



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**VARIABILIDADE ESPACIAL E DIURNA DOS FLUXOS DE
CO₂ EM UM ESTUÁRIO AMAZÔNICO.**

Trabalho apresentado por:

MATHEUS SACRAMENTO BATISTA

Orientador(a): Prof. Dra. Sury de Moura Monteiro (UFPA)

Coorientador(a): Dr. Carlos Esteban Delgado Noriega (UFPE)

BELÉM - PARÁ

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**VARIABILIDADE ESPACIAL E DIURNA DOS FLUXOS DE
CO₂ EM UM ESTUÁRIO AMAZÔNICO**

Trabalho apresentado por:

MATHEUS SACRAMENTO BATISTA

Orientador(a): Profa. Dra. Sury de Moura Monteiro (UFPA)

Coorientado(a): Dr. Carlos Esteban Delgado Noriega (UFPE)

BELÉM - PARÁ

2021

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

- B333v Batista, Matheus Sacramento.
Variabilidade espacial e diurna dos fluxos de CO₂ em um
estuário amazônico / Matheus Sacramento Batista. — 2021.
ix, 34 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof^º. Dra. Sury de Moura Monteiro
Coorientador(a): Prof. Dr. Carlos Esteban Delgado
Noriega
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Oceanografia,
Belém, 2021.
1. Biogeoquímica; Ciclo do carbono; Macromaré; Fluxo de
CO₂; Sistema Carbonato.. I. Título.

CDD 551.5246



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA

**VARIABILIDADE ESPACIAL E DIURNA DOS FLUXOS DE
CO₂ EM UM ESTUÁRIO AMAZÔNICO.**

Trabalho apresentado por:

MATHEUS SACRAMENTO BATISTA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Bacharel em Oceanografia com Linha de
Pesquisa em Interação Oceano Atmosfera**

Data de Aprovação: 27 / 02 / 2021

Banca Examinadora:

Sury de Moura Monteiro

Profa. Dra. Sury de Moura Monteiro (Presidente)

Silvia Keiko Kawakami

Profa. Dra. Silvia Keiko Kawakami (Membro)

Thiago Monteiro da Silva

MSc. Thiago Monteiro da Silva (Membro)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais, Maria Martins e Luis Machado por todo o apoio que me dão em tudo, desde o início até o fim, grande parte disso eu devo a eles. Agradeço também ao meu irmão Lucas Batista, que apesar de todas dificuldades é a felicidade em pessoa da casa.

Gostaria de agradecer a minha orientadora Dr. Sury Monteiro, não só pela orientação nesse trabalho, mas por toda a ajuda, orientação e esporros durante toda a graduação, quero dizer que a admiro muito como profissional.

Agradeço também ao meu coorientador Dr. Carlos Noriega, por toda a ajuda no trabalho e ao MSc. Rafael Aquino, que foi fundamental para realização desse trabalho, principalmente nas análises e na logística dos campos.

Agradeço a todos os meus familiares que me ajudaram nessa jornada, em especial a minha tia Clelia Martins, aos meus avós Madalena Lima e Milton Oliveira que foram uma das pessoas fundamentais pra mim na graduação e para conclusão esse trabalho. Agradeço aos meus outros avós também, Adelina Martins e Benedito Pantoja.

Agradeço a toda equipe do LAPMAR, ao pessoal da física que me ajudaram na utilização dos equipamentos. Gostaria de deixar meu agradecimento em especial aos meus colegas de laboratório, Deise, Acsa, Gabrielle, Fabricio, Fernando, Samille, Caio, Raphael, Marcus e Gabriel por toda ajuda seja em campo ou dentro do laboratório.

Agradeço também aos meus colegas de curso que fiz durante todo esse ciclo, em especial a minha amiga Cryssia Romão, que depois que viramos amigos ela me aturou e eu a aturei em todos os trabalhos de disciplinas. A minha turma de 2017, que existem pessoas maravilhosas e que pretendo levar para o resto da vida.

Aos meus amigos Celeste Franco, Jhonata Alves e Railson Pontes, por todos os anos de amizade desde o ensino médio, todos os encontros. Por me aturarem principalmente nessa fase final, em que toda hora mandava mensagem no grupo.

Por fim, agradeço a FAOC, IG e a aos profissionais da biblioteca do IG pela ajuda nas revisões finais. E a todos que não mencionei, mas que de alguma forma tenha contribuído não só para este trabalho, mas para todo esse ciclo de graduação.

RESUMO

Os estuários geralmente atuam como fonte de CO₂ para a atmosfera, devido às suas cargas elevadas de matéria orgânica proveniente dos rios. No entanto, entendemos muito pouco sobre a dinâmica dos fluxos de CO₂ (FCO₂) entre a água e o ar em regiões tropicais, principalmente na região amazônica, que são ambientes altamente dinâmicos em várias escalas de tempo e de espaço. Diante disso, determinamos a intensidade do FCO₂ em um estuário amazônico dominado por macromaré. Realizamos medições *in situ* dos parâmetros hidrológicos e biogeoquímicos ao longo de um ciclo de maré e coletas de água para análise de fosfato (PO₄³⁻) e silicato (Si), por meio de análise espectrofotometria na faixa do visível e determinação de alcalinidade *in situ* a partir do método de titulação potenciométrica. A Alcalinidade total (AT), a temperatura, o pH e a salinidade foram usados como dados de entrada para calcular os demais parâmetros do sistema carbonato utilizando a ferramenta CO₂sys. Os parâmetros do sistema carbonato sendo eles, pH, AT, carbono inorgânico dissolvido (DIC) e a pressão parcial de CO₂ na água (pCO₂) e o FCO₂ apresentaram grande variabilidade diurna e sazonal. O estuário atuou como uma fonte de CO₂ para atmosfera com menor fluxo no período seco de 2019 com média de $17,5 \pm 28,2$ mmol m⁻² d⁻¹ e maior emissão no período seco de 2020 média de $105,6 \pm 66,1$ mmol m⁻² d⁻¹. Além disso, observamos que durante marés de enchente o estuário apresenta menor emissão de CO₂ enquanto durante marés vazantes o estuário apresenta maior emissão. Os principais impulsionadores das mudanças do sistema carbonato no estuário foram processos de menor escala temporal como ciclo de macromaré semidiurna e processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem dentro do estuário, já outros processos como a atividade biológica não foram tão expressivos para a variabilidade desses fluxos, tendo em vista a discreta variação diurna de PO₄³⁻ e Si. Esses resultados mostram a importância de considerar a variabilidade em curto espaço de tempo nos estudos biogeoquímicos de FCO₂ em estuários, principalmente aqueles dominados por maré. Além disso, eles também reforçam a importância desses ambientes como emissores de CO₂ para a atmosfera.

Palavras-chave: Biogeoquímica. Ciclo do carbono. Macromaré. Fluxo de CO₂. Sistema Carbonato.

ABSTRACT

Estuaries generally act as a source of CO₂ to the atmosphere, due to the high charge of organic matter from the rivers. However, we understand very little about the dynamics of water-air CO₂ flux (FCO₂) in tropical regions, mainly in the Amazon region, where there are highly dynamic systems at various scales of time and space. Therefore, our main objective was determined the intensity of FCO₂ in an Amazonic estuary dominated by macrotidal. We perform *in situ* measurements of the hydrological and biogeochemical parameters along a tidal cycle and were collected samples waters for the analysis of phosphate (PO₄³⁻) and silicate (Si), by spectrophotometric analysis in the visible range and determination of alkalinity *in situ* by the potentiometric method. Total alkalinity (AT), temperature, pH and salinity were used as input data to calculate the other parameters of the carbonate system using a software CO2sys. The carbonate system parameters and the FCO₂ showed large diurnal and seasonal variability. The estuary acted as a net source of CO₂ to the atmosphere with a lower release of CO₂ in the dry period of 2019 with an average of 17.5 ± 28.2 mmol m⁻² d⁻¹ and a higher release of CO₂ in the dry period of 2020, an average of 105.6 ± 66.1 mmol m⁻² d⁻¹. In addition, we observed that in high tides the estuary has a lower CO₂ emission while in low tides the estuary has a higher CO₂ emission. The main drivers of changes in the carbonate system in the estuary are processes of a smaller time scale such as a semidiurnal macrotidal cycle and physical and biogeochemical processes that occur within the estuary, other processes, such as biological activity, were not so expressive for the variability of the FCO₂, in view of the discrete diurnal variation of PO₄³⁻ and Si. These results show the importance of considering the short-term variability in FCO₂ biogeochemical studies in estuaries, especially those dominated by macrotidal dynamic. Moreover, they also reinforce the importance of these environments as sources of CO₂ into the atmosphere.

Key-words: Biogeochemistry. Carbon cycle. Macrotidal. CO₂ fluxes. Carbonate System.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1- Localização da área de estudo, a) Estado do Pará, norte do Brasil, b) nordeste paraense, c) município de São Caetano de Odivelas, incluindo o rio Mojuim.....6
- Figura 2- Localização do canal de macromaré de Pereru de Fátima, no município de São Caetano de Odivelas, incluindo os pontos de coletas de dados.....9
- Figura 3- Variabilidade dos parâmetros físico-químicos ao longo de um ciclo de maré, em novembro de 2019, agosto de 2020 e novembro de 2020, no canal de macromaré de Pereru de Fátima. a) Temperatura, b) Salinidade e c) Oxigênio Dissolvido (OD) à montante, no meio e na foz do canal de macromaré.....14
- Figura 4- Variabilidade diurna e espacial dos parâmetros do sistema carbonato ao longo do ciclo de maré, em novembro de 2019, agosto de 2020 e novembro 2020 no canal de macromaré de Pereru de Fátima. a) pH, b) alcalinidade total (AT), c) carbono inorgânico total dissolvido (DIC), d) pressão parcial de dióxido de carbono da água ($p\text{CO}_2^{\text{água}}$).15
- Figura 5- Variabilidade diurna das concentrações de fosfato a) e silicato b) no canal de macromaré de Pereru de Fátima ao longo de um ciclo de maré, referente aos meses de novembro de 2019, agosto de 2020 e novembro de 2020.....16
- Figura 6- Variabilidade espacial dos fluxos de CO_2 ao longo de um ciclo de maré, nos períodos seco de 2019, transicional de 2020 e seco de 2020, calculados a partir dos diferentes coeficientes de transferência gasosa no canal de macromaré de Pereru de Fátima.....17
- Figura 7- Correlação entre a $p\text{CO}_2$ da água (μatm) e pH nos períodos de amostragens no canal de macromaré de Pereru de Fátima.....22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Média e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos e do sistema carbonato em três pontos de amostragem no canal de macromaré de Pereru de Fátima nos períodos seco e transicional: Temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido (OD), alcalinidade total (AT), carbono inorgânico total dissolvido (DIC) e a pressão parcial do CO ₂ na água (pCO ₂), n=69.	12
Tabela 2- Variabilidade (máximos e mínimos) da pCO ₂ da água (µatm), com máximos e mínimos reportados em estuários tropicais, incluindo a região de estudo.	23
Tabela 3- Valores médios dos FCO ₂ (mmol m ⁻² d ⁻¹) e os coeficientes de transferência gasosa (Kt) utilizados nos cálculos em ambientes estuarinos tropicais, incluindo a região de estudo.	25

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE TABELAS	viii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 O CICLO DO CARBONO EM ESTUÁRIOS	1
1.2 SISTEMA CARBONATO	2
1.3 PROCESSOS DE MENOR ESCALA TEMPORAL	3
2 OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 MATERIAIS E MÉTODOS	6
3.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	6
3.2 AMOSTRAGEM	8
3.4 FLUXOS DE CO ₂ ENTRE A ÁGUA E O AR	10
3.5 COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA GASOSA.....	11
3.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	11
4 RESULTADOS	12
5 DISCUSSÃO	18
6 CONCLUSÃO	27
REFERÊNCIAS	28

1. INTRODUÇÃO

1.1 O CICLO DO CARBONO EM ESTUÁRIOS

O dióxido de carbono (CO_2) é um gás essencial no ciclo global do carbono, que envolve processos dinâmicos de trocas entre diversos compartimentos, principalmente os ambientes aquáticos e a atmosfera. A maior parte dos fluxos de CO_2 em águas interiores envolve insumos de carbono derivado do solo (Tranvik *et al.* 2009), intemperismo químico de carbonatos e silicatos (Regnier *et al.* 2013), zonas úmidas (Abril *et al.* 2014), carbono dissolvido em efluentes e carbono orgânico produzido por fitoplâncton em águas superficiais (Battin *et al.* 2009).

Os fluxos de CO_2 (FCO_2), ou seja, a quantidade desse gás em deslocamento entre a água e a atmosfera, impulsionam fortemente o ciclo do carbono. Esses fluxos dependem, dentre outros fatores, da concentração desse gás nesses compartimentos, de sua solubilidade e da velocidade do vento (Millero 2010). Uma vez dissolvido no ambiente aquático, o CO_2 reage com a água e se dissocia em um conjunto de compostos que somados são denominados carbono inorgânico dissolvido total (Williams & Follow 2011). Assim, alguns ambientes são considerados sumidouros ou fontes de CO_2 para atmosfera, o ambiente fluvial pode atuar como uma fonte de CO_2 para a atmosfera, enquanto uma região oceânica, com maior produtividade primária, pode atuar como um sumidouro de CO_2 atmosférico (Chen *et al.* 2019).

Os estuários geralmente atuam como fonte de CO_2 para a atmosfera devido às suas cargas elevadas de matéria orgânica de fontes alóctones e autóctones (Battin *et al.* 2008, Bauer *et al.* 2013) desempenhando um importante papel no transporte e transformação do carbono do continente para as zonas costeiras adjacentes (Borges 2005, Cole *et al.* 2007, Laruelle *et al.* 2010).

A primeira estimativa global das emissões de CO_2 em estuários apontou esses ambientes como fonte de CO_2 para a atmosfera com um fluxo anual total de $0,6 \text{ Pg C y}^{-1}$ (Abril & Borges 2004). As mais recentes estimativas globais relacionadas às emissões estuarinas de CO_2 foram de $0,1 \text{ Pg C y}^{-1}$ (Bauer *et al.* 2013, Chen *et al.* 2013, Laruelle *et al.* 2013). Os fatores que contribuem para o declínio nas emissões globais de CO_2 em estuários são as amostragens desproporcionais, que não cobrem representativamente as regiões tropicais e do hem sul (Borges & Abril 2011, Cai 2011) e a baixa resolução temporal (semi-diurna, diurna, sazonal e anual) (Chen *et al.* 2013) são os principais fatores que contribuem para esse declínio nas emissões globais de CO_2 em estuários (Cotovicz *et al.* 2020).

1.2 SISTEMA CARBONATO

O sistema carbonato é constituído por quatro principais parâmetros, sendo eles: pH, alcalinidade total (AT), carbono inorgânico dissolvido (DIC) e a pressão parcial de CO₂ na água (pCO₂) (Millero *et al.* 1993). A composição completa do sistema carbonato aquático pode ser estabelecido por meio do conhecimento da salinidade e temperatura (incluindo as constantes de equilíbrio), junto com outros dois parâmetros do sistema carbonato (Hoppe *et al.* 2012).

O pH é definido como logaritmo negativo da concentração de íons hidrogênio na água (Marion *et al.* 2011), suas principais escalas conhecidas são a escala livre, total, da água do mar e da National Bureau of Standards (NIST). Este parâmetro é muito importante pois as medições de pH com baixa exatidão são um dos principais erros nos cálculos do sistema carbonato (Dickson 2010)

A AT pode ser definida como o número de moles de hidrogênio equivalentes ao excesso de receptores de prótons em 1 kg de água do mar (Dickson 1981). A AT é um parâmetro muito importante para o sistema carbonato devido ao seu comportamento conservativo (Cai *et al.* 2010), uma vez que possui uma relação linear com a salinidade em águas superficiais nos grandes oceanos (Millero *et al.* 1998). Dentre os tipos de alcalinidade podemos destacar dois: a carbonática, que pode ser definida como as contribuições feitas para a alcalinidade total pelos componentes do sistema carbonático (Whitfield & Turner 1986), e a AT, que inclui também outras espécies que neutralizam os íons de hidrogênio, como o borato e o fosfato (Smith & Key 1975).

DIC é definido como a soma das formas de carbono inorgânico dissolvido. As principais espécies de DIC na água são representadas pelo bicarbonato (HCO₃³⁻) e carbonato (CO₃²⁻), que estão fundamentalmente relacionadas com o pH do meio (Zeebe & Wolf-Gladrow 2001). Muitos processos que afetam o sistema carbonático nos sistemas aquáticos são melhor descritos levando em consideração as mudanças de DIC e AT e aos processos associados a esses parâmetros (Zeebe & Wolf-Gladrow 2001).

Por fim, a pressão parcial do CO₂ (pCO₂), que é definida como a medida do grau de saturação da amostra com o CO₂ gasoso (Dickson 2010). A pCO₂ apresenta forte relação com a temperatura (Takahashi *et al.* 2002). Além disso, vale ressaltar que pCO₂ não se refere à concentração de CO₂ “livre”, mas sim ao resultado da aplicação da Lei de Henry sobre o equilíbrio de dissolução de gases, a qual diz que a uma determinada temperatura, a concentração de um gás dissolvido na solução é proporcional à pressão parcial que o gás exerce em equilíbrio com a solução.

1.3 PROCESSOS DE MENOR ESCALA TEMPORAL

Existe considerável variabilidade e incerteza nas estimativas do FCO₂ em regiões estuarinas, devido à heterogeneidade e complexidade desses sistemas dinâmicos, tanto temporal quanto espacialmente. Além disso, tal variabilidade ainda pode ocorrer ao longo de um ciclo diário, pois a dinâmica do ciclo de carbono estuarino é fortemente influenciada por processos de curto prazo, como diferenças hidrológicas, biológicas (Bauer *et al.* 2013) e, principalmente, de maré (Borges & Frankignoulle 1999).

Este cenário é ainda mais complexo quando se trata da variabilidade do FCO₂ em estuários amazônicos. Isso porque estes são sistemas altamente dinâmicos em várias escalas de tempo e espaço, com presença de alta energia, devido à ação combinada das correntes no oceano Atlântico ocidental, ventos alísios, oscilações das marés e descarga de águas continentais de grandes rios (Nittrouer & Demaster 1996). Além disso, os estuários da região amazônica possuem uma cobertura insuficiente de dados espaciais e temporais, mesmo desempenhando um papel fundamental como um filtro natural de componentes entre os ecossistemas terrestre e oceânico (Cole *et al.* 2007).

Os estuários amazônicos devem atuar como forte fonte de CO₂ para a atmosfera, principalmente devido ao alto teor de matéria orgânica em decomposição. Noriega e Araújo (2014) atribuíram essa influência principalmente à atividade biológica, através da degradação da matéria orgânica, que leva ao aumento da concentração de CO₂ dissolvido nas águas estuarinas. Contudo, eles não levaram em consideração a influência diurna da maré, por exemplo, que é uma forçante primordial na hidrodinâmica da região amazônica.

A influência da variabilidade diurna do FCO₂ já foi identificada na zona costeira de Taiwan, onde Chien *et al.* (2018) melhoraram dados de FCO₂ levando em consideração essa variação de curto prazo. Os resultados indicam que o FCO₂ próximo à costa exibe uma variabilidade diurna significativa e uma diferença substancial entre dia e noite. Eles sugerem que essa variabilidade ao longo do dia no FCO₂ nessa região é fortemente influenciada pela velocidade do vento local. Além disso, outro aspecto importante na dinâmica desses fluxos é a influência da maré.

Alguns estudos demonstraram que o ciclo de maré desempenha um papel importante na biogeoquímica do carbono em sistemas estuarinos (Borges & Abril 2011, Dai *et al.* 2009, Liu *et al.* 2019). Essa influência ocorre principalmente em regiões com amplitudes da maré significativamente altas. Por exemplo, na costa de Taiwan a pCO₂ superficial da água é

inversamente correlacionada com o ciclo de maré (Dai *et al.* 2009) e na costa oriental da China essa correlação apresenta uma variabilidade sazonal bem marcada (Liu *et al.* 2019). Contudo, a influência do ciclo de maré na variabilidade diurna do sistema carbonato e do FCO_2 ainda é um aspecto muito pouco compreendido em estuários tropicais, principalmente os amazônicos.

Outra importante fonte de incerteza nos cálculos de FCO_2 diz respeito ao coeficiente de transferência do gás (k). Raymond & Cole (2001) mencionam que em oceanos, a fonte dominante de turbulência na interface ar-água é a tensão causada pelo vento. Portanto, nesses ambientes, k é considerado uma função da velocidade do vento. Já em estuários, outras variáveis devem ser levadas em consideração, além da velocidade do vento. Por isso, restringir adequadamente os valores de k nos estuários é problemático devido à complexidade de fatores.

O coeficiente k é diferente dependendo da velocidade do vento, corrente das marés e topografia do fundo (Raymond & Cole 2001, Wanninkhof 1992), devido à sua complexidade hidrodinâmica e geomorfológica (Abril *et al.* 2000). O estresse do vento desempenha um papel fundamental na geração de turbulência na superfície do oceano através da transferência de momento para ondas e correntes (Ho *et al.* 2011). Já em ambientes estuarinos, especialmente de macromarés, a turbulência superficial pode ser criada por diferentes interações de forçantes, como correntes de maré (Borges *et al.* 2004), material em suspensão (Abril *et al.* 2009), profundidade da água e velocidade da maré (Raymond *et al.* 2000). Portanto, em ambientes hidrodinamicamente complexos como os estuários amazônicos, além da variabilidade diurna do FCO_2 , a incerteza na utilização de k eficiente dificulta o entendimento da dinâmica desses fluxos e do sistema carbonato nesses ambientes.

Nesse sentido, considerando a influência diurna dos parâmetros do sistema carbonato, bem como o ciclo de maré e a sazonalidade da região, esperamos que os estuários amazônicos, assim como a maioria dos estuários tropicais, sejam supersaturados em CO_2 e atue como uma fonte para a atmosfera. Porém, com uma variação diferenciada ao longo do dia (24 horas) e ao longo do canal, tendo em vista a heterogeneidade biogeoquímica entre o canal e os estuários adjacentes. Os principais mecanismos controladores da pCO_2 na superfície do canal podem se alternar entre a respiração/decomposição da matéria orgânica levada pelo rio, principalmente durante a produção primária.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a intensidade do FCO_2 em um canal de macromaré de um estuário amazônico e avaliar se há diferença na distribuição espacial e temporal desses fluxos ao longo do dia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar se o FCO_2 é influenciado pelo ciclo de maré na região de estudo;
- Determinar quais os principais parâmetros físico-químicos que influenciam o FCO_2 ao longo do ciclo de maré;
- Verificar quais os principais processos físicos e químicos que afetam os parâmetros do sistema carbonato na área de estudo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende o canal de macromaré de Pereru de Fátima, localizado no município de São Caetano de Odivelas, nordeste paraense (Figura 1). Este município está localizado a 100 km ao norte de Belém, é banhado pelo estuário Mojuim e limitado pelo oceano Atlântico ao norte.

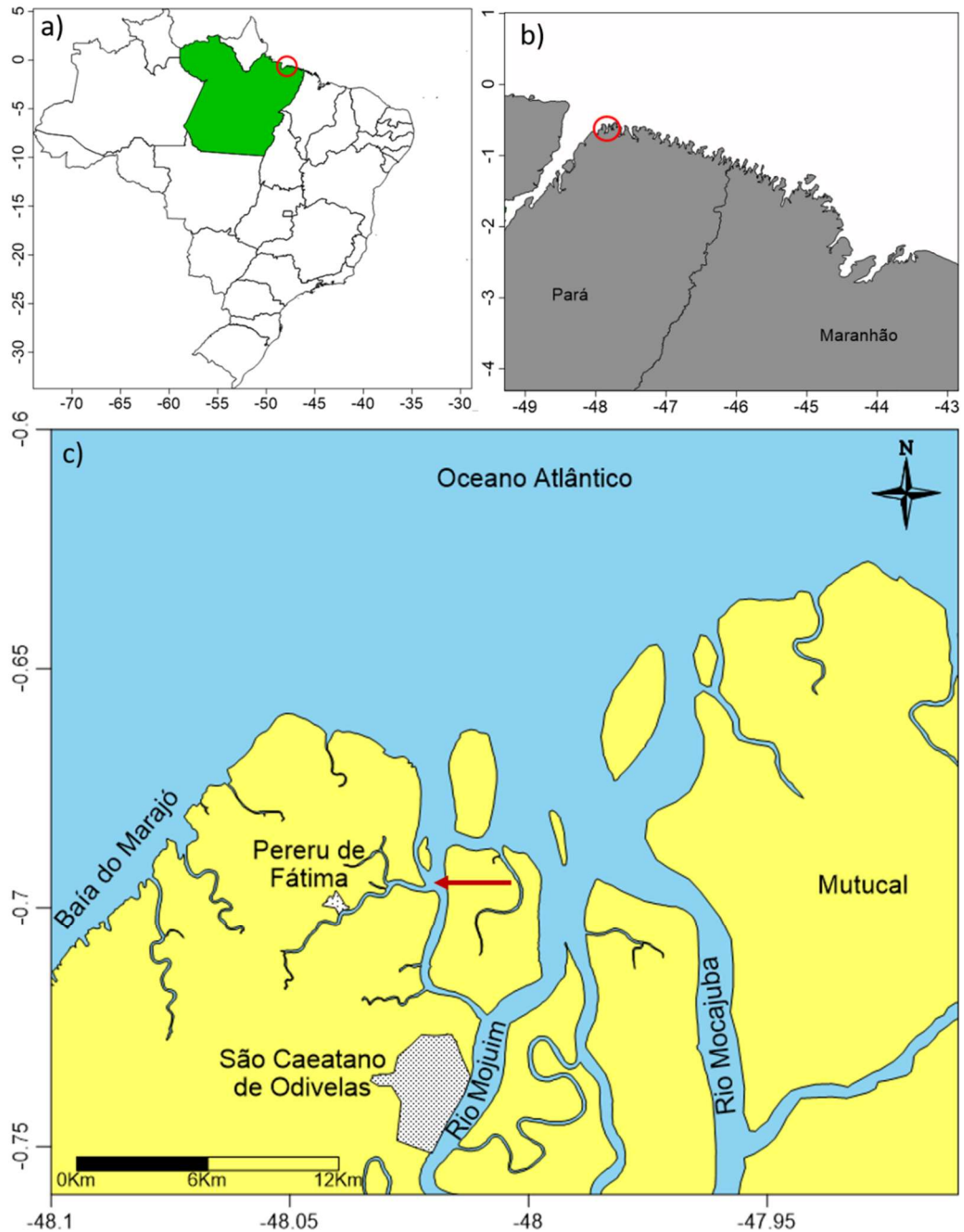


Figura 1- Localização da área de estudo, a) Estado do Pará, norte do Brasil, b) nordeste paraense, c) município de São Caetano de Odivelas, incluindo o rio Mojuim.

O município de São Caetano de Odivelas possui dois rios principais (Mojuim e Mocajuba), que fluem em sentido sul-norte, desaguando no oceano Atlântico. Seu rio principal é o Mojuim, cujo estuário apresenta um rio meandrante e possui conexões com o estuário do rio Mocajuba, que banha o município de São João da Ponta e funciona como limite natural à leste de São Caetano de Odivelas (MMA 2014).

De acordo com a classificação de Köppen a região apresenta um clima tropical úmido do tipo Am2, com temperatura média anual de 27° C, pequena amplitude térmica (Martorano 1993). Além disso, os ventos alísios fluem de nordeste durante todo o ano e a distribuição anual das chuvas é influenciada pela posição da Zona de Convergência Intertropical (Cavalcante 2007). Existem dois períodos pluviométricos distintos: o período chuvoso, que compreende os meses de janeiro a abril, com precipitação máxima de 482,73 mm, e o período seco, de agosto a dezembro, com precipitação máxima de 35,2 mm (Valentim *et al.* 2018). Em relação à geomorfologia, essa região é compartimentada em três classes: os Tabuleiros, que cobrem a maior parte do município, com 76,7 %; a Planície, com 22,4 %; e o Pediplano, com apenas 1 % do território (MMA 2014).

Nessa região da costa amazônica a maré é um importante fator hidrodinâmico, caracterizada por um regime de macromarés, com amplitude média de 4,8 m na maré de sizígia e 2,5 m no período de quadratura (Rocha 2015). O regime de macromarés é semidiurno, com ciclos simétricos de maré, de modo que a enchente e a vazante se desenvolvem praticamente com o mesmo intervalo de tempo (Rocha 2015). Além disso, o estuário do rio Mojuim possui uma vazão de 95,9 m³ s⁻¹ no período chuvoso e 82,4 m³ s⁻¹ no período seco (Rocha 2015). A intrusão salina ocorre até cerca de 50 km a montante do rio com valores de salinidade médios de 6,3 ± 0,70 no período chuvoso e de 22 ± 1,1 durante o período seco (Valentim *et al.* 2018).

O ecossistema de manguezais é predominante na região, ocupando uma área de cerca de 138,6 km² do estuário do rio Mojuim (Picanço 2012, Prost *et al.* 2001). A fisiografia é constituída por áreas pantanosas ou lamacentas, cobertas pelas águas durante as marés enchentes e descobertas nas marés vazantes, recebendo também águas das drenagens fluvial e subterrânea (Ab'sáber 2004, Almeida 1996). O mangue nessa região é constituído predominantemente por *Rhizophora sp.*, *Avicennia sp.*, *Laguncularia sp.*, e *Spartina sp.* (Picanço 2012).

A região de Pereru de Fátima está inserida na reserva extrativista marinha de Mocajuba, devido às suas características ambientais. Nela são realizadas diversas atividades

extrativistas como a ostreicultura, a mariscagem e a tiragem de caranguejo. Uma das atividades extrativistas realizadas na comunidade é a ostreicultura, que é praticada geralmente em sistemas suspensos, adotando sacolas e racks instalados em mesas fixas como estruturas de reprodução (Mignani *et al.* 2013).

As principais alterações relacionadas à ostreicultura são depleção da biomassa fitoplanctônica e zooplanctônica e diminuição de séston na coluna de água. Isso ocorre devido à filtração praticada pelos bivalves e aumento das taxas de sedimentação relacionadas à biodeposição, que pode causar enriquecimento orgânico e modificações na geoquímica do sedimento (Callier *et al.* 2008). Portanto, essas alterações podem alterar os parâmetros do sistema carbonato na área de estudo.

3.2 AMOSTRAGEM

Realizamos três campanhas de coleta de dados físico-químicos como temperatura, salinidade, pH e oxigênio dissolvido em campo para calcular o fluxo de CO₂ no canal de macromaré de Pereru de Fátima. A primeira ocorreu em novembro de 2019, no período seco da região; a segunda em agosto de 2020, no período de transição entre o chuvoso e seco e a terceira em novembro de 2020, no período seco. Todas as campanhas foram realizadas durante marés de sizígia.

Realizamos as coletas de água para análise dos parâmetros físico-químicos no canal de macromaré durante 24 horas em cada período, em três pontos distintos, localizados na foz, no meio e a montante do canal, equidistantes 1 km (Figura 2). As coletas de dados ocorreram em intervalos de 3 horas e foram sincronizadas com o ciclo de maré a fim considerar a variação temporal da maré (enchente e vazante) e também a influência diurna e noturna. Por isso, começamos as coletas na primeira preamar do dia e finalizamos na primeira preamar do dia subsequente, totalizando 27 amostras em cada período.

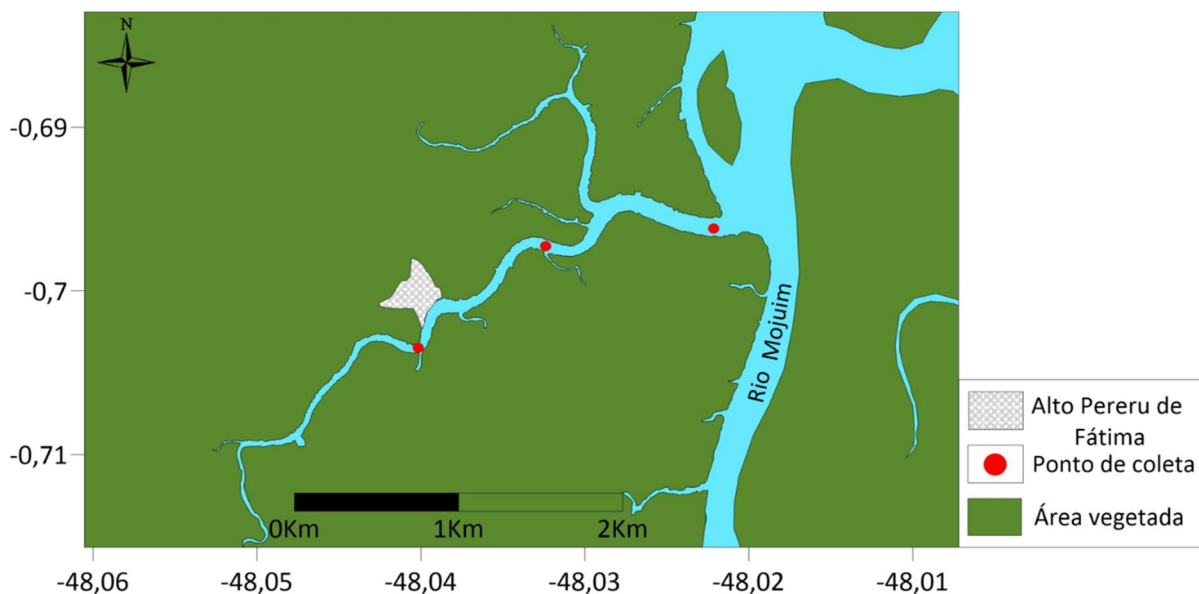


Figura 2- Localização do canal de macromaré de Pereru de Fátima, no município de São Caetano de Odivelas, incluindo os pontos de coletas de dados.

A temperatura ($^{\circ}\text{C}$), a salinidade, o pH e o oxigênio dissolvido ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) foram medidos *in situ* com um analisador multiparâmetro (HORIBA U-50), na camada superficial do canal de macromaré. Simultaneamente, realizamos coletas de água para as análises de nutrientes como fosfato (PO_4^{3-}) e Silicato (Si) e AT. A altura da maré (m) também foi medida, com um sensor de pressão fundeado em um ponto fixo, no canal. O sensor mediu dados da altura da maré a cada 10 minutos, totalizando 25 horas de medição.

Para determinar o PO_4^{3-} e o Si, as amostras de água foram filtradas em filtros de $0,45 \mu\text{m}$, armazenadas em frascos de polietileno de 250 mL e congeladas. Em laboratório, as amostras foram descongeladas e analisadas para a determinação das concentrações dos nutrientes de acordo com as metodologias descritas em Baumgarten *et al.* (2010) para PO_4^{3-} e Si com precisão e acurácia de $0,03 \mu\text{mol}$ e 4% para fosfato e $0,18 \mu\text{mol}$ e 5% para silicato.

Em ambas as metodologias as concentrações dos nutrientes são determinadas por meio de análise espectrofotométrica na faixa do visível. Portanto, a concentração desses íons foi baseada na transformação química de suas moléculas em um complexo colorido, pela adição de reagentes específicos na amostra. Então, as amostras foram lidas em um espectrofotômetro de absorção na visível, pelo qual obteve-se os valores respectivos de transmitância. A partir daí foram calculadas as concentrações dos nutrientes seguindo os métodos utilizados, descritos detalhadamente em Baumgarten *et al.* (2010)

A alcalinidade ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) foi determinada em campo a partir do método de titulação potenciométrica com HCl (1,0 M), descrito em Baumgarten *et al.* (2010), com precisão e

acurácia de $1,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e 2%, respectivamente. A AT, a temperatura, o pH e a salinidade foram usados como dados de entrada para a ferramenta CO₂sys (Lewis *et al.* 1998) que usa equações do sistema carbonato para calcular a pressão parcial do CO₂ na água ($p\text{CO}_2\text{água}$), o CO₂ total (CO_{2aq}), o carbono inorgânico dissolvido total (DIC) e outros parâmetros do sistema carbonato. Utilizamos as constantes estequiométricas na escala de pH total para a dissociação do ácido carbônico na água, K1 e K2 propostas por Millero *et al.* (2006) e as constantes de sulfato e de borato por Dickson (1990) e Uppström (1974), respectivamente.

Para o cálculo do FCO₂ no canal de macromaré de Pereru de Fátima utilizamos dados meteorológicos de velocidade do vento (m s^{-1}), pressão barométrica (atm) e pressão de vapor de água (μatm) obtidos da estação meteorológica do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), localizada no município de Soure ($0^\circ 31' 6.99''\text{S}$; $48^\circ 38' 17.29''\text{W}$). A escolha da estação foi devido a esta ser a mais próxima da região de estudo e fornecer médias horárias de velocidade do vento e pressão barométrica. Além disso, dados temporais da fração molar do CO₂ ($x\text{CO}_2$) atmosférico (ppm) foram obtidos da estação atmosférica Farol da Mãe Luzia, que é a estação mais próxima que fornece dados de $x\text{CO}_2$, localizada no estado do Rio Grande do Norte ($5^\circ 46' 47.71''\text{S}$; $35^\circ 11' 57.18''\text{W}$) (NOAA; <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/site/>).

Devido à dificuldade da dinâmica de amostragem na região de estudo, não conseguimos analisar um padrão completo dos parâmetros do sistema carbonato em novembro de 2020 referente ao período seco da região.

3.4 FLUXOS DE CO₂ ENTRE A ÁGUA E O AR

Para estimar os fluxos de CO₂ entre a água e o ar (FCO_2 ; $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), usamos a seguinte relação (Eq. 1):

$$\text{FCO}_2 = k \cdot s \cdot \Delta p\text{CO}_2 \quad (1)$$

Onde k é a velocidade de transferência de gás, calculada usando três relações k distintas (sessão 3.5); s é o coeficiente de solubilidade do CO₂ na superfície da água, calculado em função dos valores de salinidade e da temperatura da superfície do estuário (Weiss 1974); e $\Delta p\text{CO}_2$ é a diferença entre o $p\text{CO}_2$ nas águas superficiais ($p\text{CO}_2\text{água}$) e na atmosfera ($p\text{CO}_2\text{ar}$). O $\Delta p\text{CO}_2$ indica a direção das trocas gasosas de CO₂ e é controlado por interações complexas entre processos físicos, químicos e biológicos. Valores negativos indicam a captação de CO₂ pelo estuário e valores positivos indicam emissão de CO₂ para a atmosfera. A $p\text{CO}_2\text{ar}$ foi calculada pela seguinte relação (Eq. 2):

$$p\text{CO}_{2\text{ar}} = x\text{CO}_{2\text{atm}}(P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2)$$

Onde P_{atm} é a pressão barométrica, $x\text{CO}_{2\text{atm}}$ é a fração molar do CO_2 atmosférico (ppm) e $P_{\text{H}_2\text{O}}$ é a pressão de vapor de água (μatm) calculada em função da temperatura e da salinidade, usando a fórmula de Weiss & Price (1980).

3.5 COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA GASOSA

No presente estudo foram utilizados os k (Eqs. 3, 4 e 5) descritos por Wanninkhof (2014), Raymond & Cole (2001) e Jiang *et al.* (2008). A parametrização do coeficiente de transferência gasosa segundo Wanninkhof (2014) (KW14) foi escolhida devido ser indicado para os FCO_2 oceânicos onde a velocidade do vento é constante a curto prazo. A parametrização segundo Raymond & Cole (2001) (KRC01) foi utilizada pois é específica para rios e estuários e foi desenvolvida em estuários europeus, de macromaré e do tipo funil. E a parametrização do coeficiente de transferência gasosa de Jiang *et al.* (2008) (KJ08) que é específica para estuários e que foi desenvolvida em estuários do oriente.

$$K660 = 0,251 U_{10}^2 \left(\frac{Sc}{660}\right)^{-0.5} \quad (\text{KW14}) \quad (3)$$

$$K600 = 1,91 e^{0,35 U_{10}} \quad (\text{KRC01}) \quad (4)$$

$$K600 = 0,314 U_{10}^2 - 0,436 U_{10} + 3,99 \quad (\text{KJ08}) \quad (5)$$

onde $K660$ é a velocidade de transferência de gás normalizada para um número Schmidt (Sc) 660, calculados em função dos valores de temperatura (Wanninkhof 1992) e u_{10} que é a velocidade do vento a 10 m da superfície do corpo de água (m s^{-1}).

3.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para verificar se a distribuição dos dados era normal foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk. Como os dados não apresentaram uma distribuição normal ($p < 0,05$), então estatísticas não paramétricas foram utilizadas. O teste do coeficiente de correlação linear de Pearson foi usado para avaliar a correlação entre as variáveis, o teste de Kruskal-Wallis (KW) foi usado para testar a diferença entre as diferentes localidades da área de estudo e o teste de Man-Whitney foi utilizado para testar a diferença temporal e do ciclo de maré entre os parâmetros.

4 RESULTADOS

As variações espaciais e temporais da pCO₂ da água e dos principais parâmetros analisados neste estudo são apresentados na Tabela 1 para todos os períodos de coleta. A temperatura superficial da água exibiu semelhança entre os pontos, embora haja diferenças significativas entre o dia e a noite em novembro de 2019 (teste Mann-Whitney, p=0,04) com média de 30,1 ± 0,7°C ao dia e 30,4 ± 0,5 °C a noite. A temperatura apresentou-se sem grande variabilidade nos períodos de amostragem com média de 30,7 ± 0,4°C em novembro de 2020 referente ao período seco da região, enquanto em agosto de 2020 a temperatura superficial no canal apresentou média de 29,8 ± 0,4°C (Fig. 2a).

Tabela 1- Média e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos e do sistema carbonato em três pontos de amostragem no canal de macromaré de Pereru de Fátima nos períodos seco e transicional: Temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido (OD), alcalinidade total (AT), carbono inorgânico total dissolvido (DIC) e a pressão parcial do CO₂ na água (pCO₂), n=69.

Parâmetros	Ponto	Seco 2019	Transicional 2020	Seco 2020
Temperatura (°C)	Foz	30,3 ± 0,8	29,9 ± 0,3	30,6 ± 0,4
	Meio	30,2 ± 0,6	29,8 ± 0,4	30,7 ± 0,5
	Montante	30,2 ± 0,6	29,6 ± 0,5	30,6 ± 0,5
Salinidade	Foz	20,7 ± 0,4	21,5 ± 1,9	22,4 ± 0,7
	Meio	20,7 ± 0,7	22 ± 2,1	23 ± 0,6
	Montante	19,9 ± 1,3	20,2 ± 3,1	23,2 ± 0,4
pH	Foz	7,9 ± 0,2	7,2 ± 0,2	7 ± 0,2
	Meio	7,7 ± 0,3	7,1 ± 0,2	6,8 ± 0,2
	Montante	7,6 ± 0,2	7,1 ± 0,2	6,6 ± 0,2
OD (µmol kg ⁻¹)	Foz	56,4 ± 14,2	53,5 ± 6,8	54,8 ± 15,6
	Meio	47,2 ± 14	51,9 ± 6,2	49,8 ± 11,4
	Montante	35,9 ± 15,3	43,7 ± 9,2	40,7 ± 10,7
AT (µmol kg ⁻¹)	Foz	1.077,78 ± 131,47	888,9 ± 45,8	770 ± 107,7
	Meio	1.022,22 ± 147,41	900 ± 33,3	750 ± 137,8
	Montante	933,33 ± 133,33	861,1 ± 45,8	820 ± 22,7
DIC (µmol kg ⁻¹)	Foz	1.061,2 ± 171,6	902,1 ± 55,6	822,7 ± 113
	Meio	1.006,3 ± 187,7	931,6 ± 43,6	825,7 ± 127,5
	Montante	877,8 ± 130,4	904,6 ± 50,4	1.000,5 ± 215,8
pCO ₂ (µatm)	Foz	571,9 ± 341,5	1.461,6 ± 580,4	2.578,9 ± 1.542
	Meio	1.165,5 ± 876,4	1.973,2 ± 921,2	3.316,3 ± 1.504,7
	Montante	1.211,7 ± 866,4	2.222,7 ± 914,6	5.343,1 ± 1.742,7

A salinidade superficial no canal de macromaré apresentou oscilações com a maré, com variações significativas em todos os períodos de coleta ($p=0,003$). Notamos também um padrão incomum da variabilidade da salinidade nos períodos secos de 2019 e 2020 associados aos estágios de maré, com maiores valores ocorrendo em marés vazante, com média de $22,2 \pm 1,2$ e menores na enchente, com média de $19,8 \pm 2$.

Além disso, observamos diferenças significativas da salinidade entre os períodos de coleta ($p=0,01$), com valores máximos ocorrendo em novembro 2020, com média de $22,9 \pm 0,7$ e mínimos observados em novembro de 2019 com média de $20,4 \pm 1$ (Fig. 2b). Em relação aos pontos de coleta, observamos maiores valores de salinidade na foz do canal e mínimos à montante.

As concentrações de OD foram baixas em todos os períodos de coleta, variando de $18,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ a $86,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ($46,5 \pm 16,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$) para o novembro de 2019, de $24,1$ a $64,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ($48,4 \pm 9,7 \mu\text{mol kg}^{-1}$) em agosto de 2020, e de $21,2$ a $86,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ($48,4 \pm 14 \mu\text{mol kg}^{-1}$) em novembro de 2020 (Fig. 2c). Contudo, o OD apresentou diferenças significativas espacialmente em agosto de 2020, referente ao período de transição da região ($p=0,01$) com valores máximos observados na foz $53,5 \pm 6,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e mínimos à montante do canal, com $43,6 \pm 9,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Em relação ao ciclo de maré, o OD apresentou diferenças significativas apenas em agosto de 2020 ($p=0,004$) com valores mais altos nas marés enchente, com média de $50,9 \pm 11,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e mais baixos na maré vazante, com média de $42 \pm 10,5 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Além disso, nenhuma variabilidade sazonal foi identificada para este parâmetro no canal de macromaré de Pereru de Fátima. Apesar do OD apresentar homogeneidade espacial na superfície do canal, ele tendeu a diminuir em direção à montante.

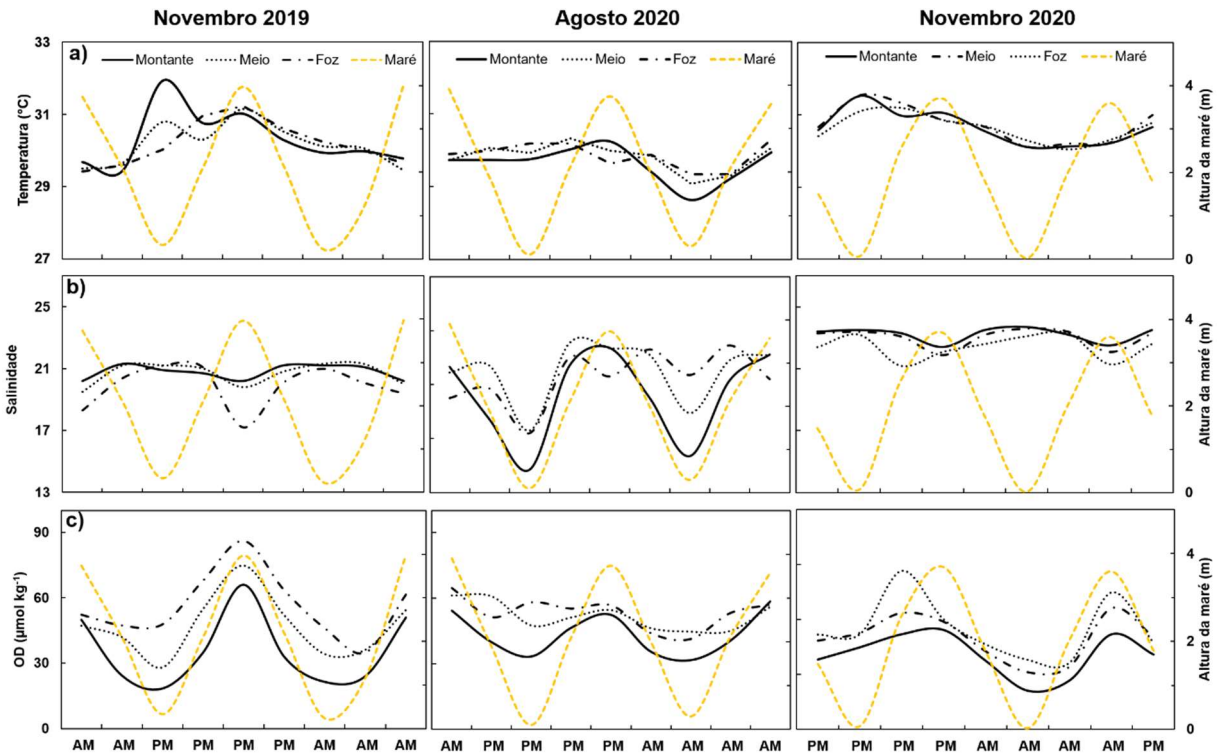


Figura 3- Variabilidade dos parâmetros físico-químicos ao longo de um ciclo de maré, em novembro de 2019, agosto de 2020 e novembro de 2020, no canal de macromaré de Pereru de Fatima. a) Temperatura, b) Salinidade e c) Oxigênio Dissolvido (OD) à montante, no meio e na foz do canal de macromaré.

O pH variou significativamente entre os períodos de coleta ($p < 0,001$), com maiores valores observados em novembro de 2020, com média de $7,3 \pm 0,4$ e menores em novembro de 2019, com média de $7,1 \pm 0,4$. Além disso, observamos diferenças entre os estágios de maré ($p=0,02$) em todos os períodos de coleta, com maiores valores de pH nas marés enchente, com média de $7,3 \pm 0,3$ e menores nas marés vazante, média de $7,0 \pm 0,4$ (Fig. 3a). Contudo, não observamos diferenças espaciais nos valores de pH no canal, sendo que o pH se comportou de forma homogênea, sem grande variabilidade.

Em relação à AT e ao DIC, observamos maiores valores de AT ($1011,1 \pm 149,9 \mu\text{mol kg}^{-1}$) e de DIC ($981,8 \pm 182 \mu\text{mol kg}^{-1}$) em novembro de 2019 (Fig. 3b-c) e menores valores de AT ($780 \pm 166,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$) e DIC ($883 179,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$) ocorrendo em novembro de 2020, referente ao período seco da região. Tanto AT quanto DIC não apresentaram grande variabilidade espacialmente, se comportando de forma homogênea entre os pontos e em relação ao ciclo de maré nos períodos de coleta. Entretanto, ao longo do dia observamos diferenças significativas dos valores de AT e DIC principalmente em novembro de 2020 referente ao período seco ($p= 0,0005$), com maiores valores ocorrendo ao dia e menores a noite.

O valor médio de $p\text{CO}_2$ atmosférico durante o período de estudo foi de $392,2 \pm 2 \mu\text{atm}$, o que estava em consonância com o nível global daquele ano (Friedlingstein *et al.* 2020). A $p\text{CO}_2$ na superfície da água apresentou grande variabilidade diurna e sazonal, com valores variando de 159,8 a 7844,6 μatm durante os períodos de amostragem. Observamos máximos e mínimos nos períodos seco da região, com maiores valores em novembro de 2020, com média de $3746,1 \pm 1981,3 \mu\text{atm}$, e menores em novembro de 2019, com média de $983,6 \pm 793,5 \mu\text{atm}$. Assim como a maioria dos parâmetros analisados, a $p\text{CO}_2$ apresentou diferenças significativas entre os estágios de maré ($p=0,008$) com maiores valores ocorrendo nas marés vazantes e menores nas marés enchentes (Fig. 3d).

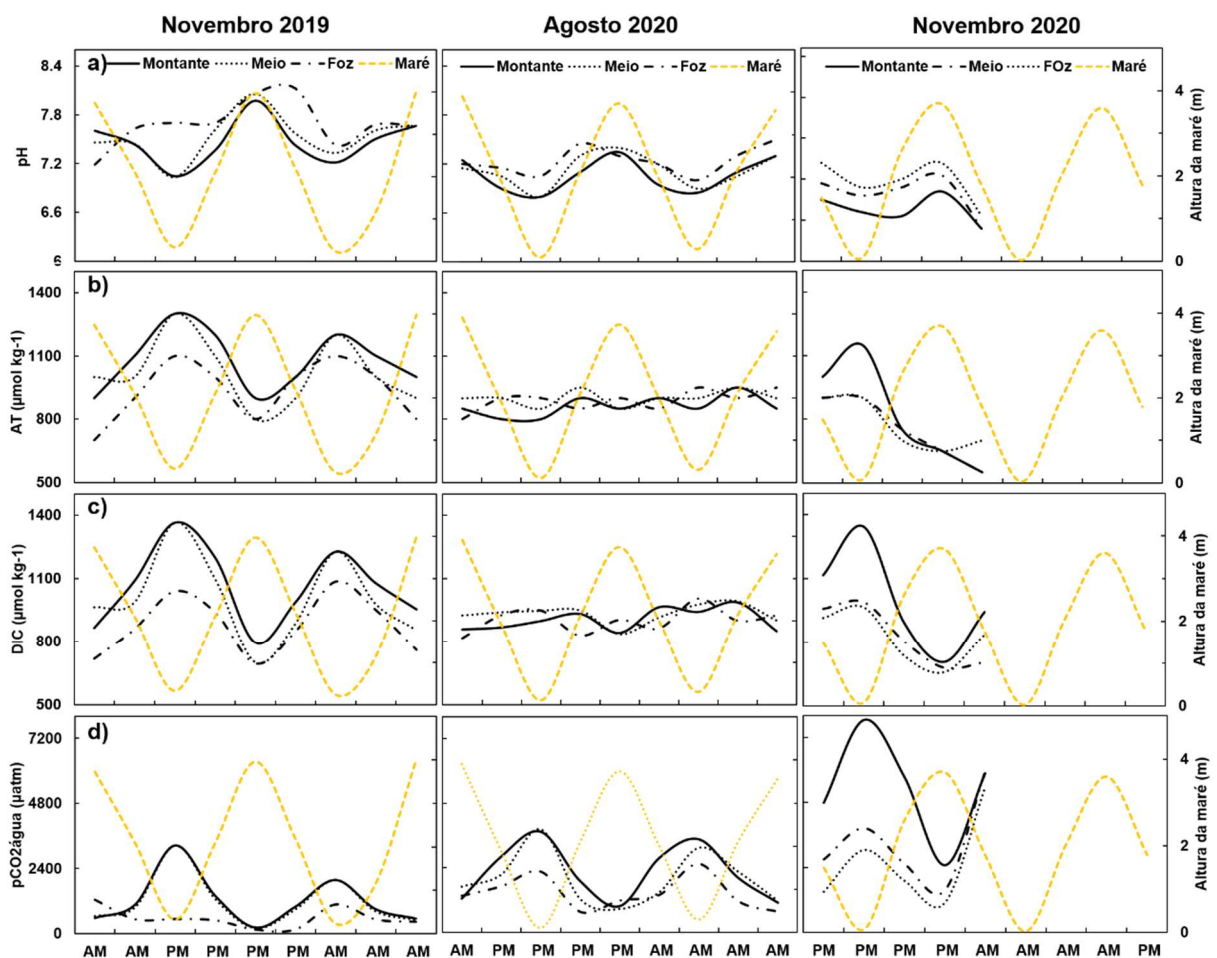


Figura 4- Variabilidade diurna e espacial dos parâmetros do sistema carbonato ao longo do ciclo de maré, em novembro de 2019, agosto de 2020 e novembro 2020 no canal de macromaré de Pererú de Fátima. a) pH, b) alcalinidade total (AT), c) carbono inorgânico total dissolvido (DIC), d) pressão parcial de dióxido de carbono da água ($p\text{CO}_{2\text{água}}$).

Em relação os pontos de coleta, observamos valores maiores da $p\text{CO}_2$ da água ocorrendo sempre em direção à montante do canal, com média de $2505,5 \pm 1937,6 \mu\text{atm}$ e menores em direção a foz, com média de $1356,9 \pm 1124,1 \mu\text{atm}$. Embora a $p\text{CO}_2$ na superfície

do canal de macromaré de Pereru de Fátima apresentou grande variabilidade diurna, não observamos diferenças significativas entre dia e noite.

As concentrações de PO_4^{3-} e Si foram relativamente baixas durante todos os períodos de coleta, embora em novembro de 2020 observamos valores mais altos, com média de $0,3 \pm 0,3 \mu\text{mol. L}^{-1}$ para PO_4^{3-} e média de $7,3 \pm 9,6 \mu\text{mol. L}^{-1}$ para Si. No entanto, em novembro de 2019 observamos valores menores de nutrientes, com média de $0,03 \pm 0,06 \mu\text{mol. L}^{-1}$ para fosfato e $0,4 \pm 2,3 \mu\text{mol. L}^{-1}$ para silicato. Em relação ao ciclo de maré, apenas em novembro de 2020 os nutrientes apresentaram diferenças significativas ($p=0,02$), com maiores concentrações ocorrendo em marés vazantes e menores em marés enchentes (Figura 5a-b).

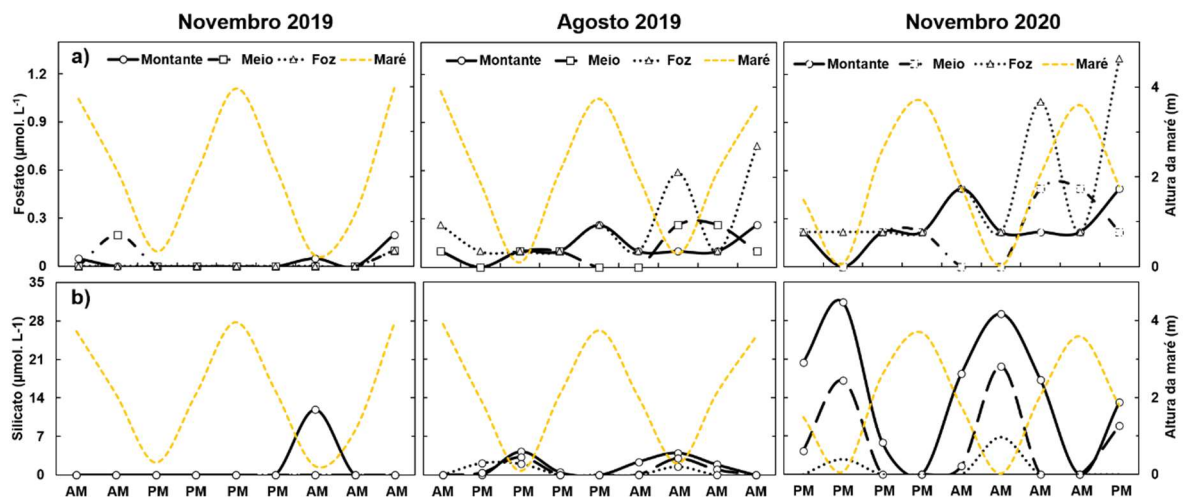


Figura 5- Variabilidade diurna das concentrações de fosfato a) e silicato b) no canal de macromaré de Pereru de Fátima ao longo de um ciclo de maré, referente aos meses de novembro de 2019, agosto de 2020 e novembro de 2020.

Assim como a $p\text{CO}_2$ na superfície da água no canal macromaré de Pereru de Fátima, o FCO_2 apresentou grande variabilidade diurna, com maiores fluxos observados em novembro 2020, variando de 11,2 a 331,2 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($105,6 \pm 66,1 \text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), enquanto que observamos menores FCO_2 em novembro de 2019, variando de -9,9 a 117,3 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($17,5 \pm 28,2 \text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Em relação aos estágios de maré, o FCO_2 no canal apresentou grande oscilação, com maiores valores ocorrendo em marés vazante e menores em marés enchentes (Fig. 4).

Em relação à variabilidade espacial do FCO_2 , observamos maiores valores de fluxo a montante ($20,1 \pm 24,4 \text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) e no ponto localizado no meio ($28,8 \pm 37,5 \text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) e menores valores observados na foz do canal ($3,5 \pm 7,4 \text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) em novembro de 2019. Em agosto de 2020 referente ao período transicional, observamos um FCO_2 médio de $37,4 \pm$

20,6 mmol m⁻² d⁻¹ a montante, 48,5 ± 29,5 mmol m⁻² d⁻¹ no meio e 17,6 ± 9,6 mmol m⁻² d⁻¹ na foz do estuário. Por fim, o período seco de 2020 apresentou um FCO₂ médio de 146,8 ± 60,6 mmol m⁻² d⁻¹ a montante, 124,9 ± 54,9 mmol m⁻² d⁻¹ no ponto localizado ao meio e 45,1 ± 26,3 mmol m⁻² d⁻¹ na foz do canal.

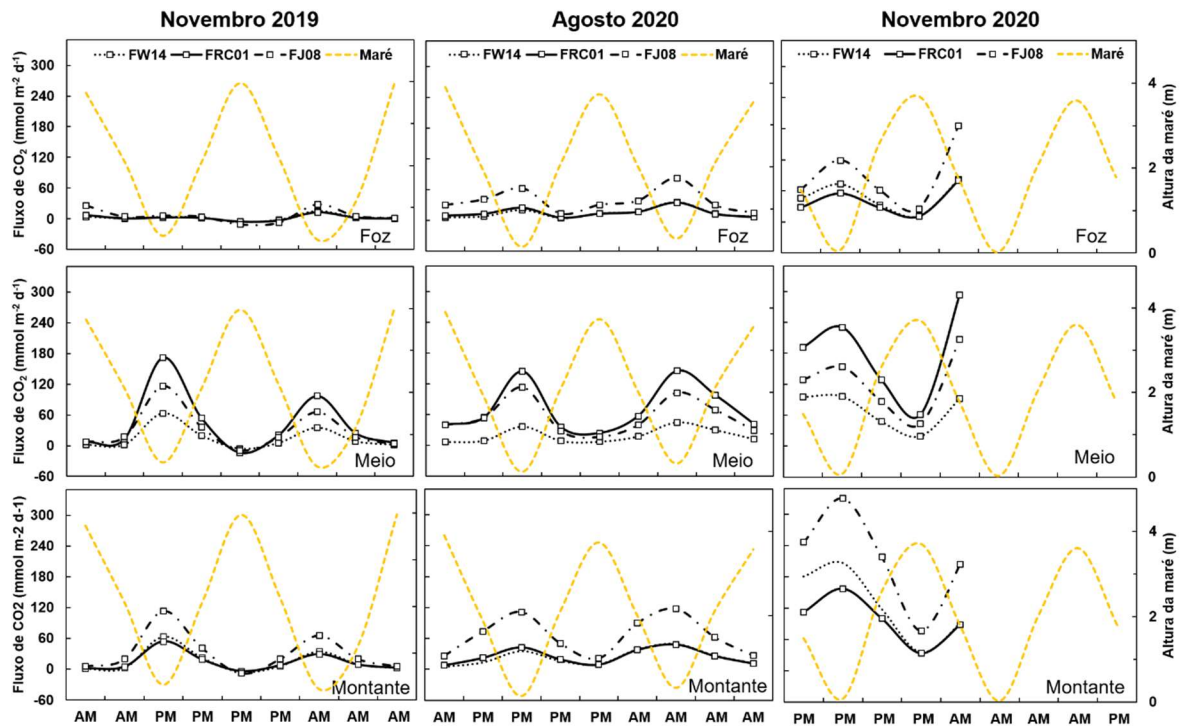


Figura 6- Variabilidade espacial dos fluxos de CO₂ ao longo de um ciclo de maré, nos períodos seco de 2019, transicional de 2020 e seco de 2020, calculados a partir dos diferentes coeficientes de transferência gasosa no canal de macromaré de Pereru de Fátima.

O canal de macromaré de Pereru de Fátima assim como a maioria dos estuários tropicais atuou como uma fonte líquida de CO₂ para a atmosfera durante todos os períodos de coleta, com uma variabilidade significativa ao longo do dia (Fig. 4). Embora o canal tenha um balanço positivo de CO₂ para atmosfera, podemos observar que em determinados horários ao longo do dia a região atuou como um sumidouro de CO₂ atmosférico, principalmente referente ao período seco de 2019, onde observamos FCO₂ negativos principalmente relacionados a marés de enchente.

5 DISCUSSÃO

A homogeneidade da temperatura ao longo do canal nos períodos de estudo é esperada em regiões de baixas latitudes (Eschrique 2011), sendo esse comportamento comum, uma vez que a radiação solar é bastante estável nessa região, indicando um padrão sazonal com mínima variabilidade entre as estações. O canal de macromaré de Pereru de Fatima apresentou variabilidade marcante da salinidade nos períodos de coleta, característicos de águas salobras, segundo a classificação dada pela resolução CONAMA n°357/05 (CONAMA 2008) ressaltando a influência de águas continentais e marinhas na região.

Os valores relativamente altos de salinidade no canal de macromaré em todos os períodos de coleta podem estar relacionados à baixa vazão dos rios da região em períodos menos chuvosos. A menor vazão combinada com a ausência de chuvas na região condicionada grande influência da maré, que chegam a atingir até 56 km em direção a cabeceira do estuário do Rio Mojuim. Isso faz com que ocorra intrusão salina até 50 km no estuário do rio Mojuim nesses períodos, este, que exerce forte influência na região de estudo, como observado por Santos (2016) e Valentim *et al.* (2018). Além disso, a similaridade dos valores de salinidade observados entre os pontos de coleta sugere que a variação espaço-temporal da salinidade foi governada pelos estágios de maré em todos os períodos.

Estudos em outros estuários tropicais também relataram o padrão de salinidade observado na região em novembro de 2019 e de 2020, com maiores valores ocorrendo nas marés vazantes e menores nas marés enchentes (Schettini *et al.* 2017; Silva 2019; Costa 2020). Esses autores atribuíram esses valores altos de salinidade em marés vazante devido ao longo tempo de residência das águas estuarinas no período menos chuvoso, o que causa pouca diluição da água do mar devido ao influxo dessas águas residuais do estuário, isso devido à baixa descarga, característica desse período na região de estudo.

O OD em estuários é influenciado por processos independentes tais como: decomposição da matéria orgânica, reações de adsorção/dessorção e à natureza da matéria orgânica (Silva *et al.* 2017). Os valores de OD na superfície do canal nos períodos de coleta não seguiram um padrão esperado de maiores valores durante o dia e menores durante a noite. Isso sugere que a intensa concentração de matéria orgânica em decomposição no canal, bem como processos de remineralização de matéria orgânica de origem natural ou associados à intensa atividade heterotrófica (Sarma *et al.* 2009; Shen *et al.* 2019), que podem estar consumindo o oxigênio dissolvido e produzindo CO₂ na superfície do canal de macromaré.

O estudo desenvolvido por Brito (2013) na foz do rio Amazonas demonstrou uma forte correlação entre OD e $p\text{CO}_2$, indicando que a respiração de plantas aquáticas, a respiração heterotrófica bem como decomposição matéria orgânica (Mayorga *et al.* 2005) provocam um aumento nas concentrações da $p\text{CO}_2$ nas águas do rio em detrimento das baixas concentrações de OD. Apesar de o OD e a $p\text{CO}_2$ não apresentarem correlação significativa, as concentrações relativamente baixas de OD nas águas superficiais do canal podem influenciar estes processos citados, já que observamos altos valores de $p\text{CO}_2$ associados a baixos valores de OD na superfície do canal.

O pH variou significativamente entre os períodos ($p=0,05$). Porém, não observamos diferenças significativas no pH ao longo do canal de macromaré. Em geral, o pH variou substancialmente com o ciclo de maré, com maiores valores associados à maré enchente e menores à maré vazante. Isso sugere que a forte influência de água marinha no canal de macromaré afeta diretamente os valores de pH observados no presente estudo.

A variabilidade de DIC e pH em rios e estuários são primordialmente influenciados pelos aportes de CO_2 do solo de áreas úmidas (Abril *et al.* 2014, Sarma *et al.* 2012) e manguezais (Abril & Borges 2004, Cai *et al.* 2011), que têm um efeito potencial no processo de aumento da $p\text{CO}_2$ em corpos de água. O canal de macromaré de Pereru de Fátima parece ser mais suscetível a este tipo de insumo porque suas margens apresentam densas áreas de manguezais e extensas áreas úmidas que ficam expostas durante o período de maré baixa.

Em geral, DIC, AT e $p\text{CO}_2$ em águas estuarinas são regulados por processos biológicos, como fotossíntese e respiração e são influenciados pela abundância de fitoplâncton (Chien *et al.* 2018). No presente estudo, esses processos não se mostraram reguladores dos parâmetros do sistema carbonato, tendo em vista os baixos valores de OD na superfície do canal. As concentrações de AT e DIC nos períodos de coletas devem estar relacionados às atividades respiratórias de bactérias para decompor a matéria orgânica produzida pelos manguezais (Silva *et al.* 2017), que podem reagir solubilizando o carbonato de cálcio biogênico e interferindo nas concentrações de AT e DIC no canal.

Além disso, no presente estudo tanto a AT quanto o DIC não apresentaram correlação significativa com nenhum parâmetro analisado, exceto entre si ($r^2=0,68$). Isso sugere que outros processos físicos ou biogeoquímicos no canal de macromaré de Pereru de Fátima podem estar influenciando esses parâmetros, porém, os dados do estudo não estejam capturando essa influência.

Em relação a outros estudos em estuários no norte e nordeste do Brasil (Gaspar *et al.* 2018, Noriega & Araujo 2014), observamos que os valores de AT são mais elevados que aqueles observados na baía do Guajará, uma região sob o domínio fluvial amazônico, em que a média foi de $131 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Noriega & Araújo 2014). Contudo, os valores do estudo são menores do que os observados no estuário do Rio Jaguaribe, com média de $2589,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para AT e $2301,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para DIC (Silva 2019). Esses autores atribuíram esses valores de AT, DIC e de HCO_3^- , devido à incorporação de ácidos fúlvico e húmico oriundos de áreas de manguezais ou efluente urbano (Noriega & Araújo 2014) e aos valores de salinidade, podendo ser afetada pelos processos que alterem esse parâmetro (Gaspar *et al.* 2018, Silva 2019).

As concentrações de PO_4^{3-} e Si apresentaram uma discreta variação diurna e entre os períodos de coleta, com concentrações mais elevadas em novembro de 2019, referente ao período seco da região. Essas variações foram governadas principalmente pelo ciclo de maré. As maiores concentrações foram associadas às marés baixas, em virtude dessas águas carrearem nutrientes através da drenagem terrestre e por processos de remineralização da matéria orgânica de fontes autóctones, vinda de organismos (Grego *et al.* 2016).

Observamos que os valores de PO_4^{3-} e Si encontrados no presente estudo foram semelhantes aos encontrados por Eschrique (2011) no estuário do rio Jaguaribe, em que as concentrações desses nutrientes foram impulsionadas, principalmente, pelos movimentos das marés, aportes continentais e consumo pelos produtores primários e por associação ao material particulado dentro do seu ciclo biogeoquímico. Além disso, devido a discreta variabilidade das concentrações de PO_4^{3-} e Si na superfície do canal, sugerem que processos como a atividade biológica, incluindo processos de fotossíntese e respiração e a produção primária, não se mostraram como impulsionadores na variabilidade dos parâmetros do sistema carbonato e do FCO_2 no canal de macromaré de Pereru de Fátima.

No presente estudo, observamos forte correlação da pCO_2 da água com os estágios de maré no canal ($p=0,01$), com maiores valores na vazante e menores na enchente. Este padrão já foi observado em outros sistemas costeiros dominados por ação da maré, como na baía de Shenhu (Dai *et al.* 2009), no estuário tropical localizado na Indonésia (Macklin *et al.* 2020) e em um canal de manguezal dominado por macromaré na região costeira amazônica (Call *et al.* 2018).

Essa forte relação entre a pCO_2 e os estágios de maré pode ser explicada devido a misturas de águas que provocam mudanças na pCO_2 (Call *et al.* 2018). Na maré vazante, a pCO_2

aumenta devido ao maior aporte de matéria orgânica em decomposição, oriundas dos ambientes fluviais na região, e diminui nas marés enchentes, devido à maior influência de águas marinhas, que renovam as águas no canal, principalmente em estuários dominados por maré (Cotovicz *et al.* 2020). Além disso, esse aumento da $p\text{CO}_2$ durante as marés baixas também foi relatado por Jiang *et al.* (2008) ao comparar diferentes tipos de estuários no sudeste dos EUA.

Em todos os nossos locais amostragem a $p\text{CO}_2$ exibiu claras variações diurnas e ao longo de um ciclo de maré, no entanto, observamos diferença entre os locais, sugerindo que diferentes processos intrínsecos podem existir para controlar a variação diurna. Observamos que mesmo não apresentando variações significativas entre as estações de amostragem, os pontos localizados mais à montante e no meio do canal mostraram condições mais supersaturadas da $p\text{CO}_2$.

Isso sugere que processos heterotróficos mais acentuados em direção a montante do canal bem como entradas de carbono da bacia hidrográfica, carreados pelos rios e das áreas de manguezais, impulsionados principalmente pelo bombeamento das marés (Cotovicz *et al.* 2020), podem ser os responsáveis pela supersaturação da $p\text{CO}_2$ nessas estações. Além disso, os baixos valores dos outros parâmetros do sistema carbonato como o AT, DIC e pH, nessas estações reforçam esses processos que afetam os valores da $p\text{CO}_2$ na superfície do canal.

Além disso, usando o coeficiente de determinação de Pearson, observamos que a $p\text{CO}_2$ se correlacionou fortemente com o pH em todos os períodos estudados ($r^2=0,83$; $p < 0,01$; Figura 7).

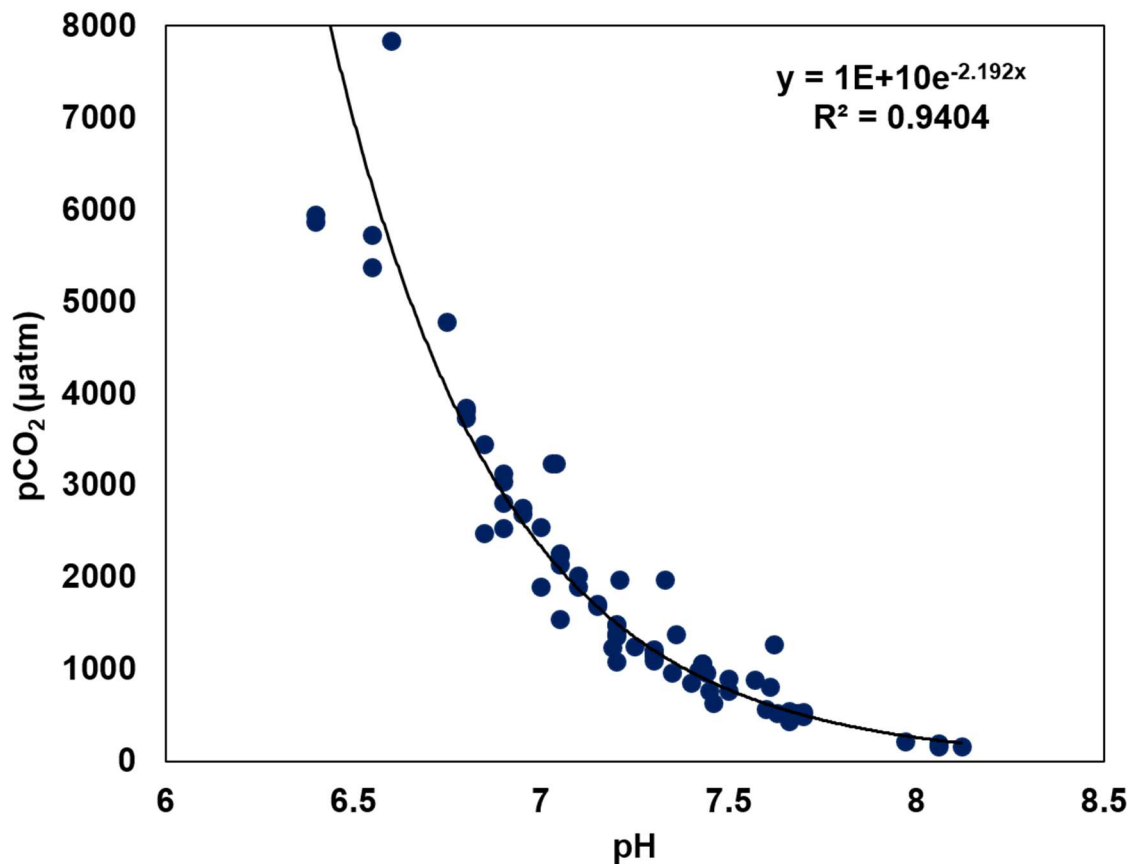


Figura 7- Correlação entre a pCO₂ da água (µatm) e pH nos períodos de amostragens no canal de macromaré de Pereru de Fátima.

Esta influência pode ser explicada pelo mais importante sistema ácido-base na água que é o sistema carbonato, que controla o pH da maioria das águas naturais. Devido à importância do equilíbrio do carbonato na água é apropriado considerar suas propriedades em sistemas tão complexos como as águas naturais (Tchobanoglous & Schroeder 1985). Além disso, a intensa decomposição da matéria orgânica devido a processos heterotróficos ativos (Pattanaik *et al.* 2020, Raymond *et al.* 1997) combinado com a produtividade biológica reduzida (Brito 2013, Frankignoulle *et al.* 1998) pode resultar em uma diminuição do pH e por consequência aumento da pCO₂ da água no canal de macromaré de Pereru de Fátima.

A pCO₂ da água em estuários é influenciada por diversos fatores, como a temperatura (Chielle 2019), atividade biológica, sendo fotossíntese e respiração os principais processos envolvidos (Chien *et al.* 2018, Silva 2019), misturas de massas de água e processos físicos e biogeoquímicos (Dai *et al.* 2009, Liu *et al.* 2019).

No presente estudo não observamos associações dos valores de pCO₂ da água no canal à processos biológicos e à temperatura. Em vez disso, a variação diurna da pCO₂ da água na superfície do canal deve estar mais associada ao ciclo de macromarés, como em outros estuários

dominados por maré (Dai *et al.* 2009), e aos processos heterotróficos mais acentuados, combinados com processos físicos e biogeoquímicos do sistema carbonato que ocorrem dentro do canal, como evidenciado pela variação coerente entre pCO₂, pH e OD.

Em comparação a outros estuários tropicais brasileiros a pCO₂ apresentou valores semelhantes aos relatados nos sistemas estuarinos de Recife (Noriega *et al.* 2013). Esses autores atribuíram os valores de pCO₂ nesses sistemas principalmente a entrada de água marinha na região, com uma pCO₂ mais alta associado a uma salinidade mais baixa, e uma emissão de CO₂ em todo o estuário, diminuindo em direção ao mar. Na tabela 2, estão descritos valores da pCO₂ em outros sistemas estuarinos tropicais do mundo, incluindo a região de estudo.

Tabela 2- Variabilidade (máximos e mínimos) da pCO₂ da água (µatm), com máximos e mínimos reportados em estuários tropicais, incluindo a região de estudo.

Referência	Ambiente	pCO₂ (µatm)
Sarma <i>et al.</i> (2012)	Estuários Indianos	300 – 15.210 (costa leste) 1.840 – 18.492 (costa oeste)
Noriega e Araujo (2014)	Estuários tropicais brasileiros	162 – 8.970
Call <i>et al.</i> (2018)	Canal de macromaré na região costeira amazônica	592 – 15.361
Silva (2019)	Rio Jaguaribe CE/brasil	512,7 – 860,2
Pattanaik <i>et al.</i> (2020)	Sistema estuarino tropical de Mahanadi/ Índia	100 – 1571
Presente estudo	Canal de macromaré tropical Amazônico - PA/Brasil	159,8 – 7844,6

Recentemente, Noriega & Araujo (2014) relataram valores de pCO₂ em 12 estuários do norte e nordeste do Brasil, variando de 722 a 1.380 µatm. Valores mais baixos de pCO₂ foram relatados por Cotovicz *et al.* (2016) para a Baía de Guanabara (418 ± 431 µatm). Um ecossistema eutrófico em que o aporte excessivo de nutrientes diminui os níveis de CO₂ da água

e como consequência aumenta a produtividade primária (Gypens *et al.* 2009). E mais altos para o estuário do São Francisco ($1469 \pm 2948 \mu\text{atm}$), que é oligotrófico e dominado por heterotrofia e, portanto, apresenta maior valores da $p\text{CO}_2$.

O canal de macromaré de Pereru de Fátima, assim como a maioria dos estuários tropicais atuou como uma fonte líquida de CO_2 para a atmosfera durante todos os períodos de coleta, com uma variabilidade significativa ao longo do dia. Alguns estudos sobre a variabilidade diurna do FCO_2 em regiões costeiras e sistemas estuarinos atribuem essa variação diurna a efeitos da velocidade do vento (Chien *et al.* 2018), processos biológicos (Yao *et al.* 2020) e descarga fluvial (Dinauer & Mucci 2017). No presente estudo, atribuímos essa alta variabilidade diurna do FCO_2 no canal, principalmente à influência da maré que governa a maioria dos parâmetros analisados e também aos processos físicos e biogeoquímicos desses ambientes, que refletem na distribuição espacial e temporal da $p\text{CO}_2$ na superfície da água.

Especialmente o FCO_2 no canal de macromaré de Pereru de Fátima apresentou fluxo intenso nas estações à montante e no meio, em todos os períodos de amostragem, como resultado dos valores altos da $p\text{CO}_2$ devido a processos heterotróficos mais acentuados a montante do canal bem como entradas de carbono orgânico de fontes autóctones (Jiang *et al.* 2008), intensificando o FCO_2 nesses pontos.

Em relação aos períodos de amostragem observamos que o FCO_2 no canal foi mais intenso em novembro de 2020, referente ao período seco da região. Isso indica que a supersaturação da $p\text{CO}_2$ em todas as estações nesse período, provocadas pela decomposição da matéria orgânica, dos processos heterotróficos, bem como entradas de carbono de fontes autóctones impulsionados pela ação das marés (Cotovicz *et al.* 2020, Jiang *et al.* 2008) que podem ter contribuído para a intensificação do FCO_2 no canal nesse período.

Em comparação a outros estudos, aqui o FCO_2 foi maior do que o observado por Noriega *et al.* (2013) para um estuário tropical altamente urbanizado no estado de Pernambuco, em que foi relatado um FCO_2 médio de $30 \pm 19 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Valores semelhantes de FCO_2 foram observados em um estudo de Jeffrey *et al.* (2018), com média de $49,0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para um estuário subtropical australiano. No entanto, esses fluxos são menores do que em um canal de manguezal dominado por macromaré na região costeira amazônica (Call *et al.* 2018), que apresentou FCO_2 médio de $285 \pm 231 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Na tabela 3 estão descritos outros valores de FCO_2 e os coeficientes de transferência gasosa utilizados nos cálculos desses fluxos em ambientes estuarinos tropicais.

Tabela 3- Valores médios dos FCO_2 ($mmol\ m^{-2}\ d^{-1}$) e os coeficientes de transferência gasosa (Kt) utilizados nos cálculos em ambientes estuarinos tropicais, incluindo a região de estudo.

<i>Referência</i>	<i>Ambiente</i>	<i>Kt</i>	<i>FCO₂ (mmol m⁻² d⁻¹)</i>
<i>Noriega e Araujo (2014)</i>	Estuários tropicais brasileiros	Raymond e Cole (2001)	23,3 (10,5 a 36)
<i>Jeffrey et al. (2018)</i>	Estuário Subtropical/ Austrália	Wanninkhof (2014)	49,0 (16,7 a 84,4)
<i>Gaspar et al. (2018)</i>	Estuários tropicais - PE/Brasil	Raymond e Cole (2001)	186 (61,62 a 348)
<i>Silva (2019)</i>	Rio Jaguaribe-CE/Brasil	Jiang <i>et al.</i> (2008) Wanninkhof (2014)	53,6 - Outubro 2017 70,1 - Setembro 2018 (J08) 31,3 - Outubro 2017 39,6 -Setembro 2018 (W14)
<i>Macklin et al. (2020)</i>	Estuário tropical/ Indonésia	Wanninkhof (1992) Raymond e Cole (2001) Borges <i>et al.</i> (2004)	107,3 (3,1 a 161,9)
<i>Presente Estudo</i>	Canal de macromaré tropical amazônico – PA/Brasil	Raymond e Cole (2001) Jiang <i>et al.</i> (2008) Wanninkhof (2014)	43,1 (-9,9 a 231,9)

Embora o canal tenha um orçamento positivo de CO_2 para atmosfera em todos os períodos, observamos que em determinados horários ao longo do dia a região atuou como um sumidouro de CO_2 atmosférico em novembro de 2019, quando o FCO_2 foi negativo principalmente relacionado a marés de enchente. Geralmente, os estuários que possuem domínio marinho apresentam esse tipo de comportamento em determinadas épocas do ano, tendo em vista que os valores de pCO_2 e as emissões de CO_2 são muito maiores em estuários dominados pelo mar do que em estuários que apresentam domínio fluvial (Cotovicz *et al.* 2016, Jiang *et al.* 2008).

No presente estudo, esse comportamento inverso do estuário pode ser explicado devido aos altos valores dos parâmetros do sistema carbonato como AT, DIC e pH, nesses horários, combinados com os baixos valores da pCO_2 (Cotovicz *et al.* 2020). Isso é resultado da grande influência de água marinha na região e à fraca capacidade de proteção do canal durante a

mistura estuarina, fazendo com que o canal de macromaré de Pereru de Fátima atue como sumidouro de CO₂ em determinados horários ao longo do dia.

Os FCO₂ no canal de macromaré possui valores máximos na maré vazante e mínimos na maré enchente em todos os períodos de coleta. Esses resultados sugerem que nas marés de vazante, devido ao grande excesso de matéria orgânica em decomposição, oriundas do canal de macromaré e das áreas de manguezais localizada a margem do canal, provocam um fluxo mais intenso nas marés vazante. Assim, durante um ciclo de maré, as águas carreadas durante as marés vazantes, enriquecidas em CO₂, intensificam o FCO₂ em todo o canal (Santos *et al.* 2019).

Os FCO₂ e a variabilidade dos parâmetros do sistema carbonato observados nos períodos de amostragem, mostram que as características físicas e biogeoquímicas no canal de macromaré de Pereru de Fátima bem como o ciclo de macromaré semidiurna, são os principais responsáveis pela variação diurna do FCO₂ em todos os períodos de coleta. E outros fatores como atividade biológica (fotossíntese/respiração), influxo de fontes alóctones e velocidade do vento são processos que não são responsáveis por essa expressiva variabilidade diurna.

6 CONCLUSÃO

O canal de macromaré de Pereru de Fátima, assim como a maioria dos estuários brasileiros atua como fonte líquida de CO₂ para a atmosfera, com um FCO₂ médio de 43,1 mmol m⁻² d⁻¹ para os períodos de amostragem. Os principais impulsionadores das mudanças do FCO₂ e dos parâmetros do sistema carbonato no estuário provavelmente são os processos biogeoquímicos e físicos de menor escala temporal como processos de decomposição da matéria orgânica, principalmente associados ao ciclo de maré semidiurna.

Os FCO₂ no canal de macromaré de Pereru de Fátima foram mais intensos em direção a montante do canal em todos os períodos de amostragem como resultado de processos heterotróficos provocando intensa decomposição da matéria orgânica, desempenhando um papel significativo na produção de CO₂ e intensificando o FCO₂ neste ponto.

Alguns estudos têm estimado o FCO₂ em regiões costeiras e estuarinas a partir de medidas pontuais em um determinado momento do dia. Aqui nós mostramos que essa abordagem deve ser tomada com bastante cuidado, principalmente em regiões onde a influência da maré é um fator fundamental no controle do FCO₂, pois estes ambientes são altamente variáveis devido a diferenças no processamento de carbono em cada ecossistema. Além disso, mostramos a importância desse fator na variabilidade do FCO₂ nessas regiões e que ela deve ser considerada nesses estudos.

Além disso, os dados do estudo reforçam a importância desses ambientes como emissores de CO₂ para a atmosfera. Por fim, este foi um estudo pioneiro de avaliação diurna dos fluxos de dióxido de carbono em um canal de macromaré de um importante estuário amazônico, fornecendo assim dados inéditos na intenção de melhorar a quantificação do balanço dos fluxos globais de carbono em estuários amazônicos e ambientes costeiros.

REFERÊNCIAS

- Ab'Sáber A.N. 2004. Geomorfologia do corredor Carajás-São Luís. *In: Ab'Sáber A.N. Amazônia: do discurso a Praxis*. 2. ed. São Paulo, Edusp, p. 67-89.
- Abril G. & Borges A.V. 2004. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries. *Greenhouse gases emissions from natural environments and hydroelectric reservoirs: fluxes and processes*. Berlin, Springer, p. 187–207.
- Abril G. *et al.* 2014. Amazon river carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands. *Nature*, **505**:395–398.
- Abril G. *et al.* 2000. Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, **330**: 761–768.
- Abril G. *et al.* 2009. Turbidity limits gas exchange in a large macrotidal estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **83**: 342–348.
- Almeida S. S. 1996. Estrutura e florística em áreas de manguezais paraenses: evidências da influência do estuário Amazônico. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*. Belém, MPEG, **8**: 93-100.
- Araujo M., Noriega C., Veleza D. Lefe`vre, N. 2013. Nutrient Input and CO₂ Flux of a Tropical Coastal Fluvial System with High Population Density in the Northeast Region of Brazil. *Journal of Water Resource and Protection*, **05**: 362–375.
- Baumgarten M. G., Rocha J., Niencheski L.F. 1996. *Manual de análises em oceanografia química*. [S.l.], Editora da FURG. 96 p.
- Baumgarten M. G., Wallner-Kersanach M., Niencheski L.F.H. 2010. Manual de Análises em Oceanografia Química – **Segunda Edição**. Editora da FURG. Rio Grande, 160 p.
- Battin T.J. *et al.* 2008. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geoscience*, **1**: 95–100.
- Battin T.J., Luysaert S., Kaplan L.A., Aufdenkampe, A. K., Richter, A., Tranvik, L. J. 2009. The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*, **2**: 598 - 600.
- Bauer J. E. *et al.* 2013. The changing Yao *et al.* Estuarine CO₂ chemistry and flux carbon cycle of the coastal ocean. *Nature*. **504**: 61–70.
- Borges A. V. *et al.* 2004. Variability of the gas transfer velocity of CO₂ in a macrotidal estuary (the Scheldt). *Estuaries*, **27**: 593–603.
- Borges A. V. 2005. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean? *Estuaries*, **28**: 3–27.
- Borges A. V. & Abril G. 2011. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, **5**: 119–161.
- Borges A.V. & Frankignoulle M. 1999. Daily and seasonal variations of the partial pressure of CO₂ in surface seawater along Belgian and southern Dutch coastal areas. *Journal of Marine System*, **19**(4): 251–266.

- Brito D. C. 2013. *Biogeoquímica e ciclos de carbono e nutrientes na desembocadura do Rio Amazonas – AP*. PhD Tese, Programa de Pós Graduação em Biodiversidade Tropical-Universidade Federal do Amapá – UNIFAP, 127p.
- Cai W.J. 2011. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO₂ sinks or sites of terrestrial carbon incineration? *Annual Review of Marine Science*, **3**: 123–145.
- Cai W. J. *et al.* 2011. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. *Nature Geoscience*, **4**(11): 766-770.
- Cai W. J. *et al.* 2010. Alkalinity distribution in the western North Atlantic Ocean margins. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **115**(C8): 1–15.
- Call M. *et al.* 2018. High pore-water derived CO₂ and CH₄ emissions from a macro-tidal mangrove creek in the Amazon region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **247**: 106-120.
- Callier M.D. & McKindsey C.W. Desrosiers G. 2008. Evaluation of indicators used to detect mussel farm influence on the benthos: two case studies in the Magdalen Islands, Eastern Canada. *Aquaculture*, **278**(1-4): 77–88.
- Cavalcante G.H. 2007. *Processos oceanográficos na região costeira e estuarina do rio Caeté, Pará, Brasil*. PhD Thesis, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 139p.
- Chen C. T. A. *et al.* 2013. Air-sea exchanges of CO₂ in the world's coastal seas. *Biogeosciences*, **10**(10): 6509–6544.
- Chen H. W. *et al.* 2019. Characterization of Regional-Scale CO₂ transport uncertainties in an ensemble with Flow-Dependent transport errors. *Geophysical Research Letters*, **46**(7): 4049-4058.
- Chen C. T. A. *et al.* 2012. Strong sources of CO₂ in upper estuaries become sinks of CO₂ in large river plumes. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, **4**(2): 179–185.
- Chielle R. S. A. 2019. *Fugacidade do CO₂ no delta do Rio Parnaíba, Brasil*. MS Dissertation, Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 88p.
- Chien H. *et al.* 2018. Diurnal variability of CO₂ flux at coastal zone of Taiwan based on eddy covariance observation. *Continental Shelf Research*, **162**: 27-38.
- Cole J. J. *et al.* 2007. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, **10**: 171–184.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2005. *Resolução N° 357 de 17 de março de 2005*. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 03/03/2021.
- Costa M. S. 2020. *Influência da hipermaré sobre os processos hidrosedimentares: estudo de caso no estuário do rio Turiaçu-MA*. PhD Theses, Programa de Pós-Graduação em Geofísica, Universidade Federal do Pará, Belém, 107p.
- Cotovicz Jr. L. C. *et al.* 2016. Comparações entre medições em tempo real da pCO₂ aquática com estimativas indiretas em dois estuários tropicais contrastantes: o estuário eutrofizado da Baía de Guanabara (RJ) e o estuário oligotrófico do rio São Francisco (AL). *Química Nova*, **39**(10): 1206–1214.

Cotovicz Jr. L. C. *et al.* 2020. Carbon dioxide sources and sinks in the delta of the Paraíba do Sul River (Southeastern Brazil) modulated by carbonate thermodynamics, gas exchange and ecosystem metabolism during estuarine mixing. *Marine Chemistry*, **226**: 103869. Oct. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103869>.

Dai M.H. *et al.* 2009. Diurnal variations of surface seawater pCO₂ in contrasting coastal environments. *Limnology and Oceanography*, **54** (3): 735–745.

Dickson A. G. 2010. The carbon dioxide system in seawater: equilibrium chemistry and measurements. In: Riebesell U. *et al.* (eds.). *Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting*. [S.l.], Publications Office of the European Union: Luxembourg, v. 1, p. 17-40.

Dickson A. G. 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research Part a Oceanographic Research Papers*, **28**(6): 609-623.

Dickson A.G. 1990. Standard potential of the reaction: $\text{AgCl(s)} + 1/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **22**: 113–127.

Dinauer A. & Mucci A. 2017. Spatial variability in surface-water pCO₂ and gas exchange in the world's largest semi-enclosed estuarine system: St. Lawrence Estuary (Canada). *Biogeosciences*, **14**: 3221–3237.

Eschrique S. A. 2011. *Estudo do balanço biogeoquímico dos nutrientes dissolvidos principais como indicador da influência antrópica em sistemas estuarinos do Nordeste e Sudeste do Brasil*. PhD Theses, Doutorado em Oceanografia Química e Geológica, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, xxiii, 231p. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21133/tde-19042012-151614/publico/SamaraAranha.pdf>. Acesso em: 2021-02-08.

Frankignoulle M. *et al.* 1998. Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science*, **282** (5388): 434–436.

Friedlingstein P. *et al.* 2020. Global carbon Budget 2020. *Earth System Science Data*, **12**: 3269-3340.

Gaspar F. L. *et al.* 2018. Alkalinity, inorganic carbon and CO₂ flux variability during extreme rainfall years (2010-2011) in two polluted tropical estuaries NE Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, **66**: 1, 115–130.

Grego C.K.S. *et al.* 2016. Distribuição espacial e sazonal da clorofila a fitoplanctônica e hidrologia do estuário do rio Timbó (Paulista – PE). *Tropical Oceanography*, **32** (2): 181-199.

Gypens N., Borges A. V., Lancelot C. 2009. Effect of eutrophication on air-sea CO₂ fluxes in the coastal Southern North Sea: A model study of the past 50 years. *Global Change Biology*, **15**: 1040–1056.

Ho D. T. *et al.* 2011. Toward a universal relationship between wind speed and gas exchange: gas transfer velocities measured with ³He/SF₆ during the Southern Ocean gas exchange experiment. *Journal of Geophysical Research Oceans*, **116** (C4): Jul. <https://doi.org/10.1029/2010JC006854>.

Hoppe C. J. M. *et al.* 2012. Implications of observed inconsistencies in carbonate chemistry measurements for ocean acidification studies. *Biogeosciences*, **9**(7): 2401–2405.

- Instituto Nacional de Meteorologia - INMET. *Estações meteorológicas de observação de superfície automáticas*. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>. Acesso em: 10/02/2021.
- Jeffrey L. C. *et al.* 2018. The spatial and temporal drivers of pCO₂, pCH₄ and gas transfer velocity within a subtropical estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **208**: 83-95.
- Jiang L.Q. *et al.* 2008. Air-sea CO₂ fluxes on the U.S. South Atlantic Bight: spatial and seasonal variability. *Journal of Geophysical Research*, **113** (C7): Jul. <https://doi.org/10.1029/2007JC004366>.
- Jiang L. Q., Cai W. J., Wang Y. 2008. A comparative study of carbon dioxide degassing in river- and marinedominated estuaries. *Limnology and Oceanography*, **53**: 2603–15.
- Laruelle G. G. *et al.* 2013. Global multi-scale segmentation of continental and coastal waters from the watersheds to the continental margins. *Hydrology and Earth System Sciences*, **17**: 2029–2051.
- Laruelle G. G., Dürr H. H., Slomp C. P., Borges A. V. 2010. Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. *Geophysical Research Letters*, **37**: (15). Aug. <https://doi.org/10.1029/2010GL043691>.
- Lewis E., Wallace D., Allison L.J. 1998. Program developed for CO₂ system calculations (No. cdiac: CDIAC-105). In: *Environmental system science data infrastructure for a virtual ecosystem*. <https://doi.org/10.15485/1464255>.
- Liu Q. *et al.* 2019. Diurnal to interannual variability of sea surface pCO₂ and its controls in a turbid tidal-driven nearshore system in the vicinity of the East China Sea based on buoy observations. *Marine Chemistry*, **216**: 103690. Oct. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103690>.
- Macklin P.A. *et al.* 2020. Carbon dioxide dynamics in a tropical estuary over seasonal and rain-event time scales. *Continental Shelf Research*, **206**: 104196. Dec. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104196>.
- Marion G. *et al.* 2011. pH of seawater. *Marine Chemistry*, **126**: 89-96.
- Martorano L. G. 1993. Estudos climáticos do estado do Pará: classificação climática de Köppen e deficiência hídrica. Belém-Pa, Sudam/Embrapa/SNLCS. p. 1-53.
- Mayorga E. *et al.* 2005. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. *Nature*, **436**: 538–541.
- Mignani L. *et al.* 2013. Coliform densities in oyster culture waters and their relationship with some environmental factors. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **48**: 1-8.
- Millero F. J. 2010. Carbonate constant for estuarine waters. *Marine and Freshwater Research*, **61**: 139–142.
- Millero F. J. *et al.* 1993. The internal consistency of CO₂ measurements in the equatorial Pacific. *Marine Chemistry*, **44**: 269–280.
- Millero F.J. *et al.* 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry*, **100**: 80–94.

- Millero F. J., Lee K., Roche M. 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry*, **60**: 111–130.
- Ministério do Meio Ambiente – MMA, Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio). 2014. *Estudo socioambiental referente à proposta de criação de reserva extrativista marinha no município de São Caetano de Odivelas, Estado do Pará*. 102p. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/o-que-fazemos/consultas_publicas/Estudo_Socioambiental_Cria%C3%A7%C3%A3o_de_Resex_em_S%C3%A3o_Caetano_de_Odivelas_PA_2.pdf. Acesso em: 25/11/2020.
- Nittrouer C. A. & Demaster D. J. 1996. The Amazon Shelf setting: Tropical energetic, and influence by a large river. *Continental Shelf Research*, **16**: 553-573.
- National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA. *Global monitoring laboratory*. Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/site/>. Acesso em: 07/01/2021.
- Noriega C. E. D., Araujo M., Lefèvre N. 2013. Spatial and temporal variability of the CO₂ fluxes in a tropical, highly urbanized estuary. *Estuaries and Coasts*, **36**: 1054-1072.
- Noriega C. & Araujo M. 2014. Carbon dioxide emissions from estuaries of northern and northeastern Brazil. *Scientific Reports*, **4**(1): 1-9, Aug. 6164.
- Pattanaik S. *et al.* 2020. Air–Sea CO₂ dynamics from tropical estuarine system Mahanadi, India. *Regional Studies in Marine Science*, **36**: 101284. Apr. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101284>.
- Picanço M. S. M. 2012. Formação vegetal do município de São Caetano de Odivelas (PA), por meio de produtos de sensoriamento remoto. *Revista Geonorte*, **4**: 113-124.
- Prost M.T. *et al.* 2001. Manguezais e estuários da costa paraense: exemplo de estudo multidisciplinar integrado (Marapanim e São Caetano de Odivelas). In: Prost M. T. & Mendes A. C. *Ecossistemas costeiros: impactos e gestão ambiental*. Belém-Pa, FUNTEC e Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 73-88.
- Raymond P. A. & Cole J. J. 2001. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity. *Estuaries and Coasts*, **24**: 312–317.
- Raymond P. A., Bauer J. E., Cole J. J. 2000. Atmospheric CO₂ evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary. *Limnology and Oceanography*, **45**: 1707– 1717.
- Raymond P.A., Caraco N.F., Cole J.J. 1997. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson river. *Estuaries*, **20**: 381–390.
- Regnier P. *et al.* 2013. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience*, **6**: 597–607.
- Rocha A. D. 2015. *Caracterização física do estuário do rio Mojuim em São Caetano de Odivelas-PA*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 50p.
- Santos A.S. 2016. *Modelagem matemática do sistema estuarino dos rios Mojuim e Mocajuba (Pará-BR)*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 61p.

- Santos I.R., Maher D.T., Larkin R., Webb J., Sanders C.J. 2019. Carbon outwelling and outgassing vs. burial in an estuarine tidal creek surrounded by mangrove and saltmarsh wetlands. *Limnology Oceanography*, **64**: 996–1013.
- Sarma V. V. S. S. *et al.* 2009. Influence of river discharge on plankton metabolic rates in the tropical monsoon driven Godavari estuary, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **85**: 515–524.
- Sarma V. V. S. S. *et al.* 2012. Carbon dioxide emissions from Indian monsoonal estuaries. *Geophysical Research Letters*, **39** (3): Feb. <https://doi.org/10.1029/2011GL050709>.
- Schettini C. A. F., Valle-Levinso, A., Truccolo E. C. 2017. Circulation and transport in short, low-inflow estuaries under anthropogenic stresses. *Regional Studies in Marine Science*, **10**: 52–64.
- Shen C. *et al.* 2019. Controls on Carbonate System Dynamics in a Coastal Plain Estuary: A Modeling Study. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, **124**(1): 61–78.
- Silva A. R. F. 2019. *Ciclagem diuturna do carbono entre águas superficiais estuarinas e a baixa atmosfera em clima semiárido – rio Jaguaribe (CE)*. MS Dissertation, Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 113p.
- Silva C. A. R. e *et al.* 2017. Variability and transport of inorganic carbon dioxide in a tropical estuary. *Journal of Oceanography and Marine Research*, **5**: 155. DOI: 10.4172/2572-3103.1000155.
- Smith S. V. & Key G. S. 1975. Carbon dioxide and metabolism in marine environments. *Limnology and Oceanography*, **20**: 493–495.
- Takahashi T. *et al.* 2002. 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*, **49**:1601–1622.
- Tchobanoglous G. & Schoeder, E.E. 1985. *Water quality characteristics: modeling and modification*. Estados Unidos, University of California.
- Tranvik L. J. *et al.* 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology Oceanography*, **54**: 2298–2314.
- Uppström L. R. 1974. Boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific. *Deep Sea Research*, **21**: 161–162.
- Valentim M. M., Monteiro S. M., Rollnic M. 2018. The influence of seasonality on haline zones in na Amazonian estuary. *Journal of Coastal Research*, **85**: 76–80.
- Wanninkhof R. 2014. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods*, **12**: 351–362.
- Wanninkhof R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange. *Journal of Geophysical Research Oceans*, **97**: 7373–82.
- Weiss R. F. 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemical*, **2**: 203–215.
- Weiss R.F. & Price, B.A. 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, **8**: 347–359.

Whitfield M. & Turner D. R. 1986. The carbon dioxide system in estuaries - An inorganic perspective. *The Science of the Total Environment*, **49**:235–255.

Williams R. G. & Follows M. J. 2011. *Ocean dynamics and the carbon cycle: principles and mechanisms*. Cambridge, Cambridge University Press. 434p.

Zeebe R. E. & Wolf-Gladrow D. 2001. *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*. 65. ed. Amsterdam, Elsevier Oceanography Series, p. 1–83.

Yao H., McCutcheon M. R., Staryk C. J., Hu X. 2020. Hydrologic controls on CO₂ chemistry and flux in subtropical lagoonal estuaries of the northwestern Gulf of Mexico. *Limnology and Oceanography* **65**(6): 1380-1398. Jan. <https://doi.org/10.1002/lno.11394>