínuos SAMBAR - outono de 2018											
parâmetro		SST	SSS	$p\text{CO}_2$	$\Delta p\text{CO}_2$	$Np\text{CO}_2$	$\text{FCO}_2\text{W92}$	$\text{FCO}_2\text{W14}$		$\text{FCO}_2\text{N00}$	Vento
unidade		°C			μatm		$\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	$\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$	$\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	$\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	m/s
Transecto	Mín	21,0	32,4	347	-58	320	-6,9	-0,4	-10,1	-5,1	0,0
	25%	22,2	35,8	370	-36	374	-2,3	-0,2	-3,6	-1,8	4,6
	Mediana	22,5	36,2	380	-26	384	-1,4	-0,1	-2,1	-1,2	6,6
	Média	22,7	35,8	386	-19	387	-1,1	-0,1	-1,7	-0,9	6,5
	75%	22,9	36,5	387	-19	392	-0,4	0,0	-0,7	-0,4	8,3
	Máx	24,9	36,9	513	108	522	14,6	0,9	22,5	10,9	15,0
Plataforma	Mín	21,4	32,4	423	18	426	0,1	0,0	0,1	0,1	1,1
	25%	21,6	32,5	438	33	453	1,0	0,1	1,6	0,9	4,8
	Mediana	22,1	32,9	445	39	459	2,0	0,1	3,2	1,6	6,6
	Média	22,1	32,9	455	50	468	3,6	0,2	5,6	2,8	6,5
	75%	22,4	33,0	472	67	478	6,4	0,4	9,9	5,0	8,8
	Máx	23,2	34,1	513	108	522	14,6	0,9	22,5	10,9	10,5
Oceano	Mín	21,0	33,5	347	-58	320	-6,9	-0,4	-10,1	-5,1	0,0
	25%	22,3	35,9	369	-37	372	-2,5	-0,2	-3,8	-1,9	4,6
	Mediana	22,6	36,3	378	-28	382	-1,6	-0,1	-2,5	-1,3	6,6
	Média	22,8	36,2	377	-29	376	-1,7	-0,1	-2,7	-1,4	6,4
	75%	23,1	36,6	384	-21	390	-0,7	0,0	-1,1	-0,6	8,2
	Máx	24,9	36,9	461	55	456	1,9	0,1	2,9	1,5	15,0

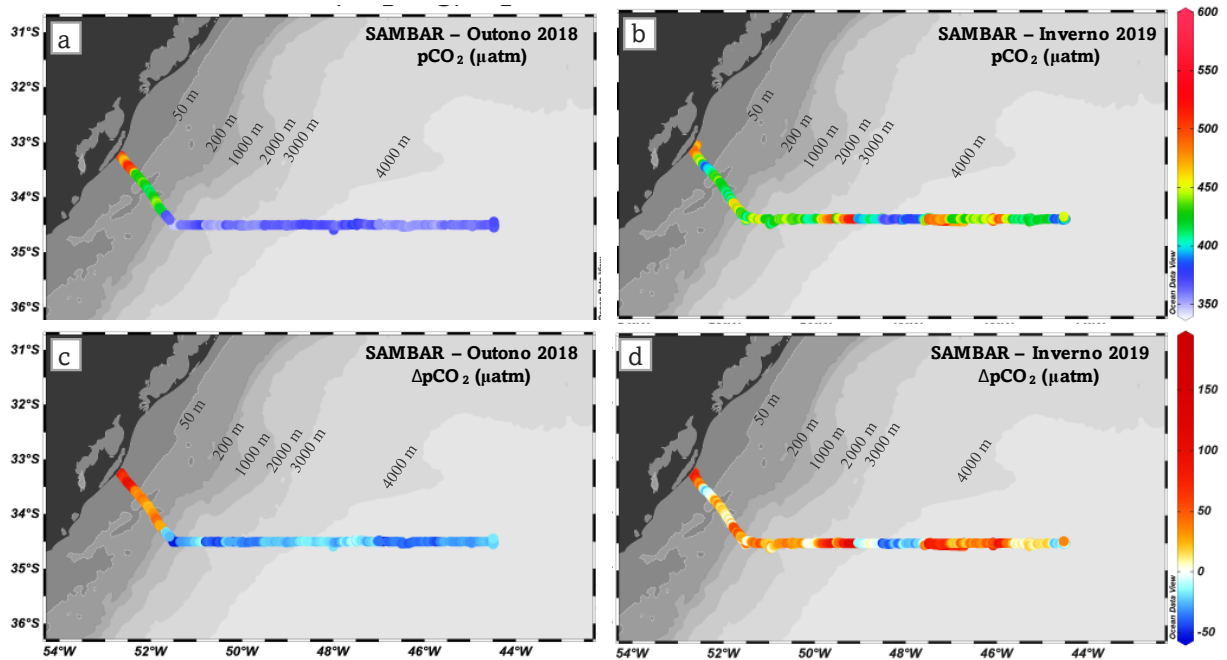
Legenda: Temperatura da superfície do mar (SST - unidade °C); salinidade da superfície do mar (SSS); pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$ - μatm); diferença entre a $p\text{CO}_2$ do oceano e $p\text{CO}_2$ da atmosfera ($\Delta p\text{CO}_2$ - μatm); pressão parcial de CO_2 normalizada pela temperatura ($Np\text{CO}_2$ - μatm); fluxo por dia ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de CO_2 no mar através do cálculo de Wanninkoff 1992 ($\text{FCO}_2\text{W92}$); fluxo por hora ($\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) e por dia ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de CO_2 no mar através do cálculo de Wanninkoff 2014 ($\text{FCO}_2\text{W14}$); fluxo por dia ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de CO_2 no mar através do cálculo de Nightingale *et al.*, 2000 ($\text{FCO}_2\text{N00}$); velocidade dos ventos (Vento - m/s); Estatística descritiva: mínimo (Mín); intervalo interquartil de 25% (25%); mediana (Mediana); média (Média); intervalo interquartil de 75% (75%); máximo (Máx);

Tabela 4: Valor da mediana, média, mínimo, máximo e intervalo interquartil (25/75%) para 9777 dados de SST, SSS, $p\text{CO}_2$, $\Delta p\text{CO}_2$, $Np\text{CO}_2$, FCO_2 e velocidade do vento ao longo do transecto, na plataforma e no oceano aberto durante o inverno de 2019.

Dados Contínuos SAMBAR - inverno de 2019											
parâmetro		SST	SSS	$p\text{CO}_2$	$\Delta p\text{CO}_2$	$Np\text{CO}_2$	$\text{FCO}_2\text{W92}$	$\text{FCO}_2\text{W14}$		$\text{FCO}_2\text{N00}$	Vento
unidade		°C			μatm		$\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	$\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$	$\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	$\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	m/s
Transecto	Mín	15,7	27,2	348	-58	390	-16,2	-1,1	-27,3	-11,6	0,1
	25%	18,9	34,5	409	3	459	0,1	0,0	0,1	0,1	4,4
	Mediana	20,1	35,5	434	28	499	0,9	0,1	1,5	0,8	7,0
	Média	20,5	34,7	438	32	507	1,9	0,1	3,1	1,5	7,1
	75%	21,9	35,8	467	62	554	2,9	0,2	4,6	2,3	9,4
	Máx	25,0	36,7	600	195	710	33,6	2,3	56,1	23,6	18,5
Plataforma	Mín	15,7	27,2	375	-30	502	-3,0	-0,2	-5,4	-2,3	3,3
	25%	16,1	28,6	417	12	552	0,6	0,0	1,0	0,5	5,5
	Mediana	17,0	29,1	433	28	583	1,3	0,1	2,4	1,0	6,7
	Média	17,0	29,2	439	34	585	1,8	0,1	3,2	1,4	7,1
	75%	17,9	29,6	467	62	618	3,0	0,2	5,2	2,3	8,5
	Máx	19,2	33,3	500	95	661	9,1	0,7	16,0	6,9	14,0
Oceano	Mín	17,7	29,3	361	-44	390	-10,9	-0,7	-17,8	-7,8	0,1
	25%	19,0	34,7	404	-2	434	-0,1	0,0	-0,1	-0,1	4,2
	Mediana	20,3	35,6	433	28	460	0,8	0,1	1,2	0,7	7,1
	Média	20,7	35,1	439	33	481	1,5	0,1	2,4	1,2	6,8
	75%	22,0	35,8	473	68	510	2,4	0,2	3,7	1,9	9,1
	Máx	25,0	36,7	600	195	700	28,9	1,9	44,8	20,9	17,5

Legenda: Temperatura da superfície do mar (SST - unidade °C); salinidade da superfície do mar (SSS); pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$ - μatm); diferença entre a $p\text{CO}_2$ do oceano e $p\text{CO}_2$ da atmosfera ($\Delta p\text{CO}_2$ - μatm); pressão parcial de CO_2 normalizada pela temperatura ($Np\text{CO}_2$ - μatm); fluxo por dia ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de CO_2 no mar através do cálculo de Wanninkoff 1992 ($\text{FCO}_2\text{W92}$); fluxo por hora ($\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) e por dia ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de CO_2 no mar através do cálculo de Wanninkoff 2014 ($\text{FCO}_2\text{W14}$); fluxo por dia ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de CO_2 no mar através do cálculo de Nightingale *et al.*, 2000 ($\text{FCO}_2\text{N00}$); velocidade dos ventos (Vento - m/s); Estatística descritiva: mínimo (Mín); intervalo interquartil de 25% (25%); mediana (Mediana); média (Média); intervalo interquartil de 75% (75%); máximo (Máx);

Figura 8: Dados contínuos de $p\text{CO}_2$ (a, b) e $\Delta p\text{CO}_2$ (c, d) na região do transecto no outono de 2018 (a, c) e inverno de 2019 (b, d).



Legenda: As diferenças na escala de cinza representam a variação da batimetria, sendo do mais raso identificado por cinza mais escuro e o mais profundo representado pelo cinza mais claro. As linhas representam as isóbatas: 50 metros de profundidade (50 m); isóbata de 200 metros e limite entre plataforma e talude (200 m); isóbata de 1000 metros (1000 m); isóbata de 2000 metros (2000 m); isóbata de 3000 metros (3000 m); isóbata de 4000 metros (4000 m);

Fonte: autor, 2022

As diferenças contrastantes entre a $p\text{CO}_2$ na superfície do mar na plataforma e oceano aberto podem ocorrer devido ao tipo de metabolismo biológico dominante em cada região. Deste modo, na região de plataforma pode haver o predomínio da remineralização da matéria orgânica e, portanto, o metabolismo heterotrófico é dominante. Isto ocorre porque sobre a plataforma, a $p\text{CO}_2$ pode ser controlada tanto por processos físicos como pela atividade biológica. O transporte físico pode estar controlando a $p\text{CO}_2$ através da ressurgência e mistura vertical de águas profundas para a superfície, ricas em DIC e nutrientes. Enquanto a atividade biológica afeta a $p\text{CO}_2$ na região, devido a quantidade de nutrientes disponíveis e a alta produção primária associada (ARRUDA *et al.*, 2015). Na região de oceano aberto, pode ocorrer a predominância do metabolismo autotrófico como resultado do transporte vertical de nutrientes na coluna d'água, ou advecção de nutrientes da plataforma continental (RABOUILLE *et al.* 2001).

Além do fator biológico, baixas temperaturas podem promover a absorção de CO_2 por meio da bomba de solubilidade. Este processo pode ter contribuído para a feição de sumidouro

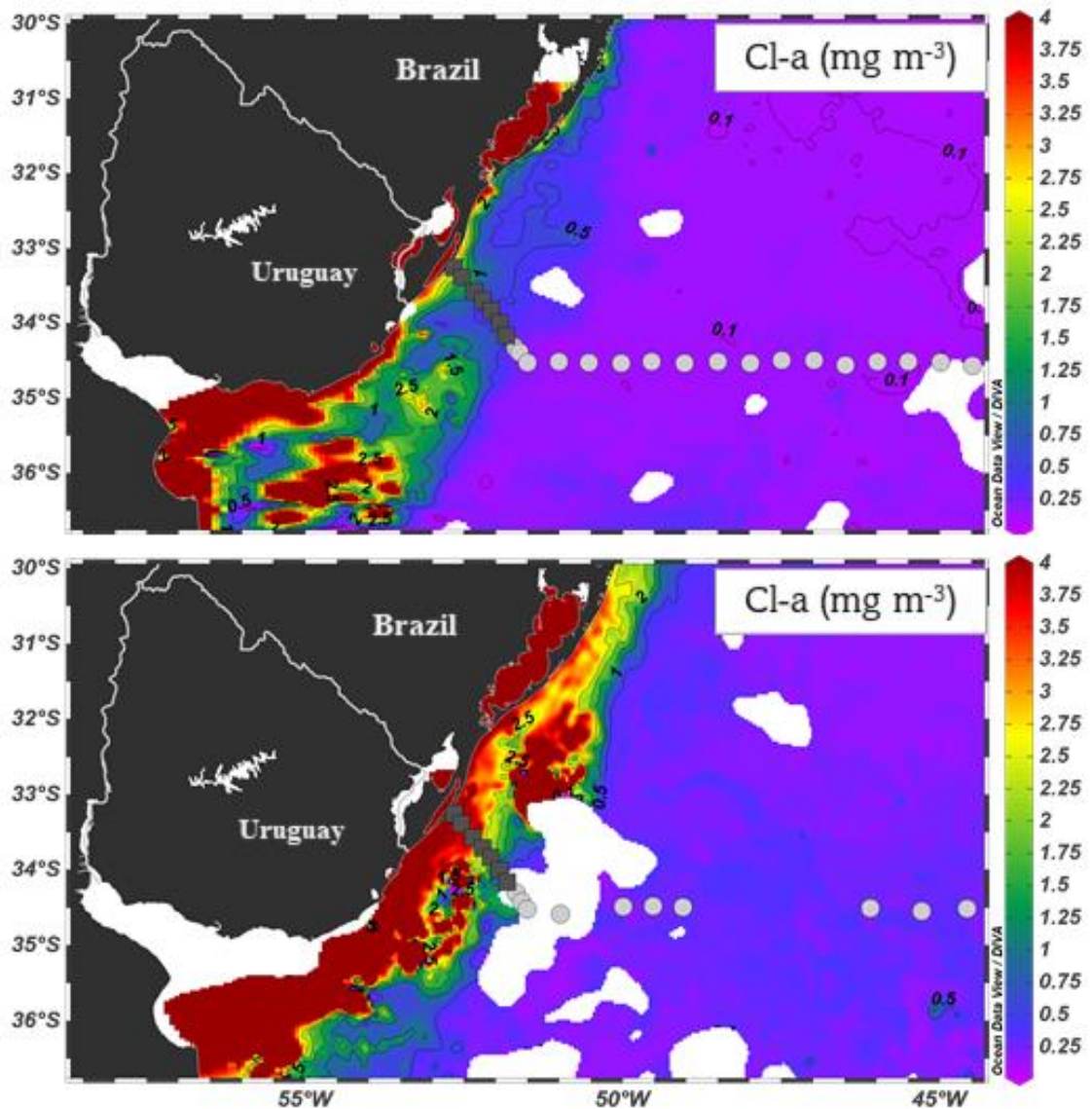
de CO₂ na região de oceano aberto durante o outono de 2018, como foi demonstrado por Ito *et al.* (2005) e Lencina-Avila *et al.* (2016), que definiram um limite de aproximadamente 23°C para a região de oceano aberto no Atlântico Sul se comportar como fonte ou sumidouro de CO₂.

A distribuição dos valores de Cl-*a* na superfície do mar (derivada de imagens de satélite - **Figura 9**), em geral é um parâmetro indicado como proxy da produtividade primária (CARVALHO *et al.*, 2021). Os resultados apresentaram diferenças entre a região sobre a plataforma e a região de oceano aberto nos dois períodos observados. Os maiores valores tanto de Cl-*a* como de *p*CO₂ no outono de 2018 foram encontrados nas duas primeiras estações mais próximas à linha de costa, apresentando até 2 mg.m⁻³ e aproximadamente 500 µatm, nessa ordem.

A zona costeira proximal, região sobre a plataforma com até 20 metros de profundidade, tende a ter maiores aportes de nutrientes, matéria orgânica particulada e dissolvida nas regiões de baías, estuários, rios, lagunas e marismas. Carvalho *et al.* (2021) explicam que próximo da latitude de 35°S, além da influência da Pluma do rio da Prata e da Lagoa dos Patos no aporte de nutrientes, a instabilidade física na superfície das águas e a água relativamente fria, tendem a aumentar a permanência do fitoplâncton na zona eufótica e favorecer o domínio das diatomáceas na região. Portanto, a camada fótica dessas regiões costuma apresentar, simultaneamente, altas taxas de produção primária e respiração (RABOUILLE *et al.*, 2001), o que explicaria as menores concentrações de oxigênio e os maiores valores de *p*CO₂ nestas estações de coletas. Deste modo, os altos valores de *p*CO₂ são geralmente observados na água de plataforma, associados tanto a dinâmica física da Corrente do Brasil, quanto a atividade metabólica biológica (ITO *et al.*, 2016).

Como os dados foram coletados em contínuo, foi realizada uma análise de Kruskal Wallis para comparar se houve diferenças significativas na *p*CO₂ no período nictemeral (dia x noite). As concentrações de *p*CO₂ observadas nos dois períodos, dia e noite, não foram significativamente diferentes ($p < 0,05$) tanto em 2018 quanto em 2019 e, portanto, não foram consideradas nas análises posteriores.

Figura 9: Clorofila-*a* (Cl-*a*) em mg m^{-3} (a, b) a partir do algoritmo OCx obtido pelo satélite AQUA-MODIS na região do transecto no outono de 2018 (acima) e inverno de 2019 (abaixo).



Legenda: Os dados de satélite têm resolução de 4km com a média de 8 dias (23/04/2018 a 30/04/2018 e 23/06/2019 a 30/06/2019). Nas duas figuras os símbolos quadrados no tom cinza escuro refletem as estações sobre a plataforma continental e os círculos cinza claro são as estações sobre o talude e oceano aberto.

Fonte: A autora, 2021.

4.2 Fatores Controladores da $p\text{CO}_2$

4.2.1 Relações entre a $p\text{CO}_2$ e as massas de água superficiais

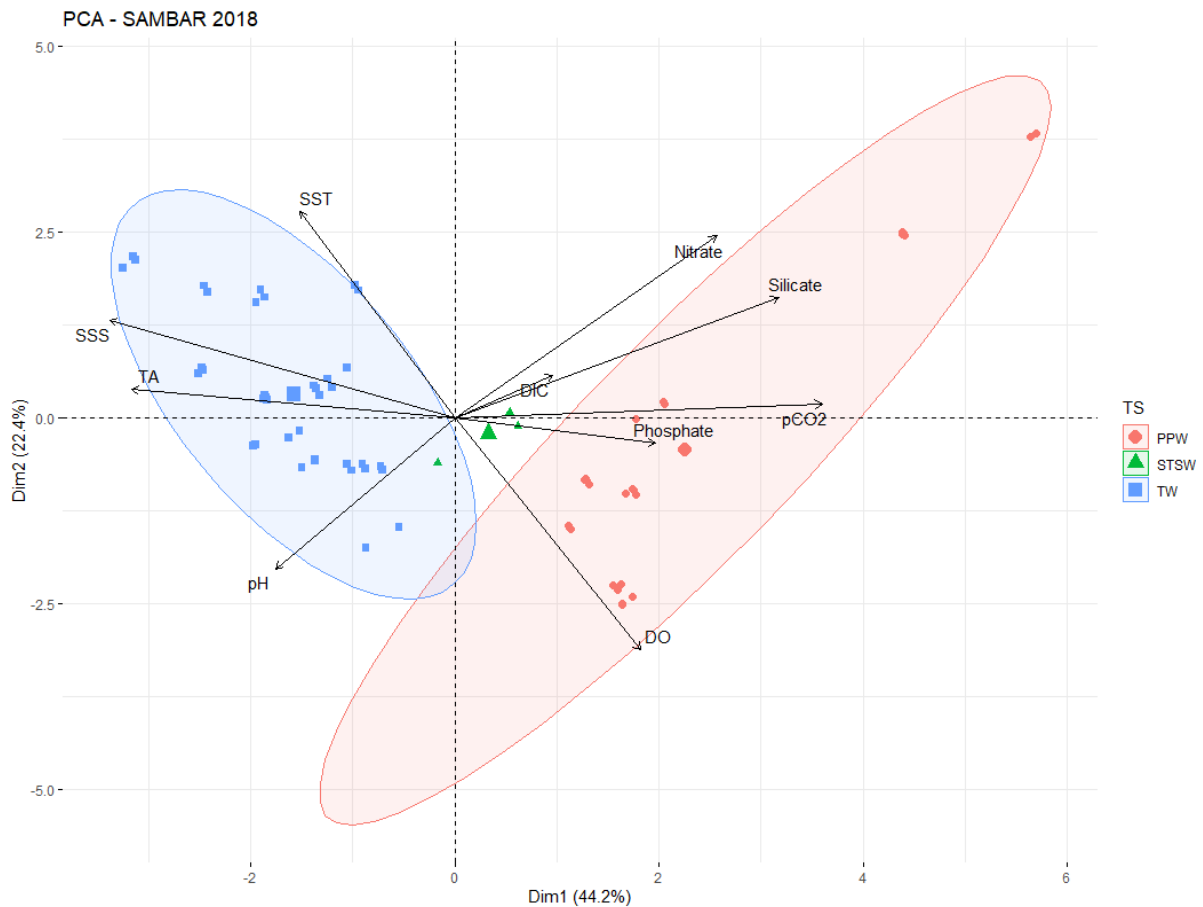
Observando quais massas de água superficiais dominaram a região de plataforma e oceano durante o período de amostragem (**Figura 7**), e considerando sua importância na distribuição das propriedades físico-químicas e biológicas, foi realizada uma análise de componentes principais (PCA) com os dados discretos, para entender como a $p\text{CO}_2$ se relaciona com os nutrientes (nitrato, fosfato e silicato), o pH, a alcalinidade total, o OD, o DIC, a SST e a SSS na água de superfície, durante o outono de 2018 (**Figura 10**) e o inverno de 2019 (**Figura 11**).

De modo geral, as análises de PCA nos dois cruzeiros revelaram um agrupamento dos dados de acordo com as características físico-químicas e biológicas da região de plataforma, separado da região oceânica. Deste modo, na análise de 2018, a explicação da dimensão 1 evidenciou a divisão entre a APP e a ASTP na região de plataforma e a AT (Água Tropical) na região de oceano aberto (**Figura 10**). Enquanto em 2019, a explicação da dimensão 1 evidenciou o agrupamento da ASTP, AT e ACAS na região oceânica e da APP na região sobre a plataforma continental (**Figura 11**).

Os resultados da PCA com os dados do cruzeiro realizado no outono de 2018 demonstraram que 65% da variância dos dados foi explicada pelo primeiro e segundo componentes (**Figura 10**). Na dimensão 1, a variação de $p\text{CO}_2$ (índice de correlação = 0,86), dos nutrientes (fosfato = 0,52, nitrato = 0,61 e silicato = 0,79), do OD (0,51) e do DIC (0,25) teve uma correlação positiva com a massa d'água APP, ou seja, com a região sobre a plataforma continental ($p < 0,05$, $R^2 = 0,81$). A correlação negativa da SST (-0,43), SSS (-0,90), pH (-0,41) e AT (-0,84) em relação à $p\text{CO}_2$, mostrou que os maiores valores de $p\text{CO}_2$ estão mais vinculados à massa d'água APP, do que com as águas oceânicas (LENCINA-AVILA *et al.*, 2016).

Na dimensão 2 (**Figura 10**), a $p\text{CO}_2$ não apresentou relação com as outras variáveis, mas as variáveis nitrato (0,69), SST (0,68), silicato (0,47) e SSS (0,29) foram correlacionadas com o pH (-0,58) e OD (-0,77). Considerando o silicato como proxy da influência do Rio da Prata (BORDIN *et al.*, 2019), estas variáveis provavelmente estão relacionadas com o nível de eutrofização, cujos nutrientes carregados pela Água da Pluma do Prata atuam influenciando os níveis de OD, já que oscilações na concentração de oxigênio estão intimamente relacionados com a degradação da matéria orgânica ou com a produtividade primária (RABOUILLE *et al.*, 2001).

Figura 10: Análise dos componentes principais (PCA) para os dados discretos durante o outono de 2018.



Legenda: Os eixos x e y representam as porcentagens que explicam as dimensões 1 e 2, respectivamente. As elipses representam os fatores de agrupamento de acordo com as respectivas massas d'água. Os círculos em laranja representam os dados coletados na Água da Pluma do Prata (APP), os triângulos verdes representam os dados sobre a Água Subtropical de Plataforma (ASTP) e os quadrados azuis indicam os pontos na Água Tropical (AT). A legenda representa: Pressão parcial de CO₂ (*p*CO₂); temperatura da superfície do mar (SST); salinidade da superfície do mar (SSS); alcalinidade total (AT); potencial hidrogeniônico (pH); carbono inorgânico dissolvido (DIC); oxigênio dissolvido (OD);

Fonte: autor, 2021

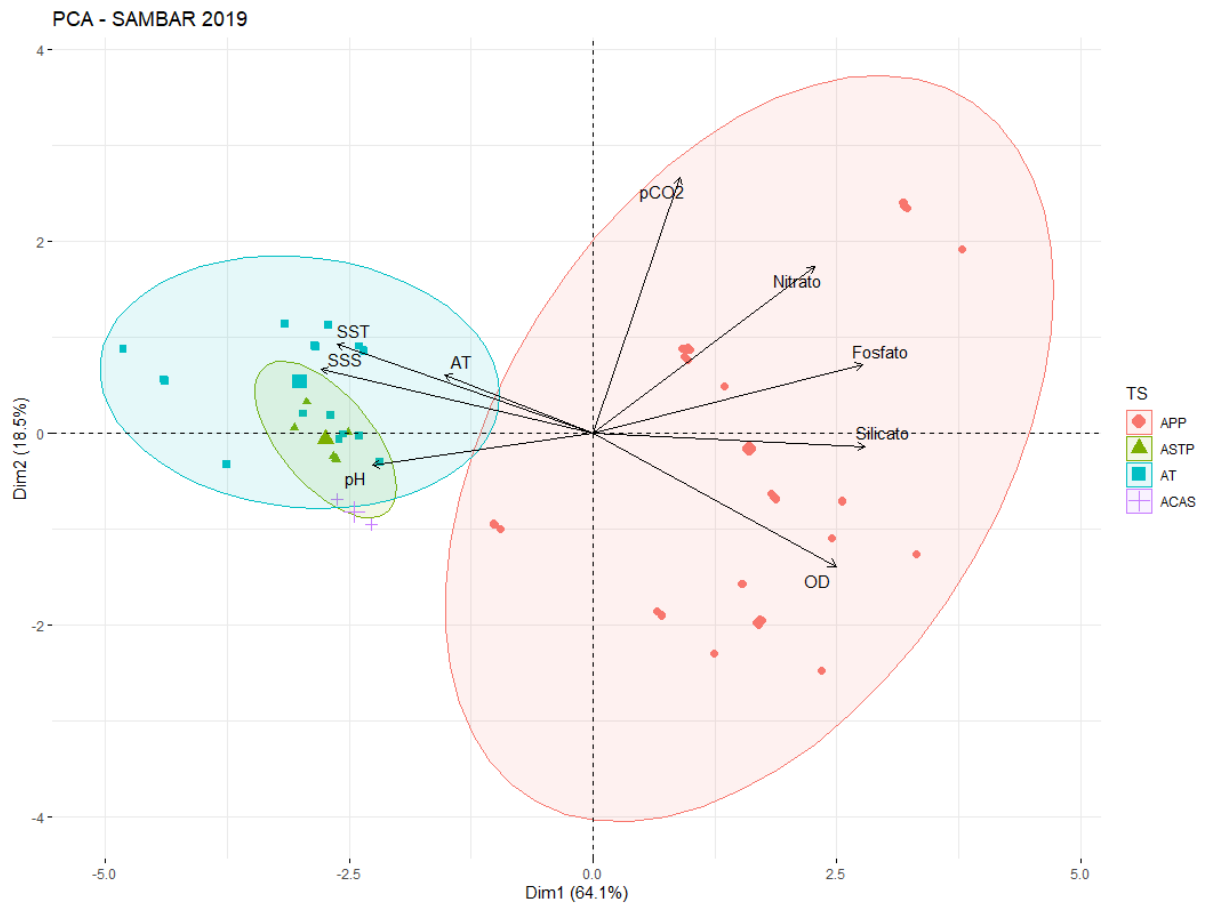
O agrupamento das variáveis no cruzeiro de 2019 indicou que a dimensão 1 explicou 64,1% da variação dos dados (**Figura 11**), assim, somando-se à dimensão 2, a porcentagem da variação explicada pelas duas dimensões da PCA corresponde a 82,7%. A divisão entre dimensão 1 e dimensão 2, basicamente, representa a diferença físico-química das massas d'água entre a região de plataforma e a região oceânica ($p < 0,05$, $R^2 = 0,80$).

Na dimensão 1 (**Figura 11**), foram positivamente correlacionadas à *p*CO₂ (índice de correlação = 0,30), o OD (0,85), o silicato (0,95) e o fosfato (0,94) e negativamente com a SSS (-0,95), a SST (-0,89) e o pH (-0,77). Todas as variáveis apresentaram correlações significativas ($p < 0,05$).

Na dimensão 2 (**Figura 11**), indicando um evento na região oceânica com um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), a $p\text{CO}_2$ teve uma correlação positiva de índice 0,90, como também os valores de nitrato (0,59), SST (0,31), fosfato (0,24) e SSS (0,22) e negativamente com o OD (-0,47). Todas as variáveis apresentaram correlações significativas ($p < 0,05$). A massa d'água que explica as variações encontradas na dimensão 2 é a água tropical (AT) ($p < 0,05$).

Em águas oligotróficas e típica de águas tropicais, o nitrato geralmente está presente na produção nova associado à produção regenerada (TURA *et al.*, 2015). É provável que a variação de nitrato encontrada no presente estudo esteja relacionada com a ocorrência de estruturas de mesoescala, como vórtices ciclônicos (LENTINI *et al.*, 2006; LENCINA-AVILA *et al.*, 2016; ITO *et al.*, 2016; PEZZI *et al.*, 2021). A ocorrência destas estruturas consegue enriquecer de nutrientes a zona eufótica e, deste modo, a produção primária é substituída, mesmo que temporariamente, pela nova produção a qual é composta principalmente por nitrato (PEZZI *et al.*, 2009).

Figura 11: Análise dos componentes principais (PCA) para os dados discretos de 2019.



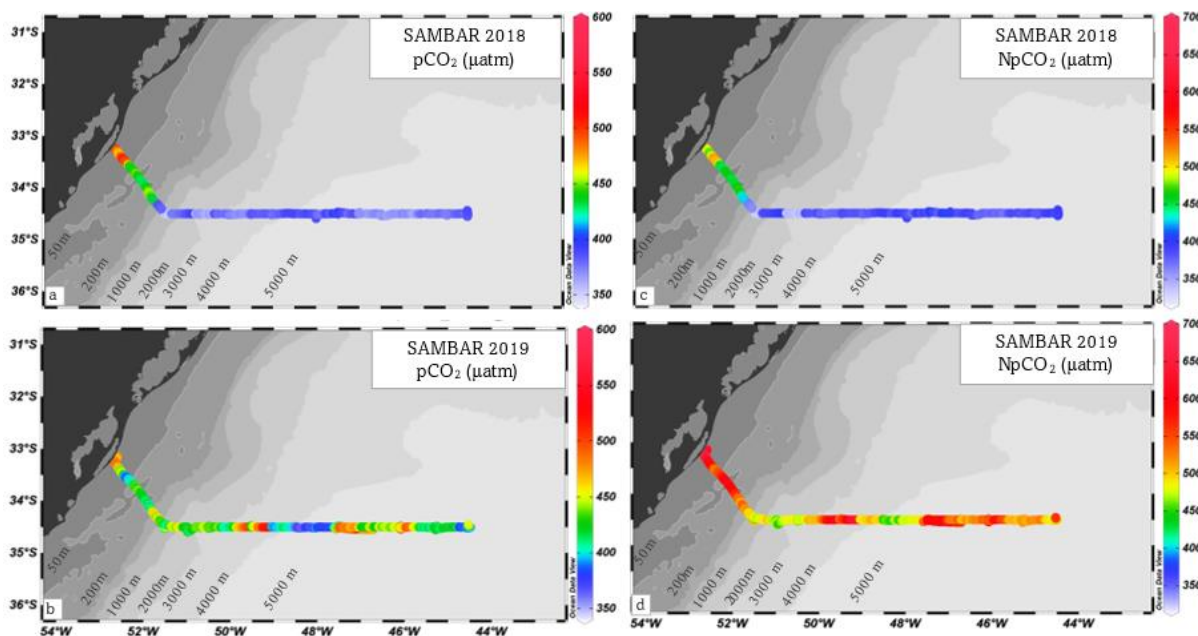
Legenda: Os eixos x e y representam as porcentagens que explicam as dimensões 1 e 2, respectivamente. As elipses representam os fatores de agrupamento de acordo com as respectivas massas d'água. Os círculos em laranja representam os dados coletados na Água da Pluma da Prata (APP), os triângulos verdes representam os dados sobre a Água Subtropical de Plataforma (ASTP) e os quadrados azuis indicam os pontos na Água Tropical (AT). A legenda representa: Pressão parcial de CO_2 (pCO_2); temperatura da superfície do mar (SST); salinidade da superfície do mar (SSS); alcalinidade total (AT); potencial hidrogeniônico (pH); carbono inorgânico dissolvido (DIC); oxigênio dissolvido (OD);

Fonte: autor, 2021

4.2.2 Normalização da temperatura na pCO_2 ($NpCO_2$)

Para avaliar o efeito da temperatura sobre a pCO_2 , valores de pCO_2 normalizada pela temperatura ($NpCO_2$) foram utilizadas para o outono de 2018 (**Figura 12 - a, c**) e inverno de 2019 (**Figura 12 - b, d**). A maior diferença entre pCO_2 e $NpCO_2$ foi sobre o oceano no inverno de 2019 (- 178 μatm), seguida pela plataforma, em 2019 (- 131 μatm), plataforma (30 μatm) e oceano (- 25 μatm) no outono de 2018.

Figura 12: Comparação da variação espacial da $p\text{CO}_2$ (à esquerda) e NpCO_2 (à direita) ao longo do transecto no outono de 2018 (a, c) e inverno de 2019 (b, d).



Legenda: As diferenças na escala de cinza representam a variação da batimetria, sendo do mais raso identificado por cinza mais escura e o mais profundo representado pelo cinza mais claro. As linhas representam as isóbatas: 50 metros de profundidade (50 m); isóbata de 200 metros e limite entre plataforma e talude (200 m); isóbata de 1000 metros (1000 m); isóbata de 2000 metros (2000 m); isóbata de 3000 metros (3000 m); isóbata de 4000 metros (4000 m); isóbata de 5000 metros (5000 m);

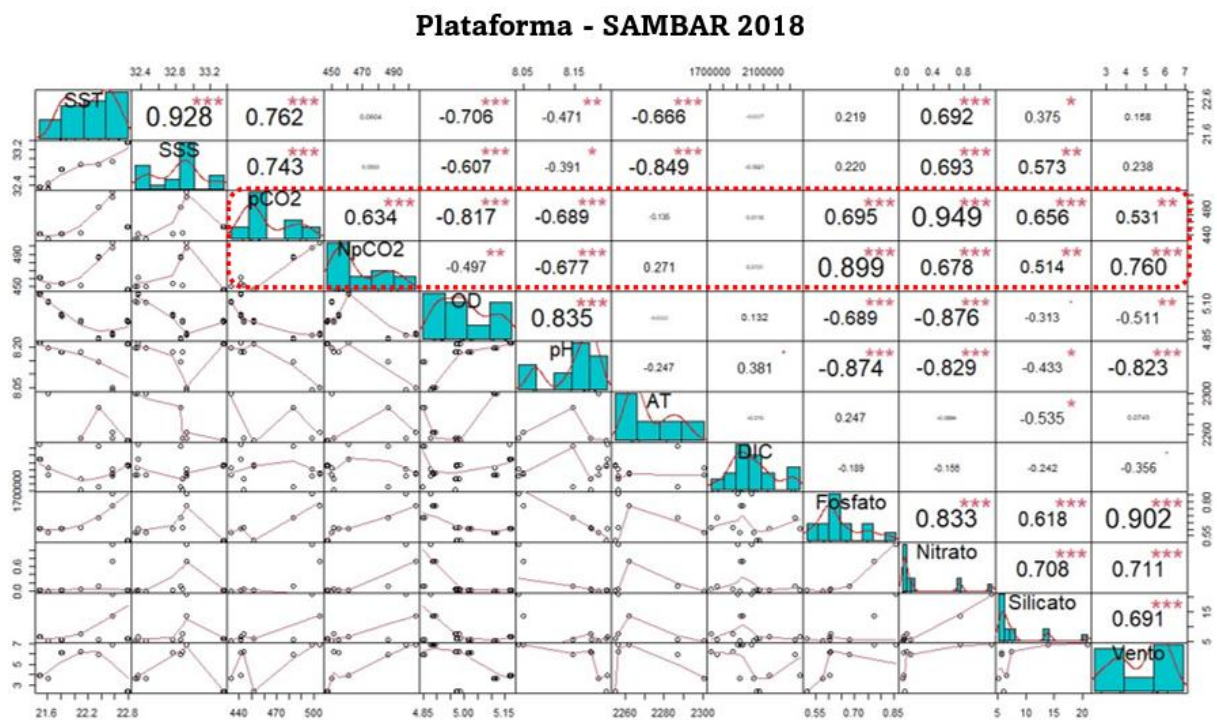
Fonte: autor, 2022

Correlações de Spearman ($p < 0,05$) foram realizadas para a $p\text{CO}_2$ e a NpCO_2 no outono (2018) (**Figura 13 e 14**) e no inverno (2019) (**Figura 15**). A região de plataforma no outono de 2018 indicou a $p\text{CO}_2$ correlacionada negativamente ($p < 0,05$) com o OD ($R^2 = -0,82$) e pH ($R^2 = -0,69$), e positivamente com os nutrientes (nitrato, $R^2 = 0,95$; fosfato, $R^2 = 0,70$; silicato, $R^2 = 0,66$) e o NpCO_2 ($R^2 = 0,63$) (**Figura 13**). As mesmas variáveis também foram correlacionadas significativamente com a NpCO_2 . Correlações positivas indicam, de modo geral, que duas variáveis aumentam ou diminuem concomitantemente. Enquanto as correlações negativas indicam uma relação inversa que, em geral, caso uma variável aumente, isso implica no decréscimo da outra variável.

A entrada de APP na região sobre a plataforma continental aumenta a produtividade biológica através do transporte lateral de nutrientes (MUELBERT *et al.* 2008, ARRUDA *et al.*, 2015). Durante a produção primária, o CO_2 e os nutrientes inorgânicos dissolvidos (nitrato, fosfato e silicato) são assimilados pelo fitoplâncton, que produz compostos orgânicos e

oxigênio (MILLERO, 2007). Neste processo, o CO_2 é consumido e a concentração de oxigênio aumenta. Caso contrário, quando o oxigênio diminui e o CO_2 aumenta, indica que os processos metabólicos heterotróficos são predominantes. Na região de estudo, os principais processos que afetam a $p\text{CO}_2$ na plataforma continental são a produtividade biológica e o transporte físico, tanto horizontal como vertical (ARRUDA *et al.*, 2015; BORDIN *et al.*, 2018; CARVALHO *et al.*, 2022).

Figura 13: Gráficos de dispersão e correlações de Spearman para as análises sobre a plataforma continental durante o cruzeiro de 2018.



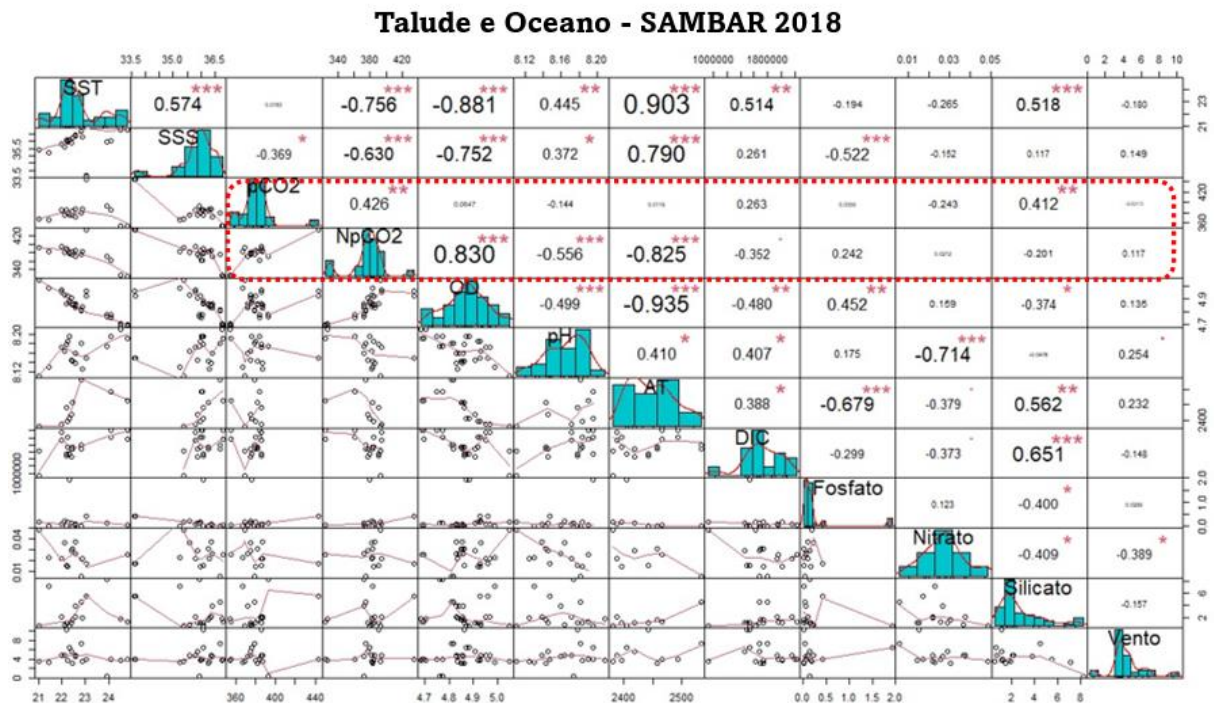
Legenda: Os eixos x e y representam as porcentagens de explicabilidade das dimensões 1 e 2, respectivamente. As elipses representam os fatores de agrupamento de acordo com as respectivas massas d'água. Os círculos em laranja representam os dados coletados na Água da Pluma da Prata (APP), os triângulos verdes representam os dados sobre a Água Subtropical de Plataforma (ASTP) e os quadrados azuis indicam os pontos na Água Tropical (AT). A legenda representa: Pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$); temperatura da superfície do mar (SST); salinidade da superfície do mar (SSS); alcalinidade total (AT); potencial hidrogeniônico (pH); carbono inorgânico dissolvido (DIC); oxigênio dissolvido (OD);

Fonte: autor, 2021

As regiões de talude e oceano aberto durante o outono de 2018 (Figura 14) apresentaram a $p\text{CO}_2$ correlacionada significativamente com o silicato ($R^2 = 0,43$; $p < 0,05$) e NpCO_2 ($R^2 = 0,43$; $p < 0,05$). A correlação positiva com a variação de silicato provavelmente está associada à predominância da massa d'água ASTP nas duas regiões de talude e oceano

aberto e, portanto, a influência da APP (BORDIN et al, 2018). No caso da $NpCO_2$, as correlações significativas ($p < 0,05$) indicam associação positiva com a variação de OD ($R^2 = 0,83$) e negativa com os valores de pH ($R^2 = -0,56$) e AT ($R^2 = -0,83$). As regiões de talude e oceano aberto apresentaram águas frias, condição que pode favorecer a solubilidade dos gases CO_2 e oxigênio. As correlações negativas das duas variáveis, tanto a SSS como a SST, corroboram com a influência na solubilidade dos gases e também é considerada em outros estudos na região (ARRUDA et al., 2015; ITO et al., 2016).

Figura 14: Gráficos de dispersão e correlações de Spearman para as análises sobre o talude e a região oceânica durante o cruzeiro de 2018.



Legenda: O retângulo pontilhado em vermelho destaca as correlações com pCO_2 e $NpCO_2$ da superfície do mar com as variáveis indicadas. A diagonal mostra a distribuição de cada variável. Na parte inferior da diagonal são exibidos os gráficos de dispersão com uma linha ajustada. No topo da diagonal: o valor de correlação e o nível de significância são indicados como estrelas. Cada nível de significância está associado a um símbolo: valor p (0,001, 0,01, 0,05, 0,1, 1) \Leftrightarrow símbolos ("***", "**", "*", "", " "). Notas principais: Temperatura da superfície do mar (SST); salinidade (SSS); alcalinidade total (AT); potencial hidrogeno (pH); carbono inorgânico dissolvido (DIC); oxigênio dissolvido (DO); pCO_2 normalizado por temperatura ($NpCO_2$); pressão parcial de CO_2 (pCO_2).

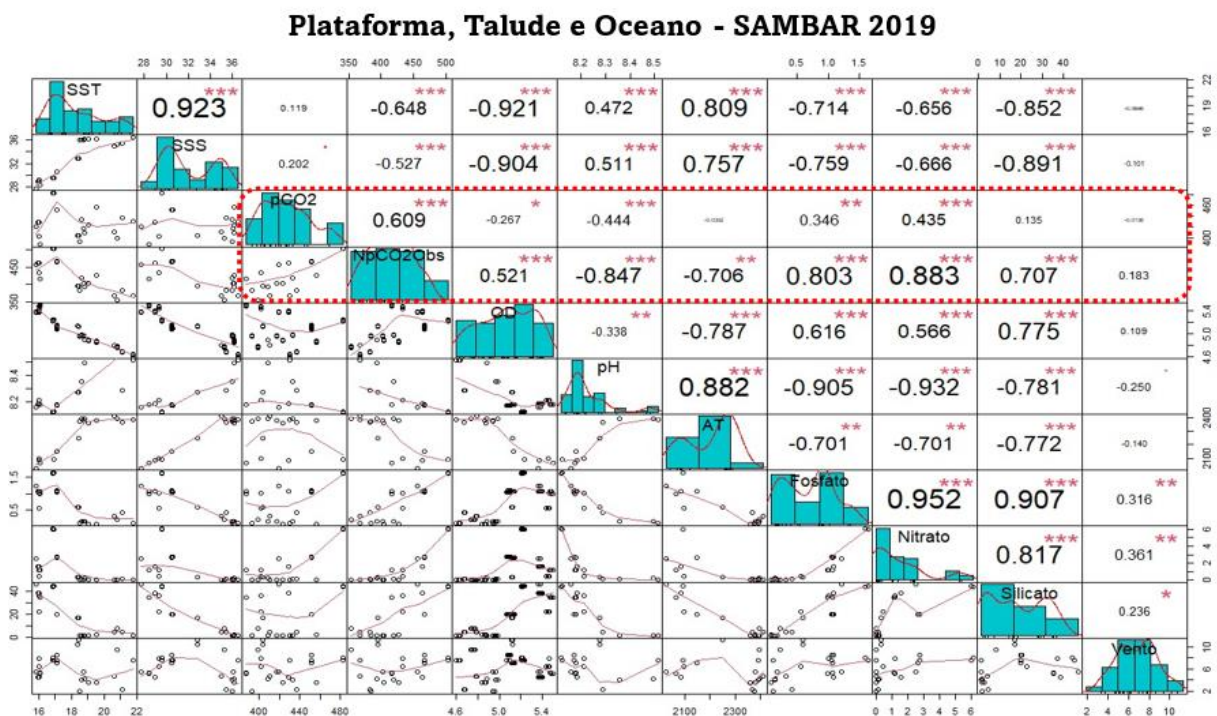
Fonte: autor, 2021

Como os dados discretos do cruzeiro de 2019 não apresentaram diferenças espaciais significativas (Mann-Whitney, $p > 0,05$), a análise de correlação de Spearman foi utilizada para todo o transecto, sem distinção entre região de plataforma, talude e oceano aberto (**Figura 15**).

Os resultados para os dados da campanha no inverno de 2019 indicam que a $p\text{CO}_2$ apresentou correlações significativas positivas ($p < 0,05$) com o fósforo ($R^2 = 0,35$) e nitrato ($R^2 = 0,45$) e negativas com o pH ($R^2 = -0,44$) e OD ($R^2 = -0,27$). No entanto, considerando o resultado de $Np\text{CO}_2$, nota-se que os valores dos nutrientes (nitrato, $R^2 = 0,88$; fósforo, $R^2 = 0,80$; silicato, $R^2 = 0,71$) e do OD ($R^2 = 0,52$) foram relacionados de forma positiva ($p < 0,05$), enquanto os valores de pH ($R^2 = -0,85$) e AT ($R^2 = -0,71$) associados de modo negativo ($p < 0,05$).

Foram encontradas na região do transecto sobre o oceano, águas da ACAS cujas massas transportam nutrientes para a superfície e aumentam a produtividade primária (BORDIN *et al.*, 2018; LENCINA-AVILA *et al.*, 2010). Os níveis baixos de temperatura e a atividade biológica favorecem a solubilidade e assimilação do CO_2 pela fotossíntese (LIBES, 2009). O aumento da fotossíntese, como também os níveis mais baixos na temperatura, favorecem o aumento da concentração do oxigênio nas águas de superfície (ARRUDA *et al.*, 2015).

Figura 15: Gráficos de dispersão e correlação de Spearman para as análises sobre a plataforma e a região oceânica durante o cruzeiro de 2019.



Legenda: O retângulo pontilhado em vermelho destaca as correlações com $p\text{CO}_2$ e $Np\text{CO}_2$ da superfície do mar com as variáveis indicadas. A diagonal mostra a distribuição de cada variável. Na parte inferior da diagonal, são exibidos os gráficos de dispersão com uma linha ajustada. No topo da diagonal: o valor de correlação e o nível de significância são indicados como estrelas. Cada nível de significância está associado a um símbolo: valor p (0,001, 0,01, 0,05, 0,1, 1) \Leftrightarrow símbolos ("***", "**", "*", "", " ").

Notas principais: Temperatura da superfície do mar (SST); salinidade (SSS); alcalinidade total (AT); potencial hidrogeno (pH); carbono inorgânico dissolvido (DIC); oxigênio dissolvido (DO); $p\text{CO}_2$ normalizado por temperatura ($Np\text{CO}_2$); pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$).

Fonte: autor, 2021

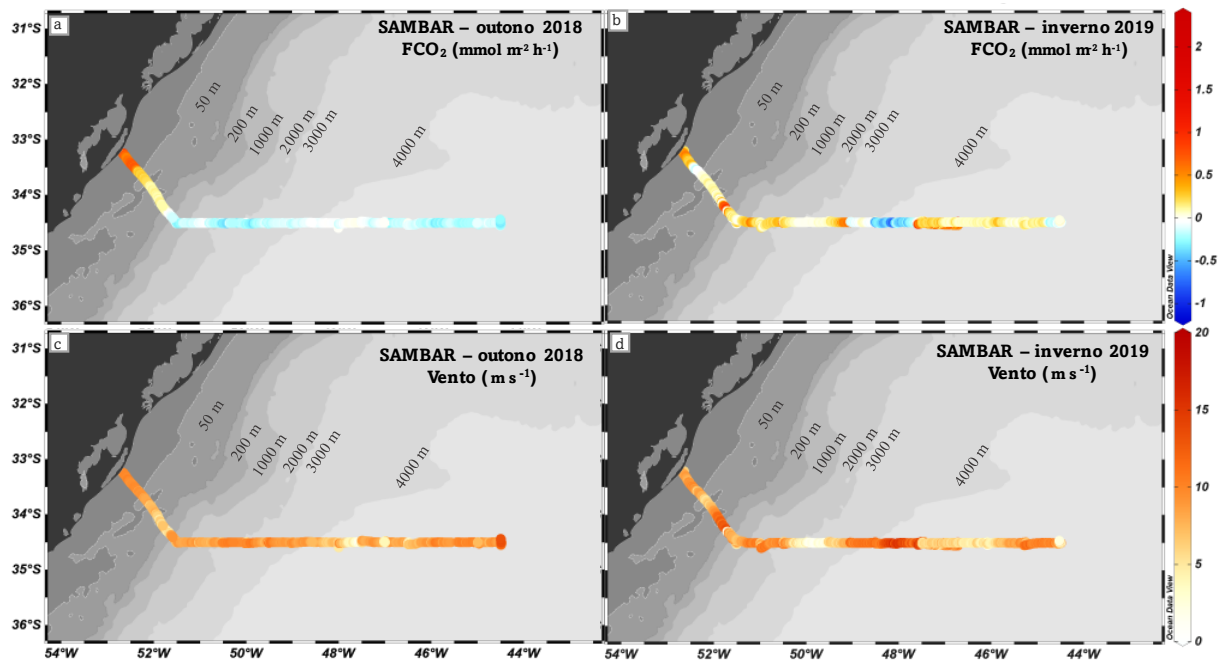
4.2.3 Relação entre a $\Delta p\text{CO}_2$ e FCO_2 com as Estruturas de Mesoescala

Conforme discutido anteriormente, a região de plataforma atuou como fonte e a região de oceano aberto atuou como sumidouro de CO_2 , durante o cruzeiro no outono (2018). A mediana (25/75%) de FCO_2 foi de 0,1 (0,1/0,4) $\text{mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para a plataforma e de -0,1 (-0,2/0,0) $\text{mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para o oceano. Quando considerado todo o transecto, a região agiu como sumidouro de CO_2 com mediana (25/75%) FCO_2 de -0,1(-0,2/0,0) $\text{mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (**Figura 16 – a, b**).

Lencina-Avila *et al.* (2016) indicaram que a região de plataforma continental, em 35°S no Atlântico Sudoeste, atuou como sumidouro de CO_2 atmosférico durante a primavera de 2011, com fluxo médio de $-0,5 \pm 0,2 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ na região de plataforma e de $-3,1 \pm 2,2 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ na região de oceano aberto, considerando os cálculos de W92, comportamento descrito também em trabalhos anteriores no oceano Atlântico sudoeste (TERNON *et al.*, 2000; LEFÈVRE *et al.*, 2010; PADIM *et al.*, 2010). Essas variações contrastantes são comuns na região, principalmente devido à dinâmica e intensidade dos processos físicos (LENCINA-AVILA *et al.*, 2016).

Durante o cruzeiro no inverno (2019), tanto a região de plataforma como a de oceano atuaram como fontes de CO_2 para a atmosfera, apresentando os mesmos valores de mediana e intervalo interquartil (25/75%) de 0,1 (0,0/0,2) $\text{mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (**Figura 16 – a, b**).

Figura 16: Variação espacial contínua do Fluxo de CO₂ no mar (FCO₂ em mmol m⁻²h⁻¹) e velocidade dos ventos (Vento em m/s) no outono de 2018 (a, c) e inverno de 2019 (b, d).



Legenda: As diferenças na escala de cinza representam a variação da batimetria, sendo do mais raso identificado por cinza mais escuro e o mais profundo representado pelo cinza mais claro. As linhas representam as isóbatas: 50 metros de profundidade (50 m), isóбата de 200 metros e limite entre plataforma e talude (200 m); isóбата de 1000 metros (1000 m); isóбата de 2000 metros (2000 m); isóбата de 3000 metros (3000 m); isóбата de 4000 metros (4000 m);

Fonte: autor, 2022

Estruturas de mesoescala, como vórtices e meandros, podem ser detectadas através de anomalias no nível do mar e por diferenças na temperatura entre a água do interior e do exterior dessas estruturas (AZEVEDO & MATA, 2010). Essas feições são comumente encontradas na CBM e exercem alterações nas características químicas, físicas e biológica nos oceanos (PEZZI, 2005), portanto, é essencial ser relacionada com as variações de $p\text{CO}_2$ e FCO_2 .

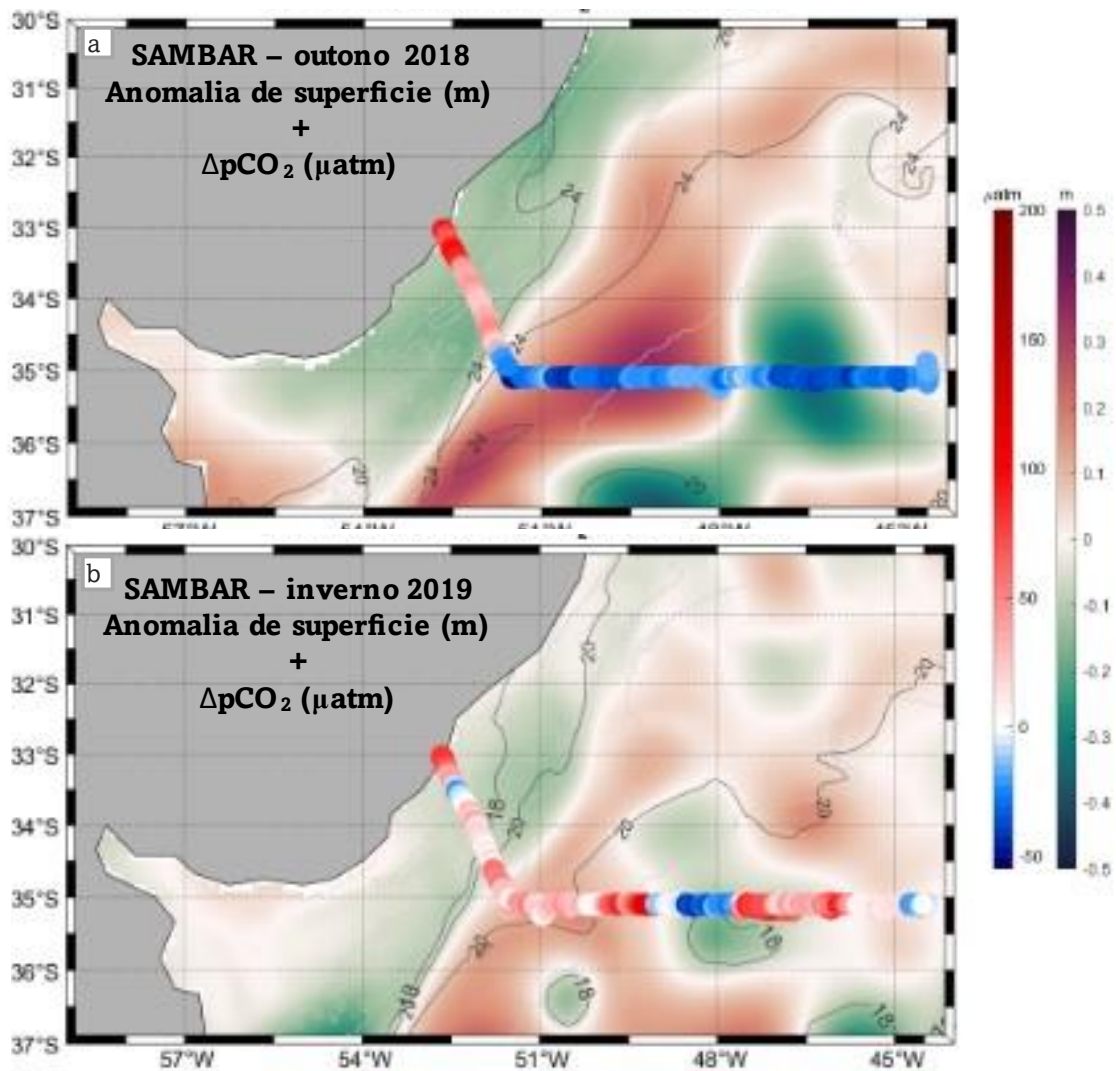
Dados de modelagem oceanográfica de anomalias de superfície (SSH) e velocidade das correntes provenientes de imagens de satélites, foram utilizados para entender e comparar as condições oceânicas, assim como identificar estruturas de mesoescala entre os períodos de outono (2018) e inverno (2019) no Atlântico sudoeste (**Figura 17**).

Os processos como a migração da CB em direção ao sul margeando a plataforma continental, assim como a geração de vórtices e movimentos de retroflexão, foram claramente visíveis com os dados de SSH (**Figura 17**). Garcia *et al.* (2004) descrevem os redemoinhos de retroflexão como estruturas associadas às correntes que retrofletem. Em 2018, observou-se uma

atividade mais intensa da Corrente do Brasil que, ao atingir a região da Confluência Brasil-Malvinas, sofreu uma retroflexão e o jato formado foi atravessado pelo transecto próximo à longitude de 48°W (**Figura 17**).

Enquanto no cruzeiro de 2019, com a presença enfraquecida da Corrente do Brasil, o campo de velocidade e de anomalia de altura da superfície do mar foi caracterizada por múltiplas feições vorticais de dimensões reduzidas se comparadas a 2018. Destacam-se dois ciclones ao sul do transecto, centrados em 51°W36°30'S e 48°W35°30'S, com temperaturas abaixo de 18°C no seu interior. A anomalia negativa tem como característica um vórtice com núcleo frio, que corresponde a ascendência de massa d'água mais fria no centro. No caso, foi identificada a presença da ACAS e descendência de água mais quente para a borda. Nas bordas do vórtice, o oceano libera CO₂ para a atmosfera, enquanto no centro do redemoinho o CO₂ está sendo absorvido (**Figura 17**).

Figura 17: Mapa da região de estudo composto pela anomalia de altura da superfície (SSH - m) e dados contínuos de $\Delta p\text{CO}_2$ (μatm).



Legenda: O mapa de cima refere-se ao cruzeiro de 2018 e o mapa de baixo refere-se ao cruzeiro de 2019. A primeira barra de valores indica a variação de $\Delta p\text{CO}_2$ em μatm (ao longo do transecto em vermelho, branco e azul) e a segunda barra de altimetria em metros (em toda a área de estudo em laranja, branco e verde). As isolinhas de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) são indicadas nas linhas em preto distribuídas no mapa. O esquema de cores da $\Delta p\text{CO}_2$ indica que o transecto atua como fonte (tons de vermelho), está em equilíbrio (branco), ou atua como sumidouro (tons de azul) de CO_2 atmosférico.

Fonte: Elaborado com ajuda de Elisa Nóbrega Passos, 2022.

Diversos autores discutem sobre a importância da região do oceano Atlântico Sul na absorção de CO_2 atmosférico (ITO *et al.*, 2016; LENCINA-AVILA *et al.*, 2010; PADIN *et al.*, 2010). Lencina-Avila *et al.* (2010) identificaram na região, em 35°S , a presença de vórtices promovendo a absorção de CO_2 atmosférico devido a processos de mistura vertical e horizontal. Orselli *et al.* (2019) recentemente indicaram que vórtices na região das Agulhas agem como

sumidouros de CO₂ no oceano Atlântico Sul. Os autores explicam que, apesar da presença de vórtices anticiclônicos atuando como zonas de sumidouro de CO₂, estruturas ciclônicas podem atuar na ressurgência de massas d'água ricas em CO₂, comportando-se como fonte de CO₂ para a atmosfera. Neste estudo, os dados de *p*CO₂ medidos continuamente, trazem como evidência que a presença de um vórtice próximo à região do transecto pode afetar a capacidade de sumidouro do oceano Atlântico sudoeste.

5. CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a variação de $p\text{CO}_2$ *in situ* na interface oceano – atmosfera ao longo da latitude $34,5^\circ$ S no Atlântico Sudoeste, durante um cruzeiro no outono de 2018 e no inverno de 2019. Considerando duas regiões distintas, plataforma e oceano aberto, os resultados termohalinos indicaram predominância da APP sobre a plataforma em ambos os cruzeiros. Enquanto no oceano aberto, a AT predominou no outono de 2018 e a influência da APP predominou durante o inverno de 2019.

Ao comparar a variação de $p\text{CO}_2$ entre as duas regiões, plataforma e oceano aberto, os resultados indicaram os maiores valores de $p\text{CO}_2$ vinculados à região de plataforma continental em ambos os cruzeiros e, portanto, ligados à influência da APP. Este padrão observado está associado ao nível de eutrofização pela proximidade costeira e pelo carreamento de nutrientes da Água da Pluma do Prata.

Os maiores teores de nutrientes, oxigênio e $p\text{CO}_2$ indicaram o metabolismo biológico heterotrófico como predominante na área de plataforma, influenciando-a como emissora de CO_2 para a atmosfera. Em contraposição, a região de oceano aberto no outono austral de 2018, se comportou como sumidouro de CO_2 com a predominância do metabolismo biológico autotrófico e da bomba de solubilidade.

Enquanto na região de oceano aberto durante o inverno de 2019, a instabilidade física na superfície das águas influenciaram a região a atuar como emissora de CO_2 para atmosfera, em oposição ao que é comumente observado na região. Este evento desencadeou a predominância da atividade biológica heterotrófica em virtude de vórtices ciclônicos que atuaram enriquecendo a zona eufótica com nutrientes.

A amostragem em alta resolução espacial da região ajudou a entender melhor como os processos de mesoescala e termodinâmicos, influenciados pela sazonalidade, atuam modulando a contribuição dos oceanos na absorção/liberação de CO_2 na interface oceano-atmosfera, evidenciando a importância deste tipo de amostragem.

Portanto, este trabalho contribui para o entendimento de como diferentes mecanismos conduzem às trocas de CO_2 em águas sobre a plataforma e oceano aberto no oceano Atlântico sudoeste. Este conhecimento fornece subsídios para estabelecer a influência de cada fator

envolvido nas trocas de carbono considerando o gradiente espacial e sazonal, além de contribuir com a quantificação do ciclo de carbono global.

REFERÊNCIAS

1. ARAUJO, Moacyr *et al.* On the variability in the CO₂ system and water productivity in the western tropical Atlantic off North and Northeast Brazil. *Journal of Marine Systems*, v. 189, p. 62-77, 2019.
2. ARRUDA, R., Calil, P. H., Bianchi, A. A., Doney, S. C., Gruber, N., Lima, I., & Turi, G. Air-sea CO₂ fluxes and the controls on ocean surface pCO₂ seasonal variability in the coastal and open-ocean southwestern Atlantic Ocean: a modeling study. *Biogeosciences*, 12(19), 5793-5809, 2015.
3. AZEVEDO, J. L. L.; MATA, M. M. O mecanismo de autopropulsão de vórtices oceânicos: uma revisão. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 28, p. 331-347, 2010.
4. BAKKER, D., CE *et al.* A multi-decade record of high-quality fCO₂ data in version 3 of the Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT). *Earth System Science Data*, v. 8, n. 2, p. 383-413, 2016.
5. BARBERO, L., Pierrot, D., Sullivan, K., Trinanes, J., & Wannikhof, R. A 17-year dataset of surface water fugacity of CO₂ along with calculated pH, aragonite saturation state, and air-sea CO₂ fluxes in the northern Caribbean Sea, 2020.
6. BERGO, N. M. *et al.* The partitioning of Carbon biomass among the pico-and nano-plankton community in the South Brazilian Bight during a strong summer intrusion of South Atlantic central water. *Frontiers in Marine Science*, v. 4, p. 238, 2017.
7. BIANCHI, A. A., Pino, D. R., Perlender, H. G. I., Osiroff, A. P., Segura, V., Lutz, V., ... & Piola, A. R. Annual balance and seasonal variability of sea-air CO₂ fluxes in the Patagonia Sea: Their relationship with fronts and chlorophyll distribution. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 114(C3), 2009.
8. BIANCHI, A. A.; GIULIVI, C. F.; PIOLA, A. R. Mixing in the Brazil-Malvinas confluence. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 40, n. 7, p. 1345-1358, 1993.
9. BONOU, F. Kpèdonou *et al.* Distribution of CO₂ parameters in the Western Tropical Atlantic Ocean. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, v. 73, p. 47-60, 2016.
10. BORDIN, L. H., Machado, E. D. C., Carvalho, M., Freire, A. S., & Fonseca, A. L. Nutrient and carbon dynamics under the water mass seasonality on the continental shelf at the South Brazil Bight. *Journal of Marine Systems*, 189, 22-35, 2019.
11. BORGES, A. V., Delille, B., & Frankignoulle, M. Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. *Geophysical research letters*, 32(14), 2005.
12. CAESAR, L., Rahmstorf, S., Robinson, A., Feulner, G., & Saba, V. Observed fingerprint of a weakening Atlantic Ocean overturning circulation. *Nature*, 556(7700), 191-196, 2018.
13. CAMPOS, E. J. D. O papel do oceano nas mudanças climáticas globais. *Revista USP*, n. 103, p. 55-66, 2014.
14. CANADELL, J.G., P.M.S. Monteiro, M.H. Costa, L. Cotrim da Cunha, P.M. Cox, A.V. Eliseev, S. Henson, M. Ishii, S. Jaccard, C. Koven, A. Lohila, P.K. Patra, S. Piao, J. Rogelj, S. Syampungani, S. Zaehle, and K. Zickfeld, 2021: Global Carbon and other Biogeochemical Cycles and Feedbacks. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Pean, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O.

- Yelekci, R. Yu, and B. Zhou (eds.)). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 673–816, doi:10.1017/9781009157896.007, 2021.
15. CARVALHO, A. C. O., Kerr, R., Mendes, C. R. B., Azevedo, J. L. L., & Tavano, V. M. Phytoplankton strengthen CO₂ uptake in the South Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography*, 190, 102476, 2021.
 16. CHELTON, D.B.; SCHLAX, M.G.; WITTER, D.L.; RICHMANN, J. G. GEOSAT altimeter observations of the surface circulation of the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research*, v. 95, p. 877-903, 1990.
 17. CIAIS, P., Yao, Y., Gasser, T., Baccini, A., Wang, Y., Lauerwald, R., ... & Zhu, D. Empirical estimates of regional carbon budgets imply reduced global soil heterotrophic respiration. *National Science Review*, 8(2), nwaal45, 2021.
 18. DE OLIVEIRA CARVALHO, A. D. C., Kerr, R., Tavano, V. M., & Mendes, C. R. B. The southwestern South Atlantic continental shelf biogeochemical divide. *Biogeochemistry*, 159(2), 139-158, 2022.
 19. DE OLIVEIRA CARVALHO, A. D. C. *et al.* O impacto de redemoinhos de mesoescala na comunidade fitoplanctônica no Oceano Atlântico Sul: abordagem por HPLC-CHEMTAX. *Pesquisa ambiental marinha*, v. 144, p. 154-165, 2019.
 20. DENIS, D. J. *Applied Univariate, Bivariate, and Multivariate Statistics: Understanding Statistics for Social and Natural Scientists, With Applications in SPSS and R.* John Wiley & Sons, 2021.
 21. DICKSON, A. G., Sabine, C. L., & Christian, J. R. *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements.* North Pacific Marine Science Organization, 2007.
 22. DINNO, A.. dunn.test: Dunn's Test of Multiple Comparisons Using Rank Sums. R package version 1.3.5. <https://CRAN.R-project.org/package=dunn.test>, 2017.
 23. DLUGOKENCKY, EJ, KW Thoning, PM Lang e PP Tans (2021), NOAA Referência de Gases de Efeito Estufa de Dióxido de Carbono Atmosférico. Frações molares de ar seco da NOAA GML Carbon Cycle Cooperative Rede Global de Amostragem de Ar. Caminho de dados:
ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/data/trace_gases/co2/flask/surface/.Caminho de dados:
https://gml.noaa.gov/aftp/data/trace_gases/co2/flask/surface/. Acessado em 30/07/2021.
 24. EMERSON, S.; HEDGES, J.. *Chemical oceanography and the marine carbon cycle.* Cambridge University Press, 2008.
 25. FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) – Grant 2018/09659-6; Cruise Report - Interannual Variability of the Meridional Transports across the SAMOC Basin-wide Array (SAMBAR); SAMBAR_A1 - NOc. Alpha-Crucis
<https://inct.furg.br/images/Cruise_Report_SAM15_SAMBAR_A1_Low_Res.pdf>
Visitado em: 29/11/2019.
 26. FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) – Grant 2019/09659-6; Cruise Report - Interannual Variability of the Meridional Transports across the SAMOC Basin-wide Array (SAMBAR); SAMBAR_A1 - https://www.bodc.ac.uk/resources/inventories/cruise_inventory/reports/alphacrucis_sambar_a2.pdf> Visitado em: 29/11/2019.
 27. FÁVERO, L. P.; BELFIORE, P.. *Manual de análise de dados: estatística e modelagem multivariada com Excel®, SPSS® e Stata®.* Elsevier Brasil, 2017.
 28. FAY, A. R., & MCKINLEY, G. A. Global trends in surface ocean pCO₂ from in situ data. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(2), 541-557, 2013.

29. FRANCISCO, C.P.F. & I.C.A. DA SILVEIRA: Estudo teórico da dinâmica da Confluência Brasil-Malvinas. *Rev. Bras. Geofís.*, 22(2), 163-180, 2007.
30. FRANCO-FRAGUAS, P., Burone, L., Mahiques, M., Ortega, L., Urien, C., Muñoz, A., ... & de Mello, C. Hydrodynamic and geomorphological controls on surface sedimentation at the subtropical shelf front/brazil–malvinas confluence transition off uruguay (southwestern atlantic continental margin). *Marine Geology*, 349, 24-36, 2014.
31. FRIEDLINGSTEIN, P. *et al.* Global Carbon Budget 2020, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 3269–3340, <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>, 2020.
32. FRIEDLINGSTEIN, P. *et al.* Global carbon budget 2021. *Earth System Science Data*, v. 14, n. 4, p. 1917-2005, 2022.
33. GALLEGO, M. A., Timmermann, A., Friedrich, T., & Zeebe, R. E. Anthropogenic intensification of surface ocean interannual pCO₂ variability. *Geophysical Research Letters*, 47(13), e2020GL087104, 2020.
34. GARBE, C. S., Rutgersson, A., Boutin, J., De Leeuw, G., Delille, B., Fairall, C. W., ... & Zappa, C. J. Transfer across the air-sea interface. In *Ocean-atmosphere interactions of gases and particles* (pp. 55-112). Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
35. GARCIA, C.A.E *et al.* Chlorophyll variability and eddies in the Brazil–Malvinas Confluence region. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 51, n. 1-3, p. 159-172, 2004.
36. GARZOLI, S.; SIMIONATO, C.. Baroclinic instabilities and forced oscillations in the Brazil/Malvinas confluence front. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, v. 37, n. 6, p. 1053-1074, 1990.
37. GOH, E., & HUI, M. *Learn R for Applied Statistics With Data Visualizations. Regressions, and Statistics*, Business Media New York, 2019.
38. GRUBER, N., Clement, D., Carter, B. R., Feely, R. A., Van Heuven, S., Hoppema, M., ... & Wanninkhof, R. The oceanic sink for anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. *Science*, 363(6432), 1193-1199, 2019.
39. HENSON, S; LE MOIGNE, F; GIERING, S. Drivers of carbon export efficiency in the global ocean. *Global biogeochemical cycles*, v. 33, n. 7, p. 891-903, 2019.
40. IPCC, IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Nicolai, A. Okem, J. Petzold, B. Rama, N.M. Weyer (eds.)]. In press, 2019.
41. ITO, R G; GARCIA, C A E; TAVANO, V. M.. Net sea-air CO₂ fluxes and modelled pCO₂ in the southwestern subtropical Atlantic continental shelf during spring 2010 and summer 2011. *Continental Shelf Research*, v. 119, p. 68-84, 2016.
42. ITO, R. G; SCHNEIDER, B; THOMAS, H. Distribution of surface fCO₂ and air–sea fluxes in the Southwestern subtropical Atlantic and adjacent continental shelf. *Journal of Marine Systems*, v. 56, n. 3-4, p. 227-242, 2005.
43. JOOS, F., & SPAHNI, R. Rates of change in natural and anthropogenic radiative forcing over the past 20,000 years. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(5), 1425-1430, 2008.
44. KASSAMBARA, A and MUNDT, F. factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. R package version 1.0.7. <https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>, 2020.
45. LACROIX, F *et al.* Reconstructing the Preindustrial Coastal Carbon Cycle Through a Global Ocean Circulation Model: Was the Global Continental Shelf Already Both Autotrophic and a CO₂ Sink?. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 35, n. 2, p. e2020GB006603, 2021.

46. LARUELLE, G. G., Dürr, H. H., Lauerwald, R., Hartmann, J., Slomp, C. P., Goossens, N., & Regnier, P. A. G. Global multi-scale segmentation of continental and coastal waters from the watersheds to the continental margins. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(5), 2029-2051, 2013.
47. LARUELLE, G. G., Lauerwald, R., Pfeil, B., & Regnier, P. (2014). Regionalized global budget of the CO₂ exchange at the air-water interface in continental shelf seas. *Global biogeochemical cycles*, 28(11), 1199-1214, 2014.
48. LE, S, JOSSE, J, HUSSON, F. FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software*, 25(1), 1-18. 10.18637/jss.v025.i01, 2008.
49. LEGECKIS, R. and A. GORDON: Satellite observations of the Brazil and Falkland Currents - 1975 to 1976 and 1978. *Deep Sea Res., Part A*, 29, 375-401, 1982.
50. LEMON, J. Plotrix: a package in the red light district of R. *R-News*, 6(4): 8-12, 2006.
51. LENCINA-AVILA, J. M. Distribuição dos fluxos líquidos de CO₂ na latitude de 35° s do Oceano Atlântico e plataformas continentais adjacentes (Master's thesis), 2014.
52. LENCINA-AVILA, J. M. *et al.* Sea-air carbon dioxide fluxes along 35 S in the South Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 115, p. 175-187, 2016.
53. LENTINI, C. A., Goni, G. J., & Olson, D. B. Investigation of Brazil Current rings in the confluence region. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 111(C6), 2006.
54. LENTINI, C.A.D., G.G. PODESTA, E.J.D. CAMPOS, & D.B. OLSON: Sea surface temperature anomalies on the Western South Atlantic from 1982-1994. *Cont. Shelf Res.*, 21, 89-112, 2002.
55. LENTON, A., Metzl, N., Takahashi, T., Kuchinke, M., Matear, R. J., Roy, T., ... & Tilbrook, B. The observed evolution of oceanic pCO₂ and its drivers over the last two decades. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2), 2012.
56. LIBES, Susan. Introduction to marine biogeochemistry. Academic Press, 2011.
57. LIUTTI, C C *et al.* Sea surface CO₂ fugacity in the southwestern South Atlantic Ocean: An evaluation based on satellite-derived images. *Marine Chemistry*, v. 236, p. 104020, 2021.
58. MATTHEWS, H. D., Tokarska, K. B., Nicholls, Z. R., Rogelj, J., Canadell, J. G., Friedlingstein, P., ... & Zickfeld, K. Opportunities and challenges in using remaining carbon budgets to guide climate policy. *Nature geoscience*, 13(12), 769-779, 2020.
59. MILLERO, F J. Descriptive oceanography. In: *Chemical Oceanography*. University of Miami, p. 21-74, 2013.
60. MÖLLER Jr, O. O., Piola, A. R., Freitas, A. C., & Campos, E. J. The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off southeastern South America. *Continental shelf research*, 28(13), 1607-1624, 2008.
61. MOORE, J. K., Abbott, M. R., Richman, J. G., & Nelson, D. M. The Southern Ocean at the last glacial maximum: A strong sink for atmospheric carbon dioxide. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1), 455-475, 2000.
62. MUELBERT, J. H., Acha, M., Mianzan, H., Guerrero, R., Reta, R., Braga, E. S., ... & Ramírez, F. Biological, physical and chemical properties at the Subtropical Shelf Front Zone in the SW Atlantic Continental Shelf. *Continental Shelf Research*, 28(13), 1662-1673, 2008.
63. NIGHTINGALE, P. D., Liss, P. S., & Schlosser, P. Measurements of air-sea gas transfer during an open ocean algal bloom. *Geophysical Research Letters*, 27(14), 2117-2120, 2000.
64. OKSANEN, J., *et al.* vegan: Community Ecology Package. R package version 2.5-7. <https://CRAN.R-project.org/package=vegan> , 2020.

65. OLIVIER, J. G., Peters, J. A., Janssens-Maenhout, G., & Wilson, J. Long-term trend in global CO₂ emissions, 2011.
66. OLSON, D., G.P. PODESTÁ and O. BROWN. Temporal variations in the separation of Brazil and Malvinas currents. *Deep Sea Res.*, 35: 1971-1980, 1988.
67. ORSELLI, I. B., Kerr, R., de Azevedo, J. L., Galdino, F., Araujo, M., & Garcia, C. A. The sea-air CO₂ net fluxes in the South Atlantic Ocean and the role played by Agulhas eddies. *Progress in Oceanography*, 170, 40-52, 2019.
68. PADIN, X. A., Vázquez-Rodríguez, M., Castaño, M., Velo, A., Alonso-Pérez, F., Gago, J., ... & Pérez, F. F. Air-Sea CO₂ fluxes in the Atlantic as measured during boreal spring and autumn. *Biogeosciences*, 7(5), 1587-1606, 2010.
69. PEZZI, L. P., de Souza, R. B., Acevedo, O., Wainer, I., Mata, M. M., Garcia, C. A., & de Camargo, R. Multiyear measurements of the oceanic and atmospheric boundary layers at the Brazil-Malvinas confluence region. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D19), 2009.
70. PEZZI, L. P., de Souza, R. B., Santini, M. F., Miller, A. J., Carvalho, J. T., Parise, C. K., ... & Rubert, J. Oceanic eddy-induced modifications to air-sea heat and CO₂ fluxes in the Brazil-Malvinas Confluence. *Scientific Reports*, 11(1), 1-15, 2021.
71. PEZZI, L. P., Souza, R. B. D., Dourado, M. S., Garcia, C. A. E., Mata, M. M., & Silva-Dias, M. A. F. Ocean-atmosphere in situ observations at the Brazil-Malvinas Confluence region. *Geophysical Research Letters*, 32(22), 2005.
72. PIOLA, A. R., Matano, R. P., Palma, E. D., Möller Jr, O. O., & Campos, E. J. The influence of the Plata River discharge on the western South Atlantic shelf. *Geophysical Research Letters*, 32(1), 2005.
73. PIOLA, A.R.; Campos, E.J.D.; Möller, O.O., Charo, M., Martinez, C.M. Subtropical shelf front off eastern South America. *Journal of Geophysical Research*, v. 105, p. 6566–6578, 2000.
74. PODESTA, , G. P & Brown, C. W. Remote sensing of coccolithophore blooms in the western South Atlantic Ocean. *Remote Sensing of Environment*, 60(1), 83-91, 1997.
75. PODESTÁ, G.P., O.B. Brown, &R.H. Evans, The annual cycle of satellite-derived sea surface temperature in the Southwestern Atlantic Ocean. *J. Clim.*, 4 (4), 457-467, 1991.
76. R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>, 2021.
77. RABOUILLE, C; Mackenzie, F T.; Ver, L. M.. Influence of the human perturbation on carbon, nitrogen, and oxygen biogeochemical cycles in the global coastal ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, n. 21, p. 3615-3641, 2001.
78. RANDERSON, J. T., Lindsay, K., Munoz, E., Fu, W., Moore, J. K., Hoffman, F. M., ... & Doney, S. C. Multicentury changes in ocean and land contributions to the climate-carbon feedback. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(6), 744-759, 2015.
79. REID, J L.; NOWLIN, W D.; PATZERT, W C. On the characteristics and circulation of the southwestern Atlantic Ocean. *Journal of Physical Oceanography*, v. 7, n. 1, p. 62-91, 1977.
80. RENFORTH, P; HENDERSON, G. Assessing ocean alkalinity for carbon sequestration. *Reviews of Geophysics*, v. 55, n. 3, p. 636-674, 2017.
81. ROOBAERT, A., Laruelle, G. G., Landschützer, P., Gruber, N., Chou, L., & Regnier, P. The spatiotemporal dynamics of the sources and sinks of CO₂ in the global coastal ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 33(12), 1693-1714, 2019.
82. ROOBAERT, A., Resplandy, L., Laruelle, G. G., Liao, E., & Regnier, P. A framework to evaluate and elucidate the driving mechanisms of coastal sea surface pCO₂

- seasonality using an ocean general circulation model (MOM6-COBALT). *Ocean Science*, 18(1), 67-88, 2022.
83. SABINE, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., ... & Rios, A. F. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *science*, 305(5682), 367-371, 2004.
 84. SARMIENTO, J L.; GRUBER, N. *Ocean biogeochemical dynamics*. Princeton University Press, 2006.
 85. SCHLITZER, R, *Ocean Data View*, <https://odv.awi.de>, 2021.
 86. SeaWiFS Mission page, NASA Ocean Biology Processing Group, Greenbelt, MD, USA. <http://doi.org/10.5067/ORBVIEW-2/SEAWIFS/L2/OC/2018>. Accessed 2021/08/20. Maintained by NASA Ocean Biology Distributed Active Archive Center (OB.DAAC), Goddard Space Flight Center, Greenbelt MD, 2019.
 87. SIGNORINI, S. R., Mannino, A., Najjar Jr, R. G., Friedrichs, M. A., Cai, W. J., Salisbury, J., ... & Shadwick, E. Surface ocean pCO₂ seasonality and sea-air CO₂ flux estimates for the North American east coast. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(10), 5439-5460, 2013.
 88. SILVEIRA, *et al.* On the origins of the North Brazil Current. *Journal Of Geophysical Research*, VOL.99, No.C11, pages 22,501-22, 512, 1994.
 89. SILVEIRA, I.C.A. Da; G.R. Flierl & W.S. Brown. Dynamics of separating Western Boundary Currents. *J. Phys. Oceanogr.*, 29: 129-144, 2000.
 90. SOUZA, R.B.; Robinson, I.S. Lagrangian and satellite observations of the Brazilian Coastal Current. *Continental Shelf Research*, v. 24, p. 241-262, 2004.
 91. STRAMMA, L., Y. Ikeda & R.G. Peterson. Geostrophic transport in the Brazil Current region north of 20S. *Deep Sea Res.*, 37 (12), 1875-1886, 1991.
 92. STRUB, P. T., James, C., Combes, V., Matano, R. P., Piola, A. R., Palma, E. D., ... & Ruiz-Etcheverry, L. A. Altimeter-derived seasonal circulation on the southwest Atlantic shelf: 27°–43° S. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(5), 3391-3418, 2015.
 93. TAKAHASHI, T. *et al.* Deep-Sea Research II Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea – air CO₂ flux over the global oceans. v. 56, p. 554–577, 2009.
 94. TAKAHASHI, T. *et al.* Global sea–air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 49, n. 9-10, p. 1601-1622, 2002. NOAA
 95. TAKAHASHI, T. *et al.* Variação sazonal de CO₂ e nutrientes nos oceanos superficiais de alta latitude: Um estudo comparativo. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 7, n. 4, pág. 843-878, 1993.
 96. TALLEY, L. D. *et al.*. *Introduction to Descriptive Physical Oceanography*. *Descript. Phys. Oceanogr.*, v. 1, 2011.
 97. TERNON, J. F., Oudot, C., Dessier, A., & Diverres, D. A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic ocean: the role of the Amazon River discharge. *Marine Chemistry*, 68(3), 183-201, 2000.
 98. TURA, P M. *Dinâmica dos Reservatórios de Carbono e Nitrogênio Orgânico Particulado no Oceano Atlântico Sudoeste*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2015.
 99. UPSTILL-GODDARD, R C. Air–sea gas exchange in the coastal zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 70, n. 3, p. 388-404, 2006.
 100. WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 97(C5), 7373-7382, 1992.

101. WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods*, v. 12, n. 6, p. 351-362, 2014.
102. WEISS, R. F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, v. 2, n. 3, p. 203–215, 1974.
103. WEISS, R. F.; PRICE, B. A. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine chemistry*, v. 8, n. 4, p. 347-359, 1980.
104. WICKHAM, H. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York, 2016.
105. WICKHAM, H; Romain F., Lionel H. and Kirill M. *dplyr: A Grammar of Data Manipulation*. R package version 1.0.7. <https://CRAN.R-project.org/package=dplyr>, 2021.
106. WILLIAMS, R G.; Follows, M J. *Ocean dynamics and the carbon cycle: Principles and mechanisms*. Cambridge University Press, 2011.
107. ZEEBE, R E. History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification. *Annual review of earth and planetary sciences*, v. 40, p. 141-165, 2012.