



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM OCEANOGRAFIA



Leonardo Vieira Bruto da Costa

Fluxo de CO₂ na interface oceano-atmosfera na borda oeste do Atlântico Tropical sob influência da Pluma do Rio Amazonas

Recife / 2017

Leonardo Vieira Bruto da Costa

Fluxo de CO₂ na interface oceano-atmosfera na borda oeste do Atlântico Tropical sob influência da Pluma do Rio Amazonas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do título de **Doutor em Oceanografia**. Área de concentração: Oceanografia Abiótica.

Orientador: Prof. Dr. Moacyr Cunha de Araújo
Filho

Coorientadora: Dr.^a Nathalie Lefèvre

Recife / 2017

C837f Costa, Leonardo Vieira Bruto da Costa.

Fluxo de CO₂ na interface oceano-atmosfera na borda oeste do Atlântico Tropical sob influência da pluma do Rio Amazonas / Leonardo Vieira Bruto da Costa. – 2017.

127 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Moacyr Cunha de Araújo Filho.

Coorientadora: Profa. Dra. Nathalie Lefèvre.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2017.

Inclui Referências e Apêndice.

1. Oceanografia. 2. Fugacidade de CO₂. 3. Variabilidade sazonal. 4. Oscilações de alta frequência. 5. Camadas Finas III. 6. PIRATA. I. Araújo Filho, Moacyr Cunha de. (Orientador). II. Lefèvre, Nathalie. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

551.46 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-163

LEONARDO VIEIRA BRUTO DA COSTA

**FLUXO DE CO₂ NA INTERFACE OCEANO-ATMOSFERA NA BORDA OESTE DO
ATLÂNTICO TROPICAL SOB INFLUÊNCIA DA PLUMA DO RIO AMAZONAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco
como requisito para obtenção do título de **Doutor em
Oceanografia**.

Aprovado em 14/03/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Moacyr Cunha de Araújo Filho (Orientador)

Prof^a Doris Regina Aires Veleda

Prof. Marcus André Silva

Dr. Felipe Lima Gaspar

Dr. Gbekpo Aubains Hounsou-Gbo

Agradecimentos

Ao meu orientador Moacyr Cunha de Araújo Filho e a minha coorientadora Nathalie Lefèvre, pelo papel fundamental como orientadores, por compartilhar os conhecimentos científico, por suas personalidades inspiradoras, além de todo apoio e amizade, muito obrigado.

À Professora Dóris Veleda pelas contribuições em diversas análises realizadas ao longo do trabalho.

Ao Professor Marcus Silva, pelo auxílio na elaboração das rotinas para análise dos dados.

Ao Dr. Gbekpo Aubains, pela ajuda em diversos resultados e interpretação. Sempre disposto a ajudar no que fosse preciso.

Ao Dr. Carlos Noriega pela presteza, sugestões e colaboração no desenvolvimento do trabalho. Um agradecimento especial às contribuições durante o processamento e análise dos dados do cruzeiro Camadas Finas III.

Aos amigos de ciência, Pedro Tyaquiã, Humberto Varona, Severino Ibanhez, Felipe Gaspar, Barbara Pinheiro e Fabiana Leite pelas conversas, opiniões e sugestões diversas para o aprimoramento do trabalho.

Ao DOCEAN, ao CEERMA e ao LOFEC pelo apoio institucional e a todos que trabalham e fazem a diferença nesses órgãos.

À Secretaria de Política e Desenvolvimento do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (SEPED/MCTI), por viabilizar a realização dos cruzeiros oceanográficos PIRATA-BR e Camadas Finas III.

À Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN) da Marinha do Brasil, e em particular às tripulações dos navios de Pesquisa NOc. Antares (H-40) e NHo. Cruzeiro do Sul (H-38), pela presteza e dedicação durante os cruzeiros PIRATA-BR e Camadas Finas III, respectivamente.

À minha esposa Lídia Bruto pelo apoio e suporte nos momentos difíceis contribuindo sempre para o meu crescimento pessoal e profissional.

A todos aqueles amigos e familiares que não foram aqui citados, mas que participaram no convívio durante o período do doutorado e ajudaram em conversas científicas ou de descontração, pelas sugestões ou apenas escutando, porém, sempre incentivando e apoiando, meu muito Obrigado!

Resumo

O oceano Atlântico é um dos principais sistemas responsáveis pela absorção de CO_2 atmosférico. Entretanto, sua região tropical se caracteriza como fonte de CO_2 atmosférico. Neste trabalho utilizamos dados coletados a partir de um cruzeiro oceanográfico envolvendo a região da pluma do Rio Amazonas (Camadas Finas III – CF3, Outubro 2012), e de um sistema de boia fundeada (PIRATA 8°N-38°W, 2008-2011), para analisar a variabilidade espaço-temporal do fluxo de CO_2 (FCO_2) na borda oeste do Atlântico tropical. Com relação à variabilidade espacial, o cálculo da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$, a partir dos dados de alcalinidade total ($1450 < \text{TA} < 2394 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) e de carbono inorgânico dissolvido ($1303 < \text{DIC} < 2062 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), amostrados ao longo do trajeto do cruzeiro CF3, resultou num valor médio de $407,8 \mu\text{atm}$ com um FCO_2 variando entre $-8,6$ e $+8,4 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Espacialmente, a região foi caracterizada como fonte de CO_2 para atmosfera (75% das amostras), entretanto a região inicial de influência da pluma do Rio Amazonas, onde foram verificados baixos valores de SSS, funciona como um sumidouro de CO_2 atmosférico. Temporalmente, as análises dos dados de vento, chuva, temperatura e salinidade da boia PIRATA 8°N-38°W permitiram evidenciar dois períodos sazonais. Um primeiro período (janeiro a julho) apresentou uma $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ média de $378,9 \mu\text{atm}$, sendo caracterizado por baixas variações de salinidade na região da boia. Nesses meses a variabilidade de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ pôde ser expressa em função das variações de SST ($f\text{CO}_{2\text{sw}} = 24,4 \cdot \text{SST} - 281,1$ com $r^2 = 0,8$). No segundo período, de agosto a dezembro, a $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ média registrada foi de $421,9 \mu\text{atm}$ com variabilidade interanual. Nestes outros meses a região se encontra submetida à ação simultânea de diferentes forçantes meteoceanográficas, tais como: (a) precipitação induzida pela presença da Zona de

Convergência Intertropical; (b) chegada de água doce da pluma do Rio Amazonas, transportada para leste pela ação da NECC, após retroflexão da NBC; e (c) aporte vertical de águas subsuperficiais ricas em CO_2 , decorrentes do bombeamento de Ekman. Os dados analisados evidenciaram ainda a existência de oscilações de alta frequência de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ (períodos inferiores a 24 horas), que foram associadas a dois mecanismos distintos: (a) oscilações positivas de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ associadas a rápidos aumentos da SST, resultantes por sua vez da variação da radiação solar associada a reduções bruscas de cisalhamento do vento e de perda de calor latente por evaporação (mecanismo WES: *Wind-Evaporation-SST*); (b) oscilações negativas de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ associadas a altas precipitações e/ou advecção oceânica horizontal, que reduzem a SSS. Temporalmente, a região da boia PIRATA 8°N-38°W apresentou-se com fonte de CO_2 para atmosfera durante todo o ano, podendo atuar como sumidouro no primeiro período (e.g. 2009). O FCO_2 resultou numa defasagem de 10% ao utilizar dados diários e de 30% com dados mensais quando comparado aos dados horários. No balanço anual para o ano de 2008, o uso de dados mensais resultou numa diferença maior que 50% em relação aos dados horários. Demonstrando a necessidade da utilização de dados de alta frequência para real estimativa do balanço de CO_2 na borda oeste do Atlântico Tropical Norte.

Palavras-chave: Fugacidade de CO_2 . Variabilidade sazonal. Oscilações de alta frequência. Camadas Finas III. PIRATA.

Abstract

The Atlantic Ocean is one of the major systems responsible for the absorption of atmospheric CO₂. However, the tropical region is characterized as a source of CO₂. In this work, we used data collected from an oceanographic cruise involving the region of the Amazon River plume (Camadas Finas III - CF3, October 2012), and a float system (PIRATA 8°N-38°W, 2008-2011), for analyzed the space-time variability of the CO₂ flux (FCO₂) on the western edge of the tropical Atlantic. For the spatial variability, the *f*CO₂sw was calculated from the total alkalinity (1450 <TA< 2394 μmol.kg⁻¹) and dissolved inorganic carbon (1303 <DIC< 2062 μmol.kg⁻¹) sampled along the track of the CF3 cruise and showed a mean value of 407.8 μatm which resulted in a FCO₂ ranged between -8.6 to +8.4 mmol.m⁻².d⁻¹. Spatially, the region was characterized as a source of CO₂ to the atmosphere (75% of the sampled); however the initial region of influence of the Amazon River plume, where low salinity values were verified, fuctions as a sink of atmosphere CO₂. For the temporal variability, the analysis of wind, rain, SST and SSS data of the PIRATA buoy 8°N-38°W showed two seasonal periods. A first period (January to July) presented an average *f*CO₂sw of 378.9 μatm, with low salinity variations on all the years analyzed. In those months the variability of *f*CO₂ could be expressed as a function of the variations of SST (*f*CO₂sw = 24.4 * SST - 281.1 with *r*² = 0.8). In the second period, from August to December, the mean *f*CO₂ recorded was 421.9 μatm with interannual variability. In these other months the region was subject to the simultaneous action of different meteoceanographic forcings, such as: (a) precipitation induced by the presence of the ITCZ; (b) freshwater arrival of the Amazon River plume, transported eastward by the NECC, after retroflexion of NBC; and (c) vertical uptake of CO₂-rich

subsurface waters from Ekman pumping. The analyzed data also showed the existence of high frequency oscillations of $f\text{CO}_2\text{sw}$ (periods less than 24 hours), which were associated to two distinct mechanisms: (a) positive oscillations of $f\text{CO}_2\text{sw}$ associated with rapid increases in SST, resulted from the variation of the solar radiation associated to abrupt reductions of wind shear and latent heat loss by evaporation (positive WES: Wind-Evaporation-SST feedback mechanism); (b) negative oscillations of $f\text{CO}_2\text{sw}$ associated with high precipitation and / or horizontal ocean advection, which reduced SSS. Temporally, the region of the PIRATA buoy 8°N-38°W showed as a source of CO_2 to the atmosphere during all the year with possibility act as a sink of atmosphere CO_2 only in the first period (e.g. 2009). The FCO_2 bias was 10% less using daily data and 30% less with monthly data compared the hourly data. The annual CO_2 balance for the year 2008 resulted in a difference greater than 50% using hourly data as monthly data. So, for real estimate of the CO_2 balance at the west edge of the Tropical North Atlantic it is necessary to use high frequency data.

Keywords: CO_2 fugacity. Seasonal variability. High frequency variation. Camadas Finas III. PIRATA.

Lista de Ilustrações

Figura 1.1	Localização das plataformas de medição de CO ₂ no oceano Atlântico.	20
Figura 1.2	Medidas da concentração de CO ₂ ^{atm} baseadas em amostras de gelo (<i>ice core</i>) e mais recentemente através de medidas diretas. Essas informações provam o aumento do CO ₂ desde a revolução industrial.	22
Figura 1.3	Representação esquemática das atividades antrópicas (média global de 2005 a 2014) no ciclo do carbono. As setas vermelhas representam a direção da magnitude dos fluxos de CO ₂ nos diferentes compartimentos. As unidades do fluxo são em GtC.yr ⁻¹ .	22
Figura 1.4	Representação dos efeitos da acidificação oceânica ao longo do tempo e seus impactos na cadeia biológica.	26
Figura 2.1	Esquema das correntes de superfície e subsuperfície do oceano Atlântico tropical. Boia PIRATA 8°N-38°W representada pela estrela preta.	28
Figura 2.2	Posição das 24 estações amostrais ao longo da trajetória do navio durante a campanha oceanográfica Camadas Finas III (CF3). Estrela preta representando a boia PIRATA 8°N-38°W.	31
Figura 2.3	Mapa do oceano Atlântico tropical representando a localização das boias PIRATA. Quadrados em vermelho são as boias iniciais; círculos verdes a extensão sudoeste; estrelas azuis a extensão nordeste e o triângulo amarelo a extensão sudeste.	32

Figura 3.1	A – Intensidade e direção das correntes de superfície (m.s^{-1}) (Gekco) sobreposta a concentração da Clorofila-a (mg.m^{-3}) (SeaWiFS) para outubro de 2012; B - SST para o mesmo período obtido do <i>Objectively Analyzed air-sea Fluxes</i> (OAflux); C – Vazão mensal do Rio Amazonas ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) no ano de 2012 (preto) e climatologia entre os anos de 1982 e 2012 (preto); D – Precipitação mensal (mm.h^{-1}); E - SSS para outubro de 2012 obtido do <i>Soil Moisture and Ocean Salinity</i> (SMOS).	40
Figura 3.2	Distribuição de: A – SST; B – SSS; e C – σ -t nas estações amostradas ao longo do trajeto do cruzeiro CF3 realizado em outubro de 2012.	42
Figura 3.3	Distribuição de: A – Alcalinidade total (TA); e B – Carbono inorgânico dissolvido (DIC), nas estações amostradas ao longo do trajeto do cruzeiro CF3 realizado em outubro de 2012.	43
Figura 3.4	Distribuição de: A - $f\text{CO}_2\text{sw}$; B - $f\text{CO}_2\text{atm}$; e C – FCO_2 nas estações amostradas ao longo do trajeto do cruzeiro CF3 realizado em outubro de 2012.	44
Figura 4.1	Dados diários de (a) intensidade da componente meridional do vento; (b) da intensidade do vento e (c) da precipitação medidos na boia PIRATA 8°N - 38°W , durante o período 2008 a 2011.	50
Figura 4.2	Relação SST-SSS para a boia PIRATA 8°N - 38°W : (a) de janeiro a julho; e (b) de agosto a dezembro durante o período 2008- 2011. 2008 - círculo aberto azul; 2009 - círculo fechado vermelho; 2010 - triângulo verde e 2011 - cruz roxa.	52
Figura 4.3	Dados horários de (a) $f\text{CO}_2$, (b) salinidade e (c) temperatura da superfície do mar registrados na boia PIRATA 8°N - 38°W , no período 2008-2011. As setas em (a) indicam momentos em que foram registradas variações de alta frequência (da ordem de algumas horas) de valores de $f\text{CO}_2$.	54

Figura 4.4	Regressão do $f\text{CO}_2$ em função de SST de janeiro a julho dos anos de 2008 e 2009.	56
Figura 4.5	Bombeamento de Ekman na boia PIRATA 8°N-38°W durante o período 2008-2011. Valores positivos indicam transporte vertical em direção à superfície.	58
Figura 4.6	Análise do espectro de potência (PSD). Evidência do ciclo diurno e semidiurno em $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ (a), SST (b) e SWR (c).	59
Figura 4.7	Anomalia média do ciclo diurno da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$, SST e SSS no período de agosto a dezembro de 2008.	64
Figura 4.8	EveX: impacto da SST na $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ no dia 12 de setembro de 2008.	68
Figura 4.9	EveX: impacto da SSS na $f\text{CO}_{2\text{sw}}$. Relação de SSS com fortes chuvas no dia 13 de agosto de 2008.	70
Figura 4.10	EveX: impacto da SSS na $f\text{CO}_{2\text{sw}}$. Relação da SSS com advecção horizontal no dia 21 de outubro de 2008.	71
Figura 4.11	EveX: impacto combinado da SST e SSS na $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ entre os dias 25 e 29 de outubro de 2008.	73
Figura 4.12	Média diária do FCO_2 ($\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) para os anos de 2008 a 2011 na boia PIRATA 8°N-38°W. Em roxo a climatologia para o ano 2000 de Takahashi et al. (2009).	76

Lista de Tabelas

Tabela 4.1	Síntese das oscilações do ciclo diurno de $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e SWR entre agosto e dezembro de 2008 a 2011.	60
Tabela 4.2	Percentual e razão média dos EveX da $f\text{CO}_2\text{sw}$ (Ago-Dez, 2008).	66
Tabela 4.3	Resumo da $\Delta f\text{CO}_2$, ΔSST , ΔSSS , média diária de SWR e Wspd e acumulado de chuva nos dias 25 a 29 de outubro de 2008.	74

Lista de Abreviaturas e siglas

$\Delta f\text{CO}_2$	Diferença entre $f\text{CO}_2\text{atm}$ e $f\text{CO}_2\text{sw}$
$af\text{CO}_2$	Anomalia da fugacidade do CO_2
ALK	Alcalinidade
ARGOS	<i>Advanced Research Global Observation Satellite</i>
AROC	Continuum Rio Amazonas-Oceano
aSSS	Anomalia da salinidade da superfície do mar
aSST	Anomalia da temperatura da superfície do mar
ATLAS	<i>Autonomous Temperature Line Acquisition System</i>
BATS	<i>Bermuda Atlantic Time-series Study</i>
CARBOOCEAN	<i>Marine Carbon Sources and Sinks Assessment</i>
CARIACO	<i>CARbon Retention In A Colored Ocean sites in the North Atlantic</i>
CARIOCA	<i>CARbon Interface OCEan Atmosphere</i>
CEERMA	Centro de Estudos e Ensaios em Risco e Modelagem Ambiental
CF3	Cruzeiro oceanográfico Camadas Finas III
CNRS	<i>Centre National de la Recherche Scientifique</i>
DHN	Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha de Brasil
DIC	Carbono inorgânico dissolvido.
DOCEAN	Departamento de Oceanografia
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EPE	Erro padrão da estimativa
ESTOC	<i>European Station for Time series in the Ocean at the Canary Islands</i>
EveX	Evento de oscilação anômala da $f\text{CO}_2$ em alta frequência
$f\text{CO}_2\text{atm}$	Fugacidade do dióxido de carbono na atmosfera
$f\text{CO}_2\text{sw}$	Fugacidade do dióxido de carbono na superfície do oceano
FCO_2	Fluxo de CO_2
IFREMER	Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IRD	<i>Institut de Recherche pour le Développement</i>

ITCZ	Zona de Convergência Intertropical.
Kex	Velocidade de transferência do CO ₂
Kh	Solubilidade do CO ₂
Kz	Coeficiente de difusão vertical.
LOFEC	Laboratório de Oceanografia Física, Estuarina e Costeira
MOC	Circulação termohalina
NADW	Águas profundas do Atlântico Norte
NBC	Corrente Norte do Brasil.
NEC	Corrente Norte Equatorial
NECC	Contracorrente Norte Equatorial.
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
PIRATA	<i>Prediction and Research moored Array in the Tropical Atlantic</i>
PSD	Espectro da densidade de potência
SEC	Corrente Sul Equatorial
SSS	Salinidade da superfície do mar
SST	Temperatura da superfície do mar
SWR	Radiação de ondas curtas
TA	Alcalinidade total
We	Bombeamento de Ekman
WES	Mecanismo de Vento-Evaporação-Temperatura da superfície do mar
WTNA	Oeste do Atlântico Tropical Norte
Wspd	Velocidade do vento

Sumário

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
1.1 Borda oeste do Atlântico tropical	16
1.2 Ciclo do Carbono.....	21
1.3 Objetivo geral	27
CAPÍTULO 2 MATERIAL E MÉTODOS	28
2.1 Área de estudo	28
2.2 O cruzeiro oceanográfico Camadas Finas III.....	31
2.3 PIRATA (boia 08°N-38°W) e sensor CARIOCA	31
2.4 Parâmetros de sistema carbonato (TA, DIC) e Fluxo de CO ₂ (FCO ₂)	34
2.5 Bombeamento de Ekman, bases de dados complementares e estatística	37
CAPÍTULO 3 VARIABILIDADE ESPACIAL AO LONGO DO CONTINUUM RIO AMAZONAS-OCEANO (OUTUBRO 2012)	39
3.1 Caracterização da área de estudo	39
3.2 Resultados e discussões	41
CAPÍTULO 4 VARIABILIDADE TEMPORAL NA REGIÃO DA BOIA PIRATA 8°N-38°W (2008-2011)	49
4.1 Caracterização da área de estudo	49
4.2 Variabilidade da fCO _{2sw}	53
4.3 Ciclo diurno	59
4.4 Cálculo do Fluxo do CO ₂	75
CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO GERAL.....	80
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE	99

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Borda oeste do Atlântico tropical

A borda oeste do Atlântico tropical representa o maior sumidouro de CO_2^{atm} do Atlântico tropical, localizado principalmente na região da desembocadura do Rio Amazonas (Park e Wanninkhof, 2012; Schuster et al., 2013; Lefèvre et al., 2010). Apesar de a desembocadura ser um sumidouro de CO_2^{atm} , as águas do Rio Amazonas são ricas em nutrientes e supersaturadas de CO_2 ($f\text{CO}_{2\text{sw}} > 4000 \mu\text{atm}$), principalmente na forma de carbono orgânico total (mineralização da matéria orgânica) e carbono inorgânico dissolvido, produzidos em larga escala nas áreas de várzea das bordas do rio (Mayorga et al., 2005; Abril et al., 2014) tornando o Rio Amazonas uma grande fonte de CO_2 para a atmosfera ($+210 \pm 60 \text{ TgC.yr}^{-1}$) (Richey et al., 2002). Apesar de as altas concentrações de CO_2 dissolvidas nas águas do Rio Amazonas, a diluição da água do rio pelo oceano transforma a região de encontro do rio com o mar num ambiente favorável a biota local, pela diminuição da turbidez, que promove a fixação do nitrogênio (Subramaniam et al., 2008; Yeung et al., 2012), o aumento de organismos planctônicos e da produtividade primária, os quais consomem rapidamente o dióxido de carbono dissolvido na água e, juntamente com a desgaseificação provocada pelo aumento de salinidade, transformam essa região no principal sumidouro de CO_2^{atm} do Atlântico tropical (Ternon et al., 2000; Körtzinger, 2003; Cooley et al., 2007; Chen et al., 2012; Ibáñez et al., 2015).

O Rio Amazonas possui a maior vazão de água doce no oceano do planeta Terra, contribuindo com 20% do somatório de todas as vazões de todos os rios, maior, inclusive, que o somatório dos sete maiores rios que deságuam no oceano. A vazão média do Rio Amazonas é de aproximadamente $0,15 \text{ Sv}$ ($1 \text{ Sv} = 10^6 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), que corresponde em torno da metade de toda água doce que aporta no Atlântico tropical (Baumgartner and Reichel, 1975; Yoo and Carton, 1990; Carton, 1991), com variabilidade média de 50% entre o período máximo da vazão (Maio-Junho) e o, mínimo (Novembro-Dezembro) (Richey et al., 1989; Carton, 1991). A pluma do Rio Amazonas abrange uma área de aproximadamente $2 \times 10^6 \text{ km}^2$ na borda oeste do Atlântico tropical norte (referenciado a seguir por WTNA (*West Tropical North Atlantic*)) com espessura de 5 a 10 metros de profundidade durante o verão boreal e

marcada pelo baixo valor de salinidade (Demaster and Pope, 1996; Smith and Demaster, 1996; Ternon et al., 2000; Körtzinger, 2003; Cooley et al., 2007). Devido à abrangência das águas do Rio Amazonas, torna-se importante o monitoramento do volume de água que chega ao oceano e a sua composição, uma vez que o Continuum Rio Amazonas-Oceano (referenciado a seguir por AROC (*Amazon River Ocean-Continuum*)) é bastante dinâmico devido a atuação de diversas forçantes geofísicas, a exemplo: quantidade da vazão do Rio Amazonas; complexo sistema de correntes, formado principalmente pela Corrente Norte do Brasil (referenciado a seguir por NBC (*North Brazilian Current*) e pela Contracorrente Norte Equatorial (referenciado a seguir por NECC (*North Equatorial Counter Current*)); macromarés; instabilidade de direção e intensidade de ventos; etc.

Diferentes fatores contribuem para que a pluma do Rio Amazonas seja caracterizada como uma região subsaturada de CO_2 , entretanto, sua variabilidade sazonal ainda não é um consenso. Ternon et al. (2000) estimaram que a produtividade primária na pluma do Rio Amazonas foi responsável por 30% do consumo de CO_2 . Adicionalmente, Cooley et al. (2007) afirmaram que a produtividade primária líquida reduziu em mais de cem vezes o CO_2 na pluma do Rio Amazonas. Trabalhos que correlacionam quais os processos físicos e biológicos responsáveis pela variabilidade do CO_2 no AROC ajudarão no monitoramento espacial do balanço (oceano-atmosfera) de CO_2 no Atlântico tropical e, por consequência, na contribuição do fluxo de CO_2 (FCO_2) desse oceano em escala global.

A maioria dos dados de fugacidade de CO_2 na superfície do mar ($f\text{CO}_{2\text{sw}}$) disponíveis na região do Atlântico Tropical é resultante de medições diretas realizadas através de cruzeiros oceanográficos (Lefèvre et al., 2010, 2013, 2014; Ibáñez et al., 2015) e/ou relações empíricas geradas a partir de outros parâmetros do ciclo do carbono, tais como temperatura, salinidade, alcalinidade total (referenciado a seguir por TA (*Total Alkalinity*)) e carbono inorgânico dissolvido (referenciado a seguir por DIC (*Dissolved Inorganic Carbon*)) (Landschützer et al., 2014; Bonou et al., 2016). A $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ é diretamente influenciada por processos físicos e biogeoquímicos. A temperatura e salinidade da superfície do mar (referenciado a seguir por SST (*Sea Surface Temperature*) e referenciado a seguir por SSS (*Sea*

Surface Salinity), respectivamente) alteram a solubilidade do CO_2 no oceano e influenciam diretamente as concentrações de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$. Essas duas variáveis de estado (SST e SSS) são as mais utilizadas para estimar a $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ no oceano através das relações semi-empíricas. Takahashi et al. (1993), por exemplo, propuseram um coeficiente termodinâmico onde a variação de cada grau de temperatura corresponde a uma variação de aproximadamente 4% de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$. A salinidade por outro lado, não possui um coeficiente de equivalência semelhante ao proposto para a SST.

Com o intuito de incorporar os impactos biológicos na estimativa da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$, Moussa et al. (2016), por exemplo, propuseram um modelo para quantificar a $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ a partir de SST, SSS e clorofila-a utilizando o sensoriamento remoto (dados de satélite), os quais foram justificados pela ampla resolução espaço-temporal quando comparados aos dados *in situ* e pelo reconhecimento científico na qualidade dos dados de satélite, porém a validade do modelo se restringiu a uma pequena área do Atlântico Norte (8°N-61°W a 23°N-20°W), demonstrando a necessidade de mais dados *in situ* para validar o modelo para uma região maior. A escassez de medições simultâneas *in situ* de SST-SSS- $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ -Bio aparece como um fator limitante para a formulação de relações empíricas que considerem todos os processos físicos e biogeoquímicos que afetam o CO_2 .

Poucas são as séries de medições de alta frequência (por exemplo, diárias) de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ e/ou dos parâmetros chaves do sistema carbonato (TA, DIC, pH) realizadas ao longo de períodos mais extensos no Atlântico tropical. Com os poucos dados existentes, já foi possível de identificar eventos de mistura vertical de massa de água que modificam a dinâmica da superfície oceânica e, conseqüentemente, impactam na $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ (Mahadevan et al., 2011), assim como o impacto das ondas internas (*internal waves*) na $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ (Parard et al., 2014) e do ciclo diurno da pressão parcial do CO_2 na superfície do mar ($p\text{CO}_{2\text{sw}}$) que quando negligenciado no cálculo do FCO_2 resulta num erro de $0,2 \text{ mol C.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ (Leinweber et al., 2009).

Os cruzeiros oceanográficos, apesar de possibilitarem uma coleta de informações em uma grande área, possuem uma abrangência e continuidade temporal limitada, pois se restringem aos seus respectivos períodos de ocorrência e ao longo de trajetórias específicas. Os únicos dados de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$, com uma

periodicidade relativamente constante (mínimo de uma vez ao ano) e que cruzam a latitude 8°N são realizados por dois navios mercantes desde 2006: um a oeste de 48°W, o *MN Colibri*, que navega de Le Havre (França) a Kourou (Guiana Francesa), e o outro a leste de 32°W pelo navio *Monte Olivia* (substituído em 2010 pelo *Rio Blanco*), que navega de Le Havre a Santos (Brasil). Ambos os navios são equipados com *fCO₂sw_underway* - equipamento para medições da *fCO₂sw* realizadas ao longo da derrota do navio (Padin et al., 2010; Lefèvre et al., 2014; Ibáñez et al., 2015). Desde janeiro de 2008 a dezembro de 2016, apenas sete cruzeiros oceanográficos mediram *fCO₂sw* na região 0°-10°N; 35°-45°W (SOCAT v4), sendo dois pelos cruzeiros oceanográficos PIRATA-BR que, nos anos de 2009 e 2010, realizou medidas de *fCO₂sw_underway* ao longo do meridiano 38°W entre as latitudes 4°S-15°N (Lefèvre et al., 2014).

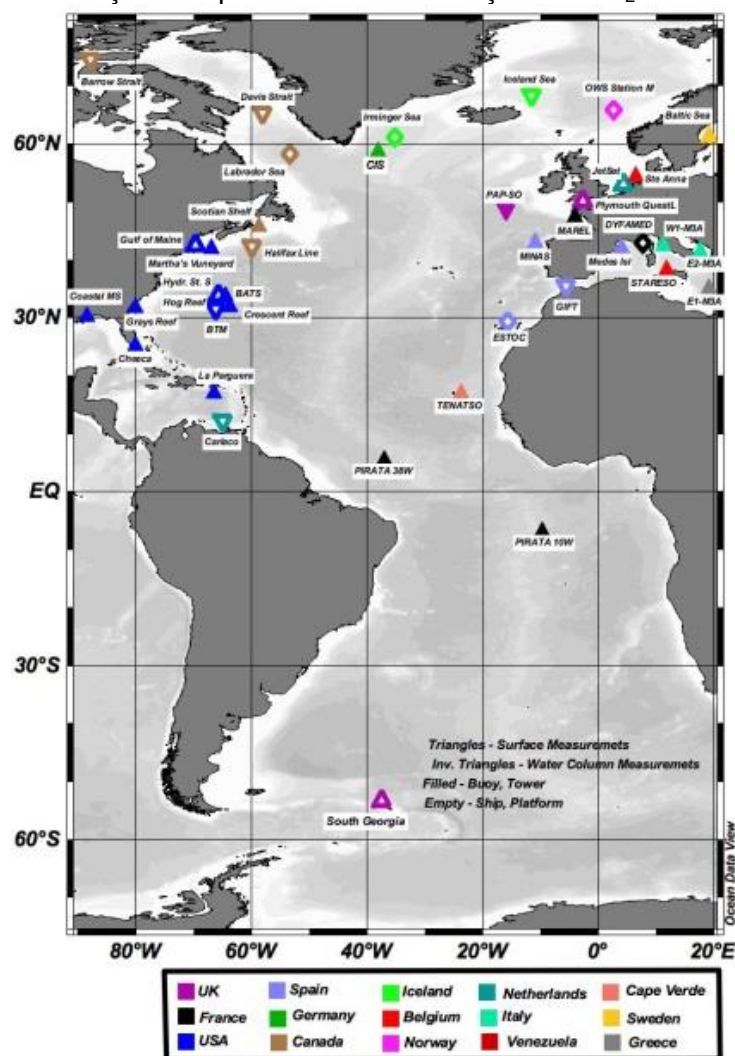
A falta de continuidade espacial e temporal de medições de *fCO₂sw* no WTNA dificulta a quantificação de suas variabilidades espacial, interanual, sazonal e nictemeral, tornando-se assim difícil a avaliação e o monitoramento dos efeitos das características meteoceanográficas da região sob as variabilidades do CO₂. A Figura 1.1 apresenta a rede de monitoramento de CO₂ em funcionamento no oceano Atlântico.

As únicas séries de dados de *fCO₂sw* relativamente longas e contínuas em regiões oceânicas no Atlântico tropical são obtidas a partir de sensores instalados nas boias ATLAS (*Autonomous Temperature Line Acquisition System*) do Projeto PIRATA (*Prediction and Research moored Array in the Tropical Atlantic*), localizadas a 6°S-10°W e 8°N-38°W. Nestas duas boias foram instalados sensores do tipo CARIOCA (*CARbon Interface Ocean Atmosphere*) nos anos 2006 e 2008, respectivamente.

A partir dos dados obtidos na boia PIRATA localizada a 6°S-10°W, Lefèvre et al. (2008) apresentaram a variabilidade sazonal da *fCO₂sw* no ano de 2006. Parard et al. (2010), usando dados de 2006 a 2010, evidenciaram o impacto do *upwelling* na *fCO₂sw*, correlacionando a sua variabilidade diurna com processos termodinâmicos e biológicos. Parard et al. (2014) investigaram ainda o potencial da ação de ondas internas (*internal waves*) nas atividades biológicas e nas medições de alta frequência da *fCO₂sw*. Mais recentemente, Lefèvre et al. (2016) avaliaram sete anos

(2006 a 2013) de medições contínuas da $f\text{CO}_2\text{sw}$ e observaram que o tempo ainda não foi suficiente para identificar uma tendência linear positiva ou negativa da $f\text{CO}_2\text{sw}$, sendo necessário mais dados contínuos para poder verificar se está ocorrendo aumento, diminuição ou estabilidade da $f\text{CO}_2\text{sw}$ na região da boia PIRATA 6°S-10°W.

Figura 1.1: Localização das plataformas de medição de CO_2 no oceano Atlântico.



Fonte: <http://cdiac.ornl.gov/oceans/Moorings/Atlantic.html> (acessado em 15/12/2016).

Apesar de os estudos já desenvolvidos na borda leste do Atlântico tropical, a partir da boia PIRATA 6°S-10°W, os dados de $f\text{CO}_2\text{sw}$ adquiridos pela boia PIRATA 8°N-38°W estão sendo apresentados aqui pela primeira vez. A escolha pela instalação do sensor CARIOCA na boia PIRATA 8°N-38°W se deu, sobretudo, à sua localização geográfica estratégica. Trata-se de uma região onde as diversas

forçantes meteoceanográficas exercem influência simultânea sobre as trocas de CO_2 na interface oceano-atmosfera, tais como a ação eólica, a presença da Zona de Convergência Intertropical (referenciado a seguir por ITCZ (*Intertropical Convergence Zone*)), a pluma do Rio Amazonas e a própria circulação oceânica.

1.2 Ciclo do Carbono

O desenvolvimento tecnológico iniciado na Era Industrial foi o ponto de partida para o rápido incremento de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera. A queima de combustíveis fósseis, como principal fonte de energia para as indústrias e o contínuo desmatamento das florestas ainda são os principais fatores que desequilibram o ciclo do carbono e contribuem para o aquecimento global (Le Quéré et al., 2015).

Há mais de 650.000 anos, desde o Pleistoceno, que as concentrações de dióxido de carbono atmosférico (CO_2^{atm}) oscilavam entre 180 e 300 ppm, principalmente em função dos ciclos glaciais e interglaciais, mas, tão somente no ano de 1950, foi registrado pela primeira vez a concentração de CO_2^{atm} acima dos 300 ppm (Figura 1.2), tornando-se um marco na história, pois desde esse ano que o CO_2^{atm} continua gradativamente a aumentar, sendo registrado valores acima de 400 ppm no ano de 2016 (*Scripps CO_2 program*, <http://scrippsco2.ucsd.edu/>).

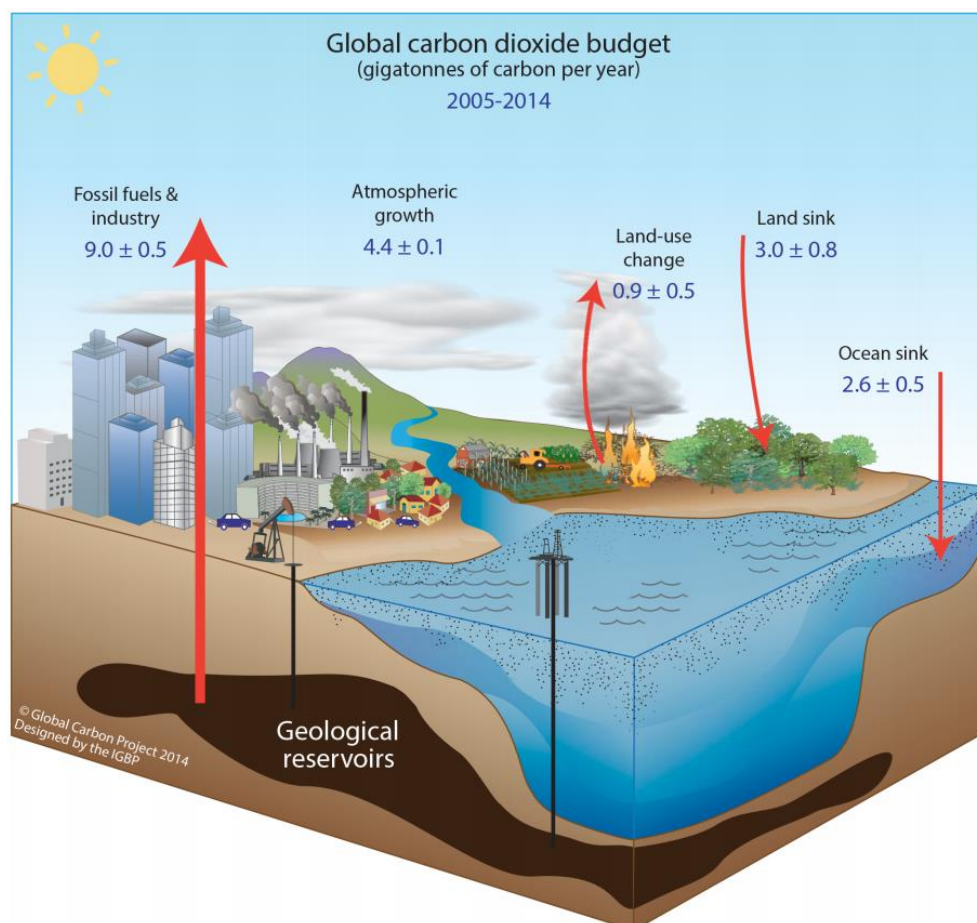
Na Figura 1.3 observa-se de forma sucinta do balanço global do carbono, onde é possível compreender como o CO_2 antropogênico (queima de combustíveis fósseis pelas indústrias mais o desmatamento florestal) está desbalanceando o ciclo natural do carbono. Uma emissão $9,9 \pm 0,5 \text{ GtC.yr}^{-1}$ provoca um acréscimo de $4,4 \text{ GtC.yr}^{-1}$ na atmosfera, além de $5,6 \text{ GtC.yr}^{-1}$ no ambiente terrestre e no oceano. Levando em consideração que as reservas geológicas de carbono são formadas a cada 15 anos, com uma média de $3,3 \text{ GtC}$ (IPCC, 2007), torna-se alarmante as consequências desse rápido incremento de CO_2 na atmosfera e no oceano (Le Quéré et al., 2015).

Figura 1.2: Medidas da concentração de CO_2^{atm} baseadas em amostras de gelo (*ice core*) e mais recentemente através de medidas diretas. Essas informações provam o aumento do CO_2 desde a revolução industrial.



Fonte: Vostok ice core data/J.R. Petit et al.; NOAA Mauna Loa CO_2 record (<http://www.ehso.com/>; acessado em 15/12/2016:).

Figura 1.3: Representação esquemática das atividades antrópicas (média global de 2005 a 2014) no ciclo do carbono. As setas vermelhas representam a direção da magnitude dos fluxos de CO_2 nos diferentes compartimentos. As unidades do fluxo são em GtC.yr^{-1} .



Fonte: Le Quéré et al. (2015).

Na atmosfera, o CO_2 é um gás inerte que não reage com outros gases, entretanto tem papel fundamental no efeito estufa bloqueando os raios infravermelhos e atuando no aquecimento global (Le Quéré et al., 2015). Diferente da atmosfera, no oceano, o CO_2 reage com a água formando o bicarbonato (HCO_3^-) e o carbonato (CO_3^{2-}). Junto com o dióxido de carbono aquoso ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$), essas são as três principais formas inorgânicas de CO_2 encontradas no oceano (DOE, 1994). A seguir serão apresentadas as reações que ocorrem quando o CO_2 é dissolvido na água do mar:



O ácido carbônico ($\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$) pela sua instabilidade, dificuldade de mensuração e por representar menos de 0,3% do ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$), acaba por ser desconsiderado da equação e representado hipoteticamente pelo $\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$, que é a soma do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ com o $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$. Assim, podemos reapresentar as equações 1, 2 e 3 da seguinte forma (DOE, 1994):



Infelizmente, para monitorar os efeitos do CO_2 nos oceanos, é difícil medir diretamente cada produto da reação do CO_2 com a água do mar. Entretanto, através de quatro parâmetros (apresentados a seguir) capazes de serem medidos e acrescidos de algumas informações adicionais pode-se quantificar todo o sistema de CO_2 na água do mar.

O primeiro parâmetro, Carbono Inorgânico Dissolvido (DIC), é definido como o somatório das formas inorgânicas de carbono ($\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ e $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) em um quilograma de água do mar. Em um oceano com pH de 8,2, cada forma inorgânica

corresponde a 0,5%, 89% e 10,5%, respectivamente (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). O DIC (mol.kg^{-1}) pode ser aferido diretamente pela acidificação de uma amostra de água do mar, onde todo o CO_2 gasoso extraído é medido. O DIC é representado pela equação (DOE, 1994):

$$\text{DIC} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (7)$$

O segundo parâmetro, Alcalinidade total (TA / mol.kg^{-1}). A TA (mol.kg^{-1}) numa amostra de água do mar é uma relação conservativa dos íons hidrogênios e pode ser sintetizada na equação (Dickson, 1981):

$$\text{TA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{H}^+]_{\text{F}} - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (8)$$

O terceiro é a pressão parcial do CO_2 na superfície do oceano ($p\text{CO}_{2\text{sw}}$), a qual é o produto da fração molar $[x(\text{CO}_2)]$ e da pressão total (p) durante o processo de equilíbrio. Entretanto é comum utilizar a fugacidade do CO_2 na superfície do oceano ($f\text{CO}_{2\text{sw}}$), uma vez que essa variável é a correção do $p\text{CO}_2$ de uma condição ideal para uma condição real (DOE, 1994). A $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ é menor em 1% quando comparada à $p\text{CO}_{2\text{sw}}$. As medidas de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$, quando realizadas diretamente via *underway*, são realizadas através do equilíbrio entre a fase gasosa com uma amostra da água do mar a uma pressão e temperatura conhecida e expressa pela equação (DOE, 1994):

$$f(\text{CO}_2)_{\text{sw}} = x(\text{CO}_2)p \exp\left(\int_0^p \frac{V(\text{CO}_2) - RT/p'}{RT} dp'\right) \quad (9)$$

O quarto parâmetro é o pH (potencial hidrogeniônico), o qual pode ser descrito pela equação:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]_{\text{F}} \left(1 + \frac{S_{\text{T}}}{K_{\text{S}}}\right) \quad (10)$$

onde, $[H^+]_F$ é a concentração livre dos íons hidrogênios na amostra de água do mar, S_T é a concentração total dos sulfatos ($[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$) e K_S é a constante de dissociação do HSO_4^- .

Nas análises do sistema carbonato, considera-se o equilíbrio termodinâmico (Lei de Henry) para descrever as reações que ocorrem no oceano. Dessa forma, pode-se representar as constantes estequiométricas da dissociação do ácido carbônico na água do mar por:

$$K_0 = [CO_2^*_{(aq)}] / fCO_{2SW} \quad (11)$$

$$K_1 = [H^+_{(aq)}] [HCO_3^-_{(aq)}] / [CO_2^*_{(aq)}] \quad (12)$$

$$K_2 = [H^+_{(aq)}] [CO_3^{2-}_{(aq)}] / [HCO_3^-_{(aq)}] \quad (13)$$

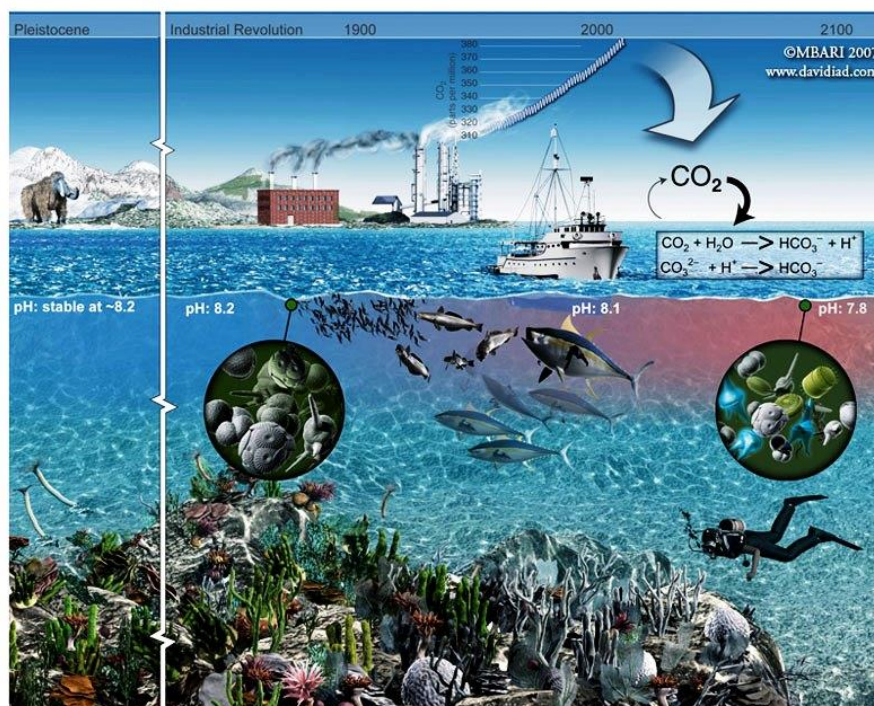
onde, K_0 , K_1 e K_2 são as constantes de equilíbrio, que são funções da temperatura, salinidade e pressão atmosférica (Dickson et al., 2007).

Analizando as equações da solubilidade do CO_2 no oceano e considerando que pelo equilíbrio termodinâmico as equações tendem a manter-se balanceadas, é possível concluir que o aumento de CO_2^{atm} acarreta o aumento de prótons livres (H^+) no oceano, que influencia diretamente no pH do oceano, provocando a acidificação oceânica. Em uma escala global, o pH oceânico reduziu 0,1 unidades desde o período pré-industrial e estima-se que até o ano de 2100, o pH diminua de 0,1 a 0,35 unidades (Denman et al., 2011).

O aumento da acidez oceânica causará uma mudança na região que compreende os primeiros 2000 metros da coluna d'água, o que alterará a composição química do oceano global, interferindo diretamente nos organismos que habitam nessa região (Denman et al., 2007). A Figura 1.4 apresenta a evolução temporal do aumento de CO_2^{atm} , no oceano e o impacto desse aumento no oceano. A consequência é a redução de organismos que possuem carbonato de cálcio ($CaCO_3$) em suas conchas e esqueletos, comprometendo seus habitats (Feely et al., 2002, 2004; Denman et al., 2007) e prejudicando, assim, toda uma vasta gama de organismos marinhos e de cadeias alimentares que deles dependem (Doney et al., 2009; Doney et al., 2009b; Fabry et al., 2008). Além do $CaCO_3$, os processos metabólicos de produção primária, que participam diretamente do ciclo global do

carbono e têm ampla influência na troca de CO_2 através da interface oceano-atmosfera, sofrerão redução ao longo do tempo devido à mudança do pH, a qual será provocada pelo aumento do CO_2 na água do mar (Le Quéré et al., 2015).

Figura 1.4: Representação dos efeitos da acidificação oceânica ao longo do tempo e seus impactos na cadeia biológica.



Fonte: MBARI 2007 (www.davidiad.com; acessado em 15/12/2016).

Os oceanos são classificados como sumidouros de CO_2^{atm} , recebendo um total de $2,6 \pm 0,5 \text{ GtC.yr}^{-1}$ (Le Quéré et al., 2015) e, apesar de interligados, os oceanos não absorvem CO_2^{atm} igualmente. O oceano Pacífico, que é o maior oceano do planeta, ocupando 49% da área total do globo, é responsável por absorver 18% do CO_2^{atm} (Goyet and Peltzer, 1994, 1997), enquanto que o oceano Atlântico, que possui menos da metade em área (24% da área total da Terra), absorve mais que o dobro (40%) do CO_2^{atm} (Takahashi et al., 1997, 2002, 2009) quando comparado ao Pacífico. O oceano Atlântico absorve mais CO_2 que o Pacífico devido à circulação termohalina (*Meridional overturning circulation* (MOC)) e à formação das Águas Profundas do Atlântico Norte (referenciado a seguir NADW (*North Atlantic Deep Water*)) (Woosley et al., 2016).

Apesar de os oceanos serem classificados como sumidouros, a região tropical dos oceanos é fonte de CO_2 para a atmosfera, onde o oceano Pacífico é o principal

emissor com um fluxo de CO_2 (FCO_2) de $+0,46 \text{ PgC.yr}^{-1}$ (Landschützer et al., 2014). O oceano Atlântico tropical aparece como o segundo maior emissor com $\text{FCO}_2 = +0,10 \text{ PgC.yr}^{-1}$ (Landschützer et al., 2014). A principal fonte de CO_2 no oceano Atlântico tropical está na região equatorial, como resultado das elevadas temperaturas de suas águas e da ressurgência equatorial. Essas águas ricas em CO_2 são geradas na borda leste do Atlântico, resultantes, sobretudo, da ação combinada da ressurgência costeira e equatorial (“Língua fria”). A Corrente Sul Equatorial (referenciado a seguir por SEC (*South Equatorial Current*)) é a responsável pelo transporte dessas águas ricas em CO_2 , provenientes da ressurgência no litoral do continente africano, para a América do Sul. Uma vez atingida a borda oeste do Atlântico, a Corrente Norte do Brasil (referenciado a seguir por NBC (*North Brazilian Current*)) transporta essas águas ao longo da costa brasileira na direção noroeste (Hormann et al., 2012).

1.3 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é analisar e quantificar a variabilidade espacial e temporal do fluxo de CO_2 (FCO_2) na interface oceano-atmosfera na borda oeste do oceano Atlântico tropical a partir dos dados do cruzeiro Camadas Finas III (pluma do Rio Amazonas) e da boia 8°N - 38°W do Projeto PIRATA (período de 2008 a 2011), respectivamente.

Objetivos Específicos

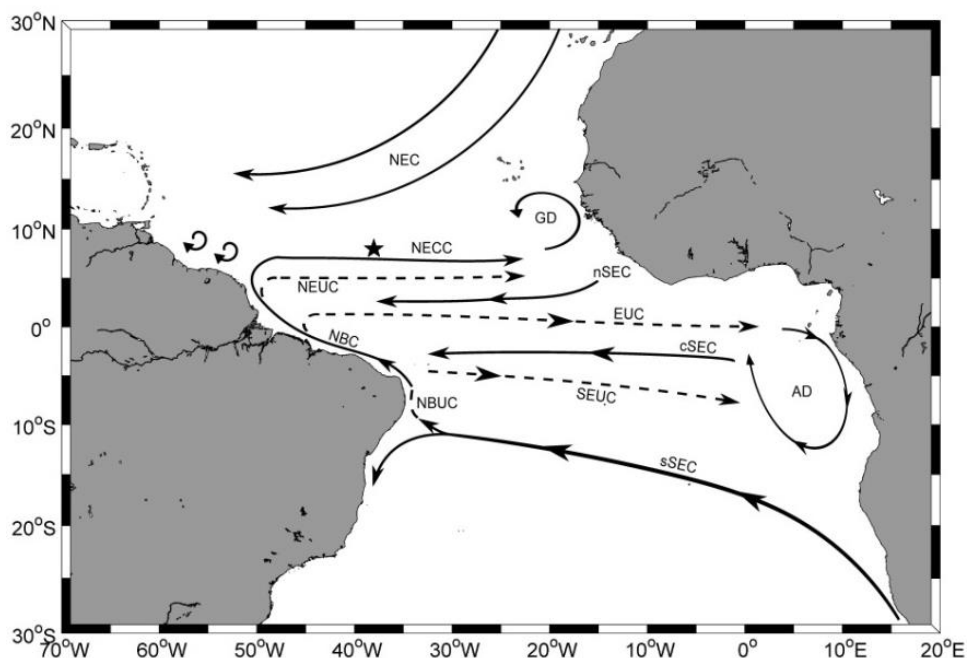
- Determinar e quantificar as principais forçantes/processos meteoceanográficos que influenciam a variabilidade espacial do FCO_2 ao longo da pluma do Rio Amazonas a partir dos dados do cruzeiro oceanográfico Camadas Finas III, Outubro 2012;
- Determinar e quantificar quais as principais forçantes/processos meteoceanográficos que influenciam a variabilidade temporal do FCO_2 na região da boia 8°N - 38°W do Projeto PIRATA, no período de 2008 a 2011.

CAPÍTULO 2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

A boia PIRATA 8°N-38°W está localizada na região da NECC, limitada pela Corrente Norte Equatorial (referenciado a seguir por NEC (*North Equatorial Current*) ao norte e pela nSEC ao sul, a qual transporta água com elevada concentração do CO₂, originada da ressurgência africana e carregada para oeste pela SEC (Stramma et al., 2003; Lumpkin and Garzoli, 2005; Hormann et al., 2012) (Figura 2.1).

Figura 2.1: Esquema das correntes de superfície e subsuperfície do oceano Atlântico tropical. Boia PIRATA 8°N-38°W representada pela estrela preta.



Fonte: O autor.

A NEC origina-se no nordeste do oceano Atlântico através da corrente das Ilhas Canárias e segue em direção oeste (Figura 2.1). Não apresenta variação sazonal, está localizada entre as latitudes 7°N e 20°N e representa o ramo sul do giro subtropical do Atlântico norte (Bourles et al., 1999; Urbano et al., 2008; Hormann et al., 2012).

A NBC é uma importante corrente de fronteira oeste, atuando diretamente na costa norte-nordeste do Brasil. De acordo com Johns et al. (1998), essa corrente se origina na bifurcação do ramo sul e central da SEC e junto com a Subcorrente Norte do Brasil (referenciado a seguir por NBUC) forma o chamado sistema de correntes NBC/NBUC. Essa corrente possui velocidade média de $0,5$ a 1 m.s^{-1} , próxima a linha do equador, durante todo o ano (Johns et al., 1998; Neto e Silva, 2014). Ao cruzar a linha do equador, uma parte da NBC sofre uma retroflexão para leste e transforma-se na Subcorrente Equatorial (referenciado a seguir por EUC (*Equatorial Undercurrent*)), enquanto que outra parte da NBC continua em direção noroeste e sofre uma nova retroflexão nas proximidades de 7°N - 50°W (Bourles et al., 1999), contribuindo com NECC e com Subcorrente Norte Equatorial (referenciado a seguir por NEUC (*North Equatorial Undercurrent*)). No WTNA, a variabilidade da circulação oceânica das correntes de superfície é dominada pela retroflexão da NBC, que ocorre entre o verão e outono boreal (Junho-Novembro) (Wilson et al., 2002). Diversos estudos se referem a NBC e aos vórtices originados pela retroflexão da NBC como os primeiros responsáveis pela troca de calor e transporte de massas d'água entre os hemisférios norte e sul do oceano Atlântico (Johns et al., 1998; Barnier et al., 2001; Wilson et al., 2002). Ffield (2005) afirmou que os vórtices da NBC transportam relativamente águas quentes ou frias da sua região de origem e modificam a temperatura da superfície do mar (SST) nas áreas de influência do vórtice, o qual segue em direção noroeste ou para leste atravessando o oceano Atlântico norte equatorial.

A NECC é uma corrente de superfície com direção predominante para leste (Stramma et al., 2005) e dividida em dois núcleos (Urbano et al., 2006, 2008; Brandt et al., 2011). A NECC está localizada geralmente entre as latitudes 3°N e 10°N (Richardson and McKee, 1984; Fonseca et al., 2004; Brandt et al., 2006; Hormann et al., 2012) apresentando-se, em média, na latitude $6 \pm 1,3^{\circ}\text{N}$ (Fonseca et al., 2004). Longitudinalmente, está se origina entre 50°W e 40°W atravessando o Atlântico até atingir a costa do continente Africano (Golfo da Guiné), onde se divide em uma porção para o norte, que retroflete, alimentando a NEC e outra ao sul alimentando a corrente da Guiné (Hormann et al., 2012).

Essas correntes de superfície são diretamente influenciadas pela ação do cisalhamento dos ventos, que determinam o ciclo sazonal de migração da ITCZ (Garzoli and Richardson, 1989; Bourles et al., 1999; Fonseca et al., 2004; Urbano et al., 2006). No fim do verão (Setembro) e início do outono (Outubro) boreal, a ITCZ atinge sua posição mais ao norte, nesse momento a NECC apresenta um transporte máximo de 26.5 Sv (Coles et al., 2013), podendo o núcleo norte atingir a latitude de 13°N (Urbano et al., 2006). É nessa época que a NEC, também, apresenta maior velocidade de transporte, no sentido oeste, podendo sofrer uma retroflexão e alimentar a porção norte da NECC (Zhang et al., 2003).

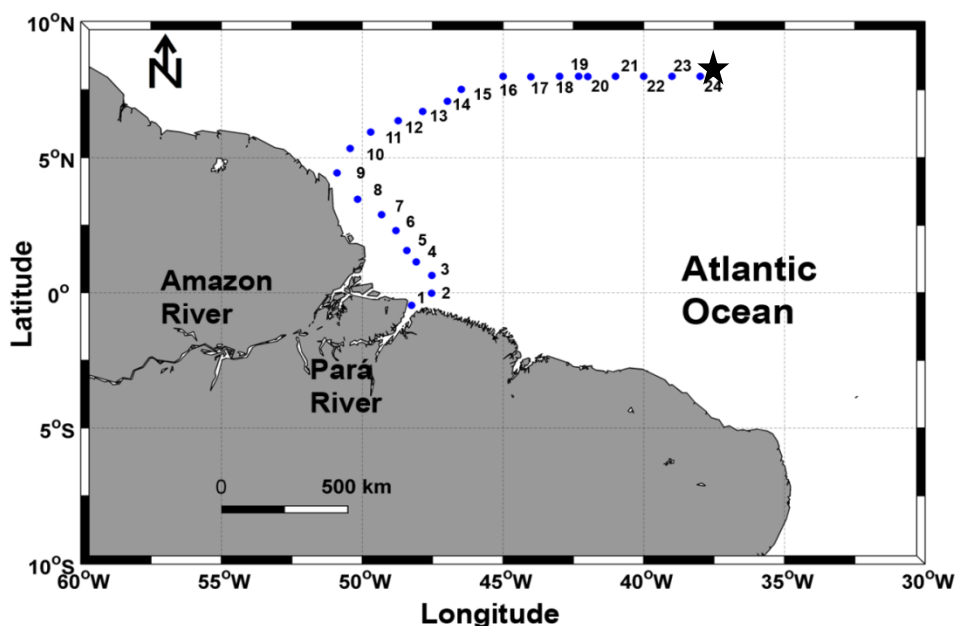
A contribuição dos volumes continentais do Rio Amazonas, em conjunto com o aumento das chuvas, ocasionado pela presença da ITCZ, são as principais fontes de água doce na borda oeste do oceano Atlântico Tropical Norte. A sobreposição espacial e temporal dessas fontes de água doce na WTNA, contribuem na diminuição da SSS e na virtual abrangência da pluma do Rio Amazonas (Coles et al., 2013; Grodsky et al., 2014; Ibáñez et al., 2015, 2016). Nessa região, a SSS além de influenciada pelas fontes de água doce possui forte correlação com a advecção horizontal oceânica (Grodsky et al., 2014).

As águas do Rio Amazonas que aportam no oceano Atlântico produzem uma pluma que excede 10^6 km^2 chegando a longitudes de 30°W (Coles et al., 2013) e até 25°W no final do outono boreal, período em que a NECC apresenta maior transporte (Lefèvre et al., 1998). Em contrapartida, na primavera boreal (Março-Junho), a ITCZ está localizada na posição mais ao sul e a NECC perde força para leste, apresentando um transporte mínimo de 1,4 Sv, podendo, inclusive, se deslocar para oeste devido ao transporte de Ekman (Urbano et al., 2006, 2008). Com esse cenário, a NEC passa a apresentar uma menor velocidade de transporte para oeste, contudo sua amplitude aumenta podendo ser encontrada ao sul de 10°N. Nessa época do ano, as águas do Rio Amazonas são transportadas para noroeste pela NBC, dentro da plataforma continental e próximas à costa norte da América do Sul (Lentz and Limeburner, 1995; Silva et al., 2005, 2009, 2010).

2.2 O cruzeiro oceanográfico Camadas Finas III

As amostragens realizadas para este estudo, foram coletadas durante o cruzeiro Camadas Finas III (referenciado a seguir por CF3) realizado no navio oceanográfico NHO. Cruzeiro do Sul – H38 (DHN, Marinha do Brasil), no período de 9 a 31 de outubro de 2012. A trajetória do navio abrangeu desde a baixa foz do Rio Amazonas, passando pela porção noroeste oceânica sob influência da NBC, a área de sua retroflexão, e seguindo a NECC para leste ao longo da latitude 8°N até a coordenada 8°N-38°W, onde se encontra fundeada a boia PIRATA (Figura 2.2).

Figura 2.2: Posição das 24 estações amostrais ao longo da trajetória do navio durante a campanha oceanográfica Camadas Finas III (CF3). Estrela preta representando a boia PIRATA 8°N-38°W.



Fonte: O autor.

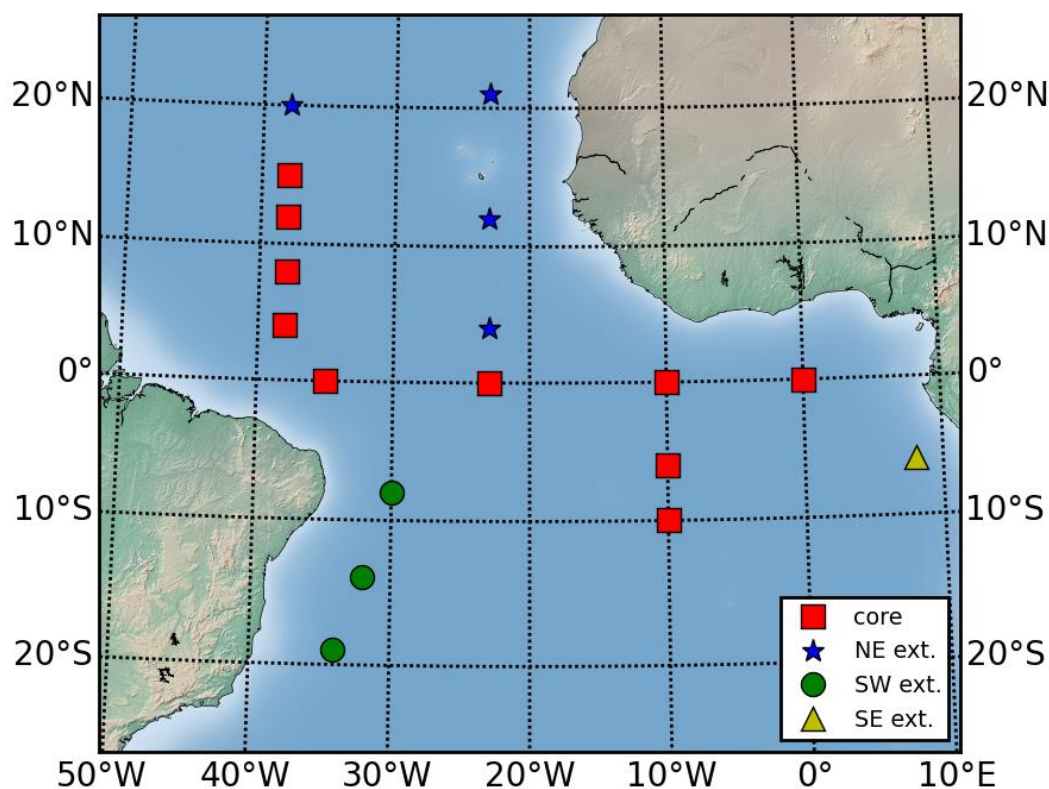
2.3 PIRATA (boia 08°N-38°W) e sensor CARIOCA

O Projeto PIRATA (*Prediction Research moored Array in the Tropical Atlantic*) é uma rede de cooperação internacional formada pelos EUA (NOAA), França (IRD, CNRS e IFREMER) e Brasil (INPE e DHN) e foi desenvolvido para compreender e monitorar as interações oceano-atmosfera do oceano Atlântico Tropical responsáveis por alterações climáticas regionais. Iniciado no ano de 1997, 10 (dez) boias do tipo ATLAS (*Autonomous Temperature Line Acquisition System*) foram fundeadas no Atlântico Tropical. Com o sucesso do projeto, a partir do ano de 2005,

mais oito boias foram fundeadas através da extensão nordeste (4), sudeste (1) e sudoeste (3) (Figura 2.3) (Bourlès et al., 2008).

O projeto PIRATA possui cinco boias localizadas ao longo do meridiano 38°W, dentre as quais quatro (15°N; 12°N; 8°N; 4°N) são de responsabilidade do Brasil. Essas (e mais outras 4 boias localizadas na borda oeste do Atlântico) são mantidas através de cruzeiros oceanográficos específicos realizados anualmente (cruzeiros PIRATA-BR).

Figura 2.3: Mapa do oceano Atlântico tropical representando a localização das boias PIRATA. Quadrados em vermelho são as boias iniciais; círculos verdes a extensão sudoeste; estrelas azuis a extensão nordeste e o triângulo amarelo a extensão sudeste.



Fonte: <http://pirata.ccst.inpe.br/> (acessado em 15/12/2016).

Assim como todas as boias da rede de observação PIRATA, a boia PIRATA 8°N-38°W possui sensores meteorológicos, aferidos em alta frequência, de direção e intensidade do vento (a 4 m de altura), temperatura do ar, umidade relativa, precipitação e radiação solar de onda curta. Abaixo da superfície, na linha de fundeio, sensores de temperatura, com medições a cada 10 minutos, são instalados

nas profundidades de 1, 20, 40, 80, 120, 180, 300 e 500 metros; sensores de salinidade realizam medições horárias nas profundidades de 1, 20, 40, 120 metros (Bourlès et al., 2008). As médias diárias de todos os dados são transmitidas em tempo real pelo sistema ARGOS (*Advanced Research and Global Observation Satellite*) e estão disponíveis para livre acesso no website <http://www.pmel.noaa.gov/pirata>.

➤ **Sensor CARIOCA**

O projeto europeu CARBOOCEAN proporcionou a instalação do sensor CARIOCA (*CARbon Interface Ocean Atmosphere*) em duas boias do projeto PIRATA. O primeiro sensor foi colocado em junho de 2006 na boia 6°S-10°W (Lefèvre et al., 2008; Parard et al., 2010), e o segundo em abril de 2008 na boia 8°N-38°W. Neste trabalho, apresentaremos os dados medidos pelo sensor CARIOCA da boia PIRATA 8°N-38°W, para os anos de 2008 a 2011.

O sensor CARIOCA é um sistema autônomo de medição (Bakker et al., 2001; Hood et al., 2001), o qual tem sido usado tanto em boias fixas, quanto em boias de deriva (Bates et al., 2000; Copin-Montégut et al., 2004) e pelos diversos testes de comparação com outros sistemas de medição de CO₂ mostrou-se bastante eficaz sendo reconhecido pela comunidade científica (Boutin et al., 2008).

O CARIOCA é composto de duas partes: sensor submerso e uma caixa eletrônica. No sensor submerso, é aferida a $f\text{CO}_2\text{sw}$ através do método colorimétrico com uma precisão relativa de $\pm 1 \mu\text{atm}$ e uma precisão absoluta de $\pm 3 \mu\text{atm}$ (Copin-Montégut et al., 2004). A captação de água está localizada a 1,5 metro de profundidade, onde a água é captada através de um tubo de cobre que previne a incrustação (*biofouling*). O sensor possui dois componentes principais, a célula de troca e o espectrofotômetro. A cada hora, durante 30 segundos, um litro de água do mar é enviado para célula de troca, na qual acontece o equilíbrio da água do mar com o Azul de timol (indicador de cor que reage a mudança de pH), através de uma membrana de silicone que é permeável ao CO₂ e evita o contato do indicador com a água do mar. Após o equilíbrio, a absorbância do indicador é medida pelo espectrofotômetro. Apesar de o cobre ser quimicamente reativo à água do mar,

sofrendo oxidação que altera o pH e consequentemente o $f\text{CO}_2\text{sw}$, o tempo de exposição da água a ser mensurada é pequeno e não causa interferência nas medidas de $f\text{CO}_2\text{sw}$. Uma solução saturada de 50% de cloreto de mercúrio é adicionada ao indicador Azul de timol numa proporção de 0,04% de volume total para evitar a formação de *biofouling* na membrana de silicone.

Os dados são enviados, em tempo real, pelo sistema ARGOS e armazenados no equipamento, a fim de evitar perda de dados por problemas de transmissão. Além do sensor submerso, o sistema CARIOCA conta com uma caixa eletrônica instalada na torre da boia (1 metro acima do mar), a qual controla o funcionamento do sensor, o armazenamento dos dados e a transmissão por antena ARGOS independente da boia PIRATA. A cada ano o sensor é substituído e calibrado em laboratório com um sistema infravermelho (LICOR).

Seguindo o cronograma anual de manutenção das boias do Projeto PIRATA sob responsabilidade brasileira (PIRATA-BR), o sensor CARIOCA, na boia 8°N-38°W, foi substituído em 30 de março de 2009, 02 de agosto de 2010 e 03 de setembro de 2011. Apesar de ter sido programado para funcionar durante um ano ininterrupto, foram verificadas algumas falhas no período 2008-2011 e por esta razão as séries temporais não foram contínuas.

2.4 Parâmetros de sistema carbonato (TA, DIC) e Fluxo de CO_2 ($f\text{CO}_2$)

➤ Cruzeiro Camadas Finas III (CF3)

Amostras de água foram coletadas no CF3 com intuito de mensurar o DIC e TA para então calcular a $f\text{CO}_2\text{sw}$. Em laboratório, o DIC e TA foram calculados através de uma titulação potenciométrica em célula fechada conforme a metodologia de Edmond (1970). Os pontos de equivalência foram calculados utilizando o protocolo publicado pelo *Department of Energy* (1994). Na calibração do equipamento, foi utilizado um material de referência certificado pelo Professor A. Dickson (*Scripps Institutions of Oceanography, San Diego, USA*). A precisão

estimada é de $\pm 3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$. A $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi calculado a partir do DIC, TA, SST e SSS utilizando o software CO2calc® (Robbins et al., 2010). As constantes de dissociação K1 e K2 utilizadas nos cálculos foram retiradas de Mehrbach et al. (1973) e refinadas por Dickson and Millero (1987). A constante de dissociação do sulfato foi retirada de Dickson (1990a, 1990b).

➤ **Boia PIRATA 8°N-38°W**

A TA foi calculada a partir dos dados de SSS utilizando a relação empírica de TA-SSS (Equação 13) proposta por Lefèvre et al. (2010) para a região 5°S-12°N, 65°-30°W ($r^2 = 0,99$) e considerando valores de salinidade superiores a 31. Na boia PIRATA 8°N-38°W não existiu salinidade abaixo de 31 nos anos de 2008 a 2011. O erro para a estimativa de TA foi de $\pm 11,6 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$. A equação proposta por Lefèvre et al. (2010) foi revalidada por (Bonou et al., 2016) utilizando diversos dados amostrais para a borda oeste do Atlântico tropical, sendo da forma:

$$\text{TA} = 58,1 * \text{SSS} + 265 \quad (14)$$

O DIC foi calculado a partir dos dados de $f\text{CO}_2\text{sw}$, TA, SST e SSS usando a constante de dissociação de Mehrbach et al. (1973) refinadas por Dickson e Millero (1987). Um erro de $1 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$ na TA produz um erro de $0,8 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$ no DIC, quando o DIC é calculado a partir do $f\text{CO}_2\text{sw}$ e TA (Millero, 2007). Como o erro de TA-SSS é de $\pm 11,6 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$, temos um erro estimado do DIC de $9,3 \mu\text{mol.Kg}^{-1}$.

➤ **Fluxo de CO₂ (FCO₂)**

Tanto para o CF3 quanto para a boia PIRATA 8°N-38°W, o fluxo de CO₂ (FCO₂ / mmol.m⁻².d⁻¹) na interface oceano-atmosfera foi calculado através da equação:

$$\text{FCO}_2 = \text{Kex} * \text{Kh} * (f\text{CO}_2\text{sw} - f\text{CO}_2\text{atm}) \quad (15)$$

onde, K_{ex} ($m \cdot d^{-1}$) é a velocidade de transferência do gás; K_h é a solubilidade do CO_2 ($mol \cdot kg^{-1} \cdot atm^{-1}$) calculado conforme Weiss (1974); fCO_{2sw} é o fCO_2 na superfície do oceano (aferido pelo sensor CARIOCA e calculado no CF3) e fCO_{2atm} é a fugacidade do CO_2 na atmosfera.

K_{ex} foi calculado pela fórmula de (Sweeney et al., 2007):

$$K_{ex} = 0,27 * U_{10}^2 \left(Sc / 660 \right)^{-0,5} \quad (16)$$

onde Sc é o número de Schmidt e U_{10} é a velocidade do vento ($m \cdot s^{-1}$) a 10 metros do nível do mar. Para o CF3, o U_{10} foi obtido da base *Advanced Scatterometer* (ASCAT) com observações a 10m (<ftp://ftp.ifremer.fr/ifremer/cersat/products/gridded/MWF/L3/ASCAT/>, $1/4^\circ$ resolução). Na boia PIRATA $8^\circ N$ - $38^\circ W$, a velocidade do vento aferida a quatro metros pelo sensor da boia foi convertida para 10 metros através do método de (Hood et al., 2001).

A fCO_{2atm} foi obtida através da seguinte equação:

$$fCO_{2atm} = xCO_2^{atm} * (P_{atm} - p_{H_2O}) * C_f \quad (17)$$

onde P_{atm} é a pressão atmosférica obtida através do *National Centers for Environmental Prediction* (NCEP) / *National Center for Atmospheric Research Reanalysis* (NCAR), com resolução de $2,5^\circ$ e interpolada linearmente para $0,25^\circ$; xCO_2^{atm} é a fração molar do CO_2 atmosférico obtido da estação de *Ragged Point*, Barbados, $13^\circ N$ - $59^\circ W$ (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/iadv/>) da *NOAA/Earth System Research Laboratory* (ESRL) *Global Monitoring Division*. Local mais próximo do CF3 e da boia PIRATA $8^\circ N$ - $38^\circ W$ com medição de CO_2 atmosférico. p_{H_2O} é a pressão do vapor de água a 100% de humidade obtida de Weiss and Price (1980) e C_f o coeficiente de fugacidade calculado a partir de Weiss (1974).

Um valor positivo de FCO_2 indica fluxo líquido da água para a atmosfera, enquanto que um valor negativo representa absorção de CO_2 atmosférico pelo oceano.

2.5 Bombeamento de Ekman, bases de dados complementares e estatística

Com o objetivo de complementar as análises temporal e espacial dos dados do FCO₂ no WTNA, utilizou o Bombeamento de Ekman para verificar a presença de transporte vertical de massas de água na região da boia PIRATA 8°N-38°W e dados de satélite para caracterizar a região navegada pelo cruzeiro CF3.

➤ Bombeamento de Ekman (We)

O bombeamento de Ekman (We), em m.s⁻¹, foi calculado a partir de Pickett and Paduan (2003),

$$w_e = \left(\frac{(\partial \tau_y / \rho f)}{\partial x} - \frac{(\partial \tau_x / \rho f)}{\partial y} \right) = \text{Curl}(\tau / \rho f) \quad (18)$$

onde ρ_w é a densidade da água do mar, τ é o cisalhamento do vento, onde τ_x e τ_y são a componente do estresse zonal e meridional do vento respectivamente, e f é o parâmetro de Coriolis. O We foi calculado a partir das médias mensais de vento, com resolução espacial de 1/4°, disponibilizados pela base ECMWF (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* - <http://www.ecmwf.int>).

➤ Base de dados complementares

Com o objetivo de complementar as análises dos dados coletados durante a campanha CF3, foram ainda utilizadas outras bases de dados para a caracterização das correntes oceânicas, Clorofila-a, SST, SSS, chuva e vazão do Rio Amazonas para o mês de outubro de 2012. A intensidade e direção das correntes foram obtidas do *Geostrophic and Ekman Current Observatory* (GEKCO) e baixadas pelo *Center for Topographic studies of the Ocean and Hydrosphere* (CTOH) (<http://ctoh.legos.obs-mip.fr/products/global-surface-currents>, 1/4° resolution). A concentração da Clorofila-a, do SeaWiFS (<https://podaac.jpl.nasa.gov/dataset/>

SeaWiFS_L3_CHLA_Monthly_9km_) com $1/12^\circ$ de resolução. A SST, do *Objectively Analyzed air-sea Fluxes* (OAflux) (<http://oaflux.whoi.edu/>, com 1° de resolução). A vazão mensal do Rio Amazonas ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), da Agência Nacional de Águas (ANA) (<http://www2.ana.gov.br/Paginas/EN/default.aspx>). A precipitação mensal (mm.h^{-1}), do *Tropical Rainfall Measuring Mission* (TRMM) (<http://precip.gsfc.nasa.gov/>, com $1/4^\circ$ de resolução). A SSS, do *Soil Moisture and Ocean Salinity* (SMOS) acessado através do *Ocean Salinity Expertise Center* (CECOS) a partir do *Centre National d'Etudes Spatiales - Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer* (IFREMER), *Centre Aval de Traitement des Données* (CATDS), França.

➤ Estatística

A fim de analisar as diferenças entre as estações costeiras e oceânicas e entre as coletas diurnas e noturnas no CF3, utilizou-se o teste de Mann-Whitney ou o teste T Student a depender da normalidade e homocedasticidade da amostra. Para analisar as possíveis relações entre as forçantes e variáveis, utilizaram-se os testes de Kruskal-Wallis ANOVA, regressão linear e correlação de Pearson's.

Os dados de SST e SSS da boia PIRATA 8°N - 38°W dos anos de 2008 a 2011, que influenciam na variabilidade da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ na água do mar, foram analisados quanto à distribuição normal pelo teste de Shapiro-Wilks. As populações dos quatro anos foram comparadas pelo teste de Kruskal-Wallis, de modo a verificar se estas eram significativamente diferentes ou não. Pelo teste de Mann-Whitney a temperatura e a salinidade foram analisadas separadamente e aos pares (comparação ano a ano), para verificar se pertenciam a um mesmo grupo. Análises de regressão linear e correlação de Pearson's foram utilizadas para verificar quais variáveis foram responsáveis pelas alterações da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ em escala diurna, sazonal e anual.

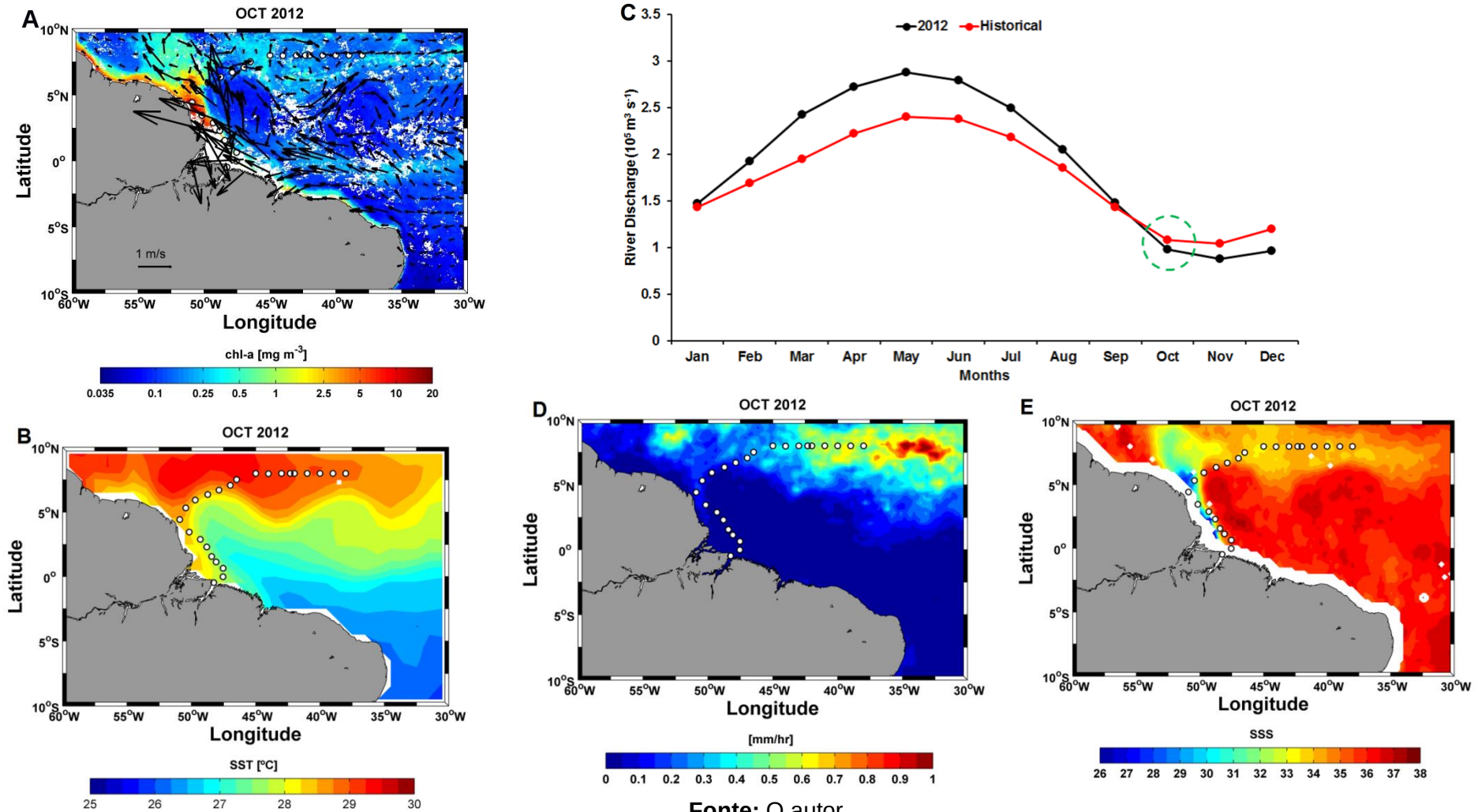
CAPÍTULO 3 VARIABILIDADE ESPACIAL AO LONGO DO CONTINUUM RIO AMAZONAS-OCEANO (OUTUBRO 2012)

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a campanha oceanográfica Camadas Finas III (CF3). O objetivo aqui é investigar as principais forçantes/processos meteoceanográficos que influenciam a variabilidade espacial do FCO₂ ao longo da pluma do Rio Amazonas.

3.1 Caracterização da área de estudo

Uma primeira caracterização da área oceânica sobre influência da pluma do Rio Amazonas durante a campanha CF3 é apresentada através das Figuras 3.1a-e. Nestas Figuras, a trajetória do navio e as respectivas estações de amostragem/perfilagem são representadas pelos círculos brancos. Na Figura 3.1a, os vetores de intensidade e direção das correntes oceânicas foram sobrepostos a distribuição da concentração da Clorofila-a para o mês de outubro de 2012. Na Figura 3.1b está a distribuição da SST para o mesmo período. Na Figura 3.1c, a vazão do Rio Amazonas está representada mensalmente para o ano de 2012 (preto) e com a climatologia (vermelho) para o período de 1982 a 2012. Não aparece diferença significativa na vazão do Rio Amazonas (t -test; $p = 0,49$; $\alpha = 0,05$) quando comparado o mês de outubro de 2012 com a climatologia. A precipitação mensal e a distribuição da SSS estão representadas, respectivamente, nas Figuras 3.1d-e.

Figura 3.1: A – Intensidade e direção das correntes de superfície (m.s^{-1}) (Gekco) sobreposta a concentração da Clorofila-a (mg.m^{-3}) (SeaWiFS) para outubro de 2012; B - SST para o mesmo período obtido do *Objectively Analyzed air-sea Fluxes* (OAflux); C – Vazão mensal do Rio Amazonas ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) no ano de 2012 (preto) e climatologia entre os anos de 1982 e 2012 (preto); D – Precipitação mensal (mm.h^{-1}); E - SSS para outubro de 2012 obtido do *Soil Moisture and Ocean Salinity* (SMOS).



Fonte: O autor.

3.2 Resultados e discussões

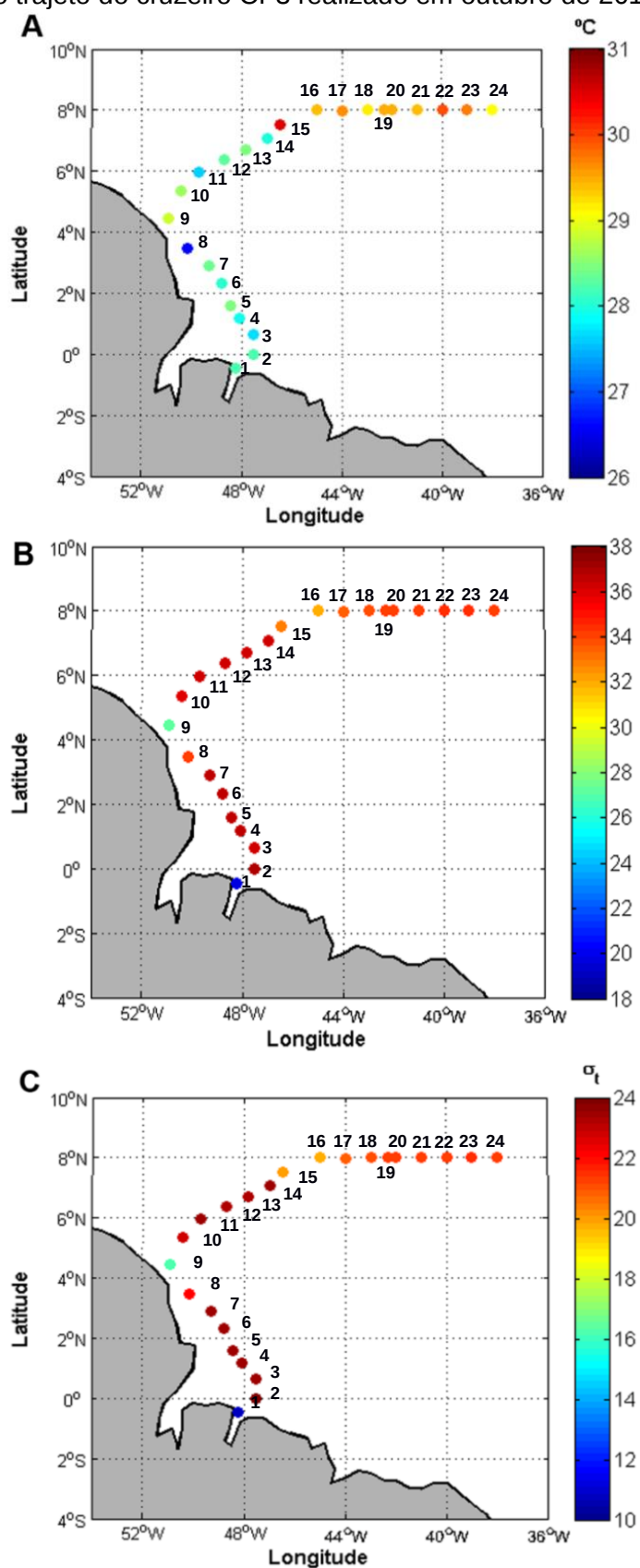
A SST média foi de $28,7 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ ao longo da trajetória do navio e abrangendo uma região entre as longitudes $50,9^{\circ}\text{W}$ e 38°W (Figura 3.2a). Variações da SST foram observados durante o cruzeiro com amplitude de $3,9^{\circ}\text{C}$ e tendência linear positiva de $0,087^{\circ}\text{C}$ ($y = 0,087 \cdot \text{SST} + 27,62$) na região do trajeto do navio. Não foram encontradas diferenças significativas entre as estações diurnas e noturnas (t -test; $p = 0,65$; $\alpha = 0,05$). A alta amplitude da SST foi causada por duas estações que apresentaram valores extremos (estação 8 = $26,59^{\circ}\text{C}$ e estação 15 = $30,48^{\circ}\text{C}$) (Figura 3.2a). A exclusão destas duas estações na análise não altera significativamente a média (média sem as estações extremas: $28,7 \pm 0,7^{\circ}\text{C}$). O coeficiente de variação (CV) da SST foi de 0,03%.

A SSS apresentou valores tipicamente estuarinos durante a maior parte do trajeto do cruzeiro ($> 50\%$ das amostras) resultando numa média de $34,1 \pm 3,7$ unidades (Figura 3.2b). Assim como na SST, a comparação entre as estações diurnas e noturnas demonstrou que não existe diferença significativa para SSS (t -test; $p = 0,24$; $\alpha = 0,05$), entretanto a SSS obteve um alto CV (0,11%) quando comparado com SST.

A densidade (σ -t) média foi de $21,5 \pm 2,8$ com baixos valores ao longo de todo trajeto (Figura 3.2c); por exemplo, utilizando a SST média ($28,7^{\circ}\text{C}$) com SSS a 35, obteve um σ -t de 22,16 enquanto, que o valor máximo de SST ($30,5^{\circ}\text{C}$) com a mesma SSS (35) obteve um σ -t de 21,56. Esses valores aqui registrados, demonstram uma característica de águas estuarinas tanto no início quanto no final da trajetória do cruzeiro. O menor valor de σ -t foi de 10,86 referente a primeira estação, a qual está localizada próximo à costa ($0,46^{\circ}\text{S}$ - $48,20^{\circ}\text{W}$) (Figura 3.2c).

A concentração de TA variou entre 1450 e $2394 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, apresentando os menores valores nas estações 1 e 9 (Figura 3.3a). O valor médio de TA foi de $2248 \pm 212 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, com CV de 0,1%. A TA comportou-se de maneira conservativa respondendo diretamente as variações de SSS desde a primeira estação (SSS = 19,7) até os valores tipicamente oceânicos de SSS (36,6) encontrados nas últimas estações. Uma regressão linear foi determinada entre TA e SSS ($\text{TA} = 56,5 \cdot \text{SSS} + 322,5$) com um $r^2 = 0,99$ e um erro padrão da estimativa (EPE) de $14,7 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

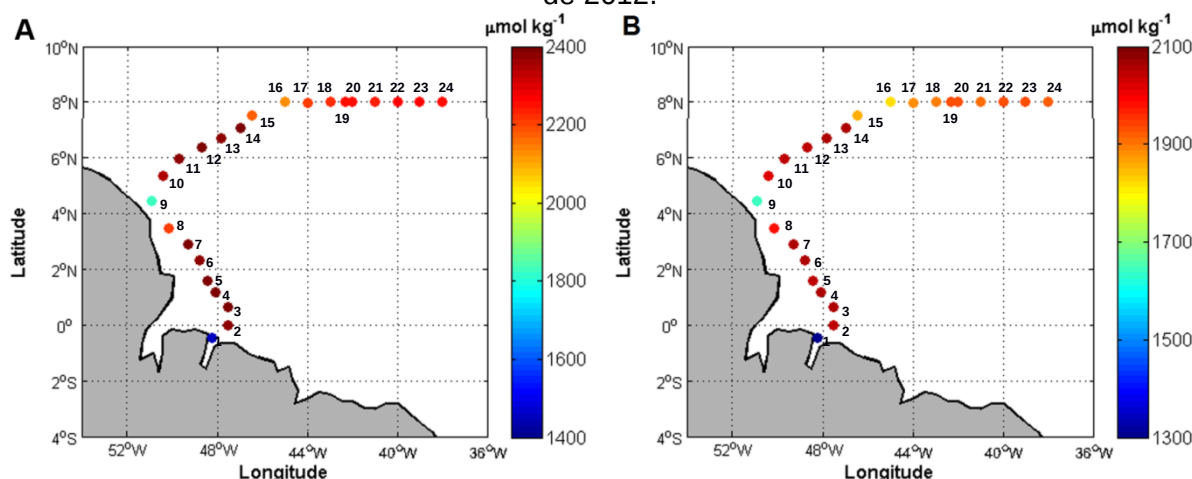
Figura 3.2: Distribuição de: A – SST; B – SSS; e C – σ_t nas estações amostradas ao longo do trajeto do cruzeiro CF3 realizado em outubro de 2012.



Fonte: O autor.

Similar a TA, as concentrações de DIC apresentaram a mesma distribuição espacial (Figura 3.3b) variando de 1303 a 2062 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$. O valor médio foi de 1935 ± 169 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, com CV de 0,09%. Uma forte correlação ($r^2 = 0,98$) também foi encontrada entre DIC e SSS ($\text{DIC} = 44,7 \cdot \text{SSS} + 409,4$) com EPE de 20,8 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$.

Figura 3.3: Distribuição de: A – Alcalinidade total (TA); e B – Carbono inorgânico dissolvido (DIC), nas estações amostradas ao longo do trajeto do cruzeiro CF3 realizado em outubro de 2012.

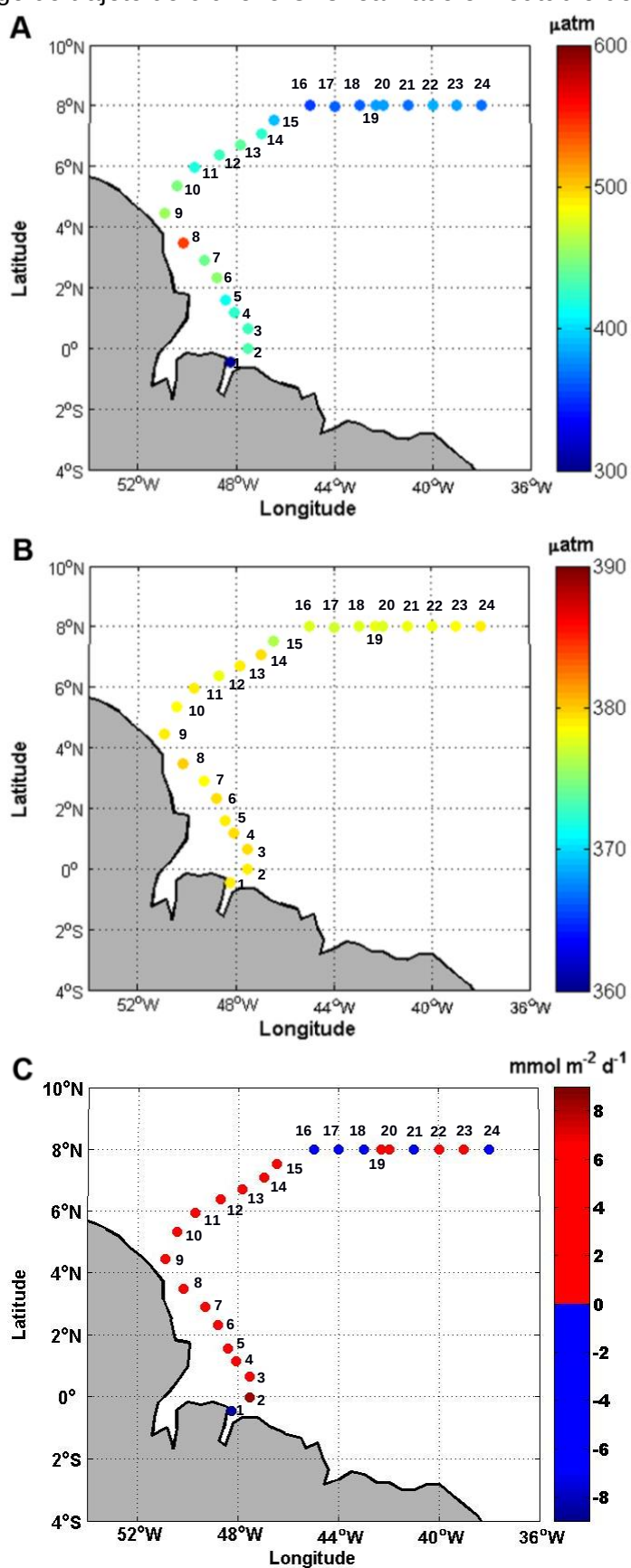


Fonte: O autor.

A $f\text{CO}_2\text{sw}$, calculada a partir do DIC e TA, variou de 304,1 a 543,3 μatm com valor médio de $407,8 \pm 47,8$ μatm no trajeto do cruzeiro (Figura 3.4a). Para o mês de outubro de 2012 o valor médio do $f\text{CO}_2\text{atm}$ foi de $378,5 \pm 0,8$ μatm (Figura 3.4b). Os menores valores de $f\text{CO}_2\text{sw}$ foram encontrados na estação 1 e no final do trajeto quando a SSS esteve abaixo de 35 (Figura 3.4a). A $f\text{CO}_2\text{sw}$ não apresentou uma forte correlação com SSS ($r^2 = 0,2$), inclusive apenas com as estações que tiveram SSS menor que 35. Foram identificadas três estações (1, 8 e 9) com valores fora da curva e ao refazer a correlação excluindo essas estações obteve-se uma melhora na correlação ($r^2 = 0,8$) quando comparada a com todas as estações.

O FCO_2 apresentou um valor médio positivo de $1,6 \pm 3,4$ $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, entretanto oscilou entre -8,6 e +8,4 $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, com CV de 2,1% (Figura 3.4c). A variabilidade do FCO_2 registrada para este período demonstrou que 75% das amostras foram fontes de CO_2 para atmosfera, enquanto que 25% atuaram como sumidouros. A maioria dos valores positivos de FCO_2 foram encontrados onde a SST variou entre 27,6 e 28,6°C.

Figura 3.4: Distribuição de: A - $f\text{CO}_2\text{sw}$; B - $f\text{CO}_2\text{atm}$; e C – FCO_2 nas estações amostradas ao longo do trajeto do cruzeiro CF3 realizado em outubro de 2012.



Os resultados hidrográficos caracterizaram diferentes tipos de regiões ao longo do trajeto do cruzeiro CF3. No início do trajeto, a região possuía características estuarinas e oceânicas devido a mistura de águas provenientes de diferentes origens (Rio Amazonas e oceano). Durante o percurso do cruzeiro, houve mudanças gradativas entre as características de águas estuarinas e oceânicas, entretanto alguns setores apresentaram mudanças bruscas.

As estações amostrais, que se estenderam da foz do Rio Amazonas (Estação 01) até 8°N-38°W (Estação 24), estiveram em grande parte sob influência de um complexo sistema de correntes oceânicas, onde as principais dessas foram a NBC e a NECC. A NECC é a principal componente zonal da borda oeste do Atlântico tropical atuando de forma enérgica na modulação do fluxo de calor latente no Atlântico tropical (Urbano et al., 2008; Lefèvre et al., 2014). A maior intensidade de transporte da NECC ocorre no verão (junho, julho e agosto) e no outono boreal (setembro, outubro e novembro), coincidindo com a retroflexão da NBC.

A retroflexão da NBC (Wilson et al., 2002) resulta em vórtices que puderam ser identificados na Figura 3.1a, onde o centro do vórtice esteve localizado em 5°N-45°W, com sentido anti-horário da direção dos vetores das correntes. A retroflexão da NBC é de fraca intensidade na primavera (março, abril e maio), sendo o oposto no outono boreal (setembro, outubro e novembro) (Urbano et al., 2008; Lefèvre et al., 2014). A retroflexão da NBC foi observada durante o CF3 que ocorreu no outono boreal (outubro de 2012) (Figura 3.1a). As águas do Rio Amazonas, que chegaram ao oceano durante esse período, foram em parte transportadas para leste através da retroflexão da NBC (Lefèvre et al. 2014), enquanto que uma porção continua em direção ao mar do Caribe pela NBC.

Durante esse período, a SST apresentou uma grande amplitude, porém seus valores extremos não influenciaram o valor médio de 28,7°C. Águas com SST maior que 28°C, originadas do Rio Amazonas e do Rio Pará, foram observadas na plataforma continental, na foz desses rios e na região oceânica (Figura 3.1b). Os valores de SST registrados aqui estão de acordo com o Oaflux (2016) que apresentou um valor médio de $28,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$ para a região 0°-9°N; 36°-52°W entre os anos de 1958 e 2011, assim como outros autores, a exemplo de Lefèvre et al. (2014) e Urbano et al. (2008).

A SSS apresentou grande dispersão dos dados, onde a discrepância máxima da SSS foi maior que oito unidades, enquanto que a SST foi menor que 2°C. Essa discrepância foi causada pelos baixos valores de SSS registrados. 54% das amostras de SSS obtiveram valores menores que 35 (Figura 3.2b). De acordo com Ibánhez et al. (2016), existe uma forte correlação entre a chuva e a SSS na região da pluma do Rio Amazonas que afeta 16% da área de abrangência da pluma.

A cobertura espacial da pluma do Rio Amazonas é bastante variável. Baixos valores de SSS foram encontrados em 8°N-38°W demonstrando a influência da circulação oceânica na dispersão da pluma do Rio Amazonas na WTNA (Figuras 3.1b e 3.2b). A precipitação total na região do CF3 em outubro de 2012 apresentou valor próximo de 0,5 mm.h⁻¹ (Figura 3.1d). As amostragens com valores de SSS menores que 35 na campanha CF3 demonstraram que a maior influência foi das águas do Rio Amazonas, transportadas pela retroflexão da NBC e para leste pela NECC, ao invés da precipitação provocada pela presença da ITCZ.

A SSS apresentou uma forte correlação com os parâmetros do sistema do carbono (HCO_3^- , DIC, TA, CO_3^{2-} , FCO_2 e $f\text{CO}_{2\text{sw}}$). Correlações positivas de SSS- HCO_3^- e SSS- CO_3^{2-} ($r = 0,97$ e $r = 0,88$, respectivamente) foram observadas e com relação direta sobre as concentrações de TA e DIC. O bicarbonato (HCO_3^-) e o carbonato (CO_3^{2-}) correspondem a 89% e 10,5% do DIC, respectivamente, enquanto que os outros 0,5% são do $\text{CO}_{2\text{aq}}$, o qual não apresentou correlação com SSS. De acordo com Richey et al. (1990) e Cooley and Yager (2006) a concentração do DIC nas águas do Rio Amazonas é de 82% HCO_3^- e 18% de $\text{CO}_{2\text{aq}}$.

No Atlântico tropical é possível identificar correlações TA-SSS e DIC-SSS (Koffi et al., 2010; Lefèvre et al., 2010; Bonou et al., 2016). A correlação aqui encontrada de TA-SSS condiz com a apresentada por Lefèvre et al. (2010) e revalidada por Bonou et al. (2016). DIC e SSS também apresentaram uma forte correlação ($r^2 = 0,98$) a partir dos dados da campanha CF3.

De acordo com Key et al. (2004), a distribuição de DIC na superfície é afetada por processos físicos, entretanto, o DIC possui um padrão de distribuição mais semelhante aos nutrientes (e.g. nitrato) que ao da SSS. É importante ressaltar que o DIC sofre mais influência das atividades biológicas que a TA. Ambas as correlações (TA-SSS e DIC-SSS) foram bastante robustas e condizem com as regressões e observações de cruzeiros anteriores. As regressões de TA-SSS e DIC-SSS foram

realizadas para valores de SSS superiores a 19. Ternon et al. (2000), utilizando dados dos cruzeiros Sabord e Etambot 1 e 2, obtiveram relações lineares com declividade de retas dadas por 58,85 e 49,48 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ para TA-SSS e DIC-SSS, respectivamente. Esses valores são similares aos determinados no presente trabalho (56,5 e 44,7 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectivamente).

Os menores valores registrados para SSS e $f\text{CO}_2\text{sw}$ no CF3 foram relacionados às águas do Rio Amazonas. Os valores máximos e mínimos de $f\text{CO}_2\text{sw}$ foram encontrados com SSS menor que 35 sob influência da pluma do Rio Amazonas (Lefèvre et al., 2010; Ibánhez et al., 2015).

Apesar dessa correlação, Ibánhez et al. (2015) identificaram que águas com SSS menor que 35 e transportadas pela NBC ao sul da latitude 8°N, apresentaram discrepâncias de linearidade entre SSS e $f\text{CO}_2\text{sw}$, considerando-se os dados aferidos em cada trajetória dos navios realizadas nessa região. Ainda de acordo com esses autores, o elevado número de vórtices superficiais presentes na região da retroflexão da NBC, que transportam águas dessa região (Ffield, 2005), podem ser responsáveis pela alta variabilidade da $f\text{CO}_2\text{sw}$ identificada abaixo da latitude 8°N.

No caso do FCO_2 , uma correlação positiva com SSS ($r = 0,7$) foi identificada para a trajetória do navio na campanha CF3. A elevada amplitude do FCO_2 (17 $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) ocorreu devido à diferença entre o valor mínimo e máximo registrados nas estações 1 e 2, respectivamente, localizadas na foz do Rio Amazonas. Entretanto, a magnitude do FCO_2 esteve diretamente relacionada com a intensidade do vento, onde a maior magnitude do FCO_2 ocorreu entre as intensidades de 7,3 e 9,0 m.s^{-1} . Os maiores valores positivos de FCO_2 foram registrados com SST variando de 27,6 a 28,6.

Durante a segunda metade do ano, época que abrange o CF3, Ibánhez et al. (2015) afirmaram que a retroflexão da NBC transporta águas subsaturadas de CO_2 para o norte, entretanto, abaixo de 10°N de latitude, sob constante influência da NBC e da NECC é possível encontrar águas supersaturadas de CO_2 ao longo de todo o ano. Para Lefèvre et al. (2010), durante o outono boreal, as águas subsaturadas de CO_2 na WTNA são provocadas pela vazão do Rio Amazonas e pela posição da ITCZ.

Durante os meses de julho a dezembro, os baixos valores de SSS identificados ao norte de 2°N de latitude foram coerentes com a posição da ITCZ.

Apesar da grande diferença entre a precipitação registrada no CF3 e a identificada por Lefèvre et al. (2010) (cerca de dez vezes menor no CF3), a comparação dos valores de SSS foram similares, uma vez que para os meses de julho a dezembro, Lefèvre et al. (2010) encontraram SSS menor que 35 entre as latitudes 2°N e 8°N.

Para Lefèvre et al. (2010) não se pode explicar as águas subsaturadas de CO₂, na WTNA, durante todo o ano, apenas pela ação da pluma do Rio Amazonas, uma vez que essa pluma só atinge a longitude 25°-30°W no outono boreal e condicionada a velocidade de transporte da NECC. Durante a campanha CF3, o $\Delta f\text{CO}_2$ apresentou grande variabilidade, onde na região costeira (1°S) foi subsaturado, passando para supersaturado entre as latitudes 0° e 7°N. No trajeto final do CF3 (8°N de 45°W a 38°W), o $\Delta f\text{CO}_2$ apresentou pequenas oscilações entre valores positivos e negativos. O FCO₂ (média = $+1,6 \pm 3,4 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) para região percorrida pelo cruzeiro CF3 em outubro de 2012, apresentou a mesma magnitude que os valores apresentados por Lefèvre et al. (2010) e Ibánhez et al. (2015) para o mesmo período do CF3.

CAPÍTULO 4 VARIABILIDADE TEMPORAL NA REGIÃO DA BOIA PIRATA 8°N-38°W (2008-2011)

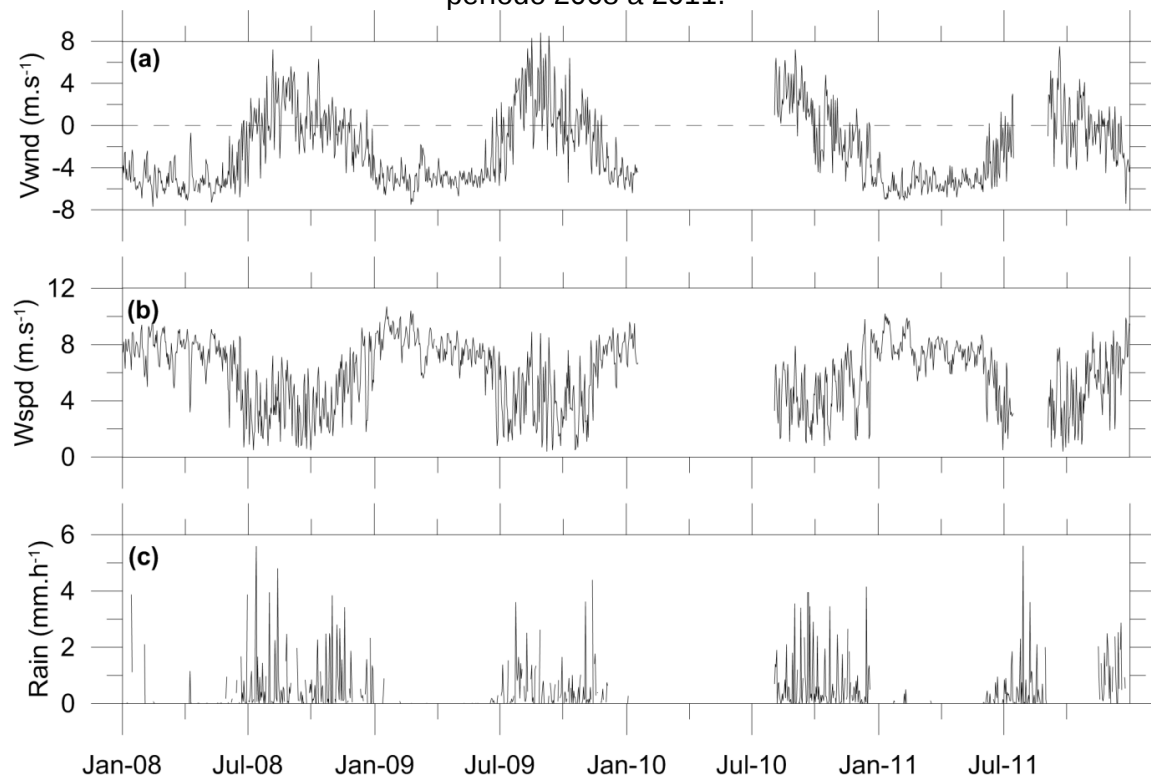
Neste capítulo é apresentada inicialmente a caracterização sazonal das variáveis meteoceanográficas na região da boia PIRATA 8°N-38°W a partir dos seus dados meteoceanográficos. Numa segunda etapa, a correlação dos efeitos das variáveis meteoceanográficas na variabilidade da $f\text{CO}_2\text{sw}$ é analisada. Trata-se aqui de investigar as principais forçantes/processos meteoceanográficos que influenciam a variabilidade temporal do FCO_2 no período de 2008 a 2011. Os resultados deste capítulo foram publicados no jornal *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.dynatmoce.2017.01.003>. ISSN 0377-0265. O artigo completo encontra-se no Anexo.

4.1 Caracterização da área de estudo

A primeira etapa a ser realizada, foi a estimativa do momento em que a ITCZ cruzou a boia PIRATA 8°N-38°W. Através do valor nulo da componente meridional do vento (Servain et al., 1985) e do máximo da precipitação (Lefèvre et al., 2014), a migração latitudinal da ITCZ pela boia PIRATA 8°N-38°W foi registrada (Figura 4.1).

Na Figura 4.1 a passagem da ITCZ sobre a boia 8°N-38°W ocorreu quando temos a velocidade meridional do vento próxima ao zero (Figura 4.1a), período que corresponde às menores intensidades de vento (Figura 4.1b) e aos maiores valores de precipitação (Figura 4.1c) na região. Dessa forma, verificou-se que no mês de julho, a ITCZ migrou para o norte da latitude 8°N, enquanto que nos meses de outubro/novembro a mesma regressou a sul de 8°N.

Figura 4.1: Dados diários de (a) intensidade da componente meridional do vento; (b) da intensidade do vento e (c) da precipitação medidos na boia PIRATA 8°N-38°W, durante o período 2008 a 2011.



Fonte: O autor.

A intensidade média do vento na região foi menor entre julho e dezembro ($5,2 \text{ m.s}^{-1}$) quando comparado aos outros meses do ano ($7,6 \text{ m.s}^{-1}$), período também marcado pelos maiores valores de precipitação (média de $0,5 \text{ mm.h}^{-1}$ de julho a dezembro e $0,07 \text{ mm.h}^{-1}$ de janeiro a junho). Neste período, quando o aumento da precipitação na boia refletiu diretamente na concentração de SSS, verificamos também que a pluma do Rio Amazonas atravessou a região de estudo, fazendo dessa forma, que a diminuição da SSS verificada na boia PIRATA 8°N-38°W seja resultante da ação conjunta da chuva, circulação oceânica e da chegada das águas da pluma do rio. As mudanças na SSS aqui registradas condizem com estudos prévios de larga escala (Grotsky et al., 2014; Foltz et al., 2015).

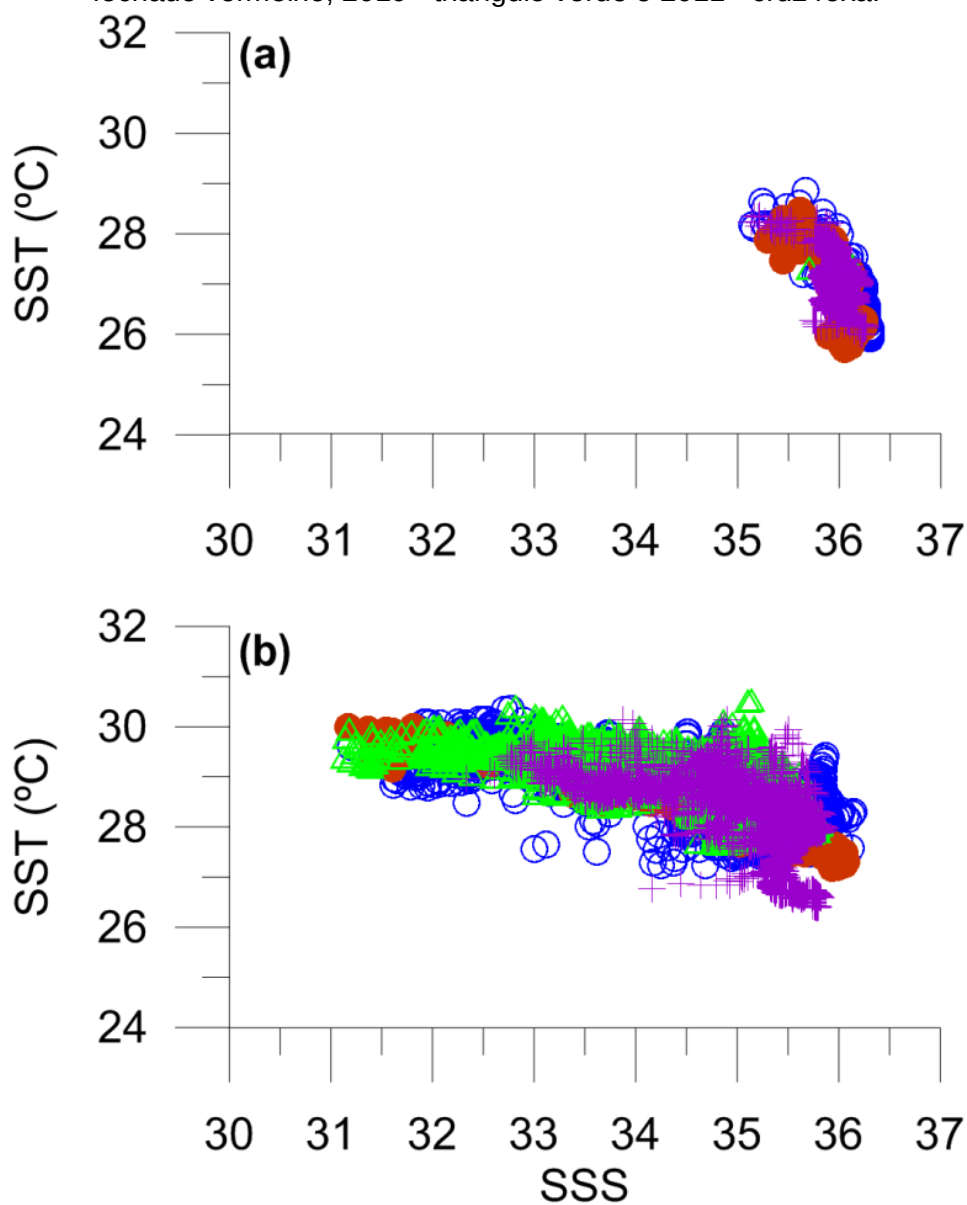
No trabalho de Coles et al. (2013) quatro caminhos foram identificados para pluma do Rio Amazonas, onde um destes caminhos atravessou a boia PIRATA 8°N-38°W, com uma defasagem de um a cinco meses com relação ao período de retroflexão da NBC. Outra indicação da evolução espaço-temporal da pluma do Amazonas no Atlântico Tropical pode ser verificada através dos dados de clorofila-a

obtidos por satélite, i.e. MODIS-Aqua (4Km de resolução). Neste caso, observa-se que a concentração de clorofila-a apresentou uma média de $0,10 \pm 0,02 \text{ mg.m}^{-3}$ de janeiro a julho e de $0,16 \pm 0,14 \text{ mg.m}^{-3}$ de agosto a dezembro na região 7-9°N, 37-39°W para o período de 2008-2011 (t-test para os dois períodos; $p < 0,02$; $\alpha = 0,05$). O aumento de clorofila no segundo período, nessa região, foi associado à presença da pluma do Rio Amazonas, que fornece nutrientes aos organismos fotossintetizantes, incrementando assim a produção primária na região. Apesar da pequena diferença entre as médias dos dois períodos, a variabilidade anual da vazão do Rio Amazonas e da velocidade da NECC influenciaram diretamente na concentração da clorofila-a, a exemplo do ano de 2009, onde o Rio Amazonas apresentou uma vazão anormalmente positiva (Tyaquiçã et al., 2017) e a concentração de clorofila-a foi de $0,73 \text{ mg.m}^{-3}$ na região da boia PIRATA 8°N-38°W.

A diferença entre as características oceanográficas dos períodos janeiro-julho e agosto-dezembro pode ser verificado através do gráfico T-S gerado a partir das medições de SST e de SSS realizadas na boia PIRATA 8°N-38°W no período 2008-2011 (Figura 4.2). O limite de valor de SSS de 34,9 baseado em Hu et al. (2004), Lefèvre et al. (2010), Grodsky et al. (2014) e Coles et al. (2013) foi também aqui utilizado como critério de separação entre esses dois períodos. O primeiro período (janeiro a julho) apresentou valores de SSS média de $36,0 \pm 0,2$ e SST de $27,1 \pm 0,8^\circ\text{C}$. Entre agosto e dezembro (segundo período) a SSS média foi de $34,6 \pm 1,0$ e a SST de $28,6 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O alto valor do desvio padrão para SST, verificado em ambos os períodos, deve-se a diferença entre os valores mínimos ($25,6^\circ\text{C}$ de janeiro a julho e $26,4^\circ\text{C}$ de agosto a dezembro) e máximos ($30,0^\circ\text{C}$ de janeiro a julho e $30,8^\circ\text{C}$ de agosto a dezembro), demonstrando assim a alta variabilidade da SST em ambos os períodos. Em contrapartida, a SSS apresentou variabilidade significativa apenas no segundo período do ano, oscilando entre 36,1 e 31,1 (de janeiro a julho os valores medidos ficaram limitados ao intervalo 36,3 a 35,3). A análise dos dados de SST e SSS permitiu ainda verificar que essas duas variáveis possuem um comportamento inverso entre agosto e dezembro: a SSS começou a diminuir e a SST aumentou até setembro/outubro; em seguida, a SSS passa a aumentar e a SST a diminuir. O comportamento da SST e SSS no segundo período foi um reflexo das variabilidades da chuva, da migração da ITCZ, intensidade de vento, circulação oceânica, da vazão do Rio Amazonas e da velocidade de transporte da NECC, que

ocorrem simultaneamente nesse segundo semestre do ano. Ademais, os meses de agosto e de dezembro foram identificados como meses de transição entre estes dois períodos do ano, uma vez que a SSS apresentou valores maiores e menores que 34,9 durante todos os anos de 2008 a 2011.

Figura 4.2: Relação SST-SSS para a boia PIRATA 8°N-38°W: (a) de janeiro a julho; e (b) de agosto a dezembro durante o período 2008- 2011. 2008 - círculo aberto azul; 2009 - círculo fechado vermelho; 2010 - triângulo verde e 2011 - cruz roxa.



Fonte: O autor.

Devido à alta variabilidade de SST e SSS entre agosto e dezembro, testes estatísticos foram realizados a fim de identificar se as amostras eram semelhantes ou diferentes entre os anos analisados. O teste de Shapiro-Wilk ($p < 0,0001$; $\alpha = 0,05$) resultou que as amostras de SST e SSS não possuem uma distribuição normal. Através do teste de Kruskal-Wallis ($p < 0,0001$; $\alpha = 0,05$) comprovou-se ainda que todos os anos analisados foram diferentes entre si, enquanto que a aplicação do teste pareado de Mann-Whitney ($p < 0,002$; $\alpha = 0,05$) confirmou que nenhum dos quatro anos analisados foram iguais, seja com relação à SST ou à SSS. Todos estes resultados indicam uma variabilidade interanual importante de SST e SSS no período 2008-2011, confirmando a complexidade dessa região e de acordo com a literatura que trata das condições de larga escala na WTNA (Foltz et al., 2012, 2015; Grodsky et al., 2014).

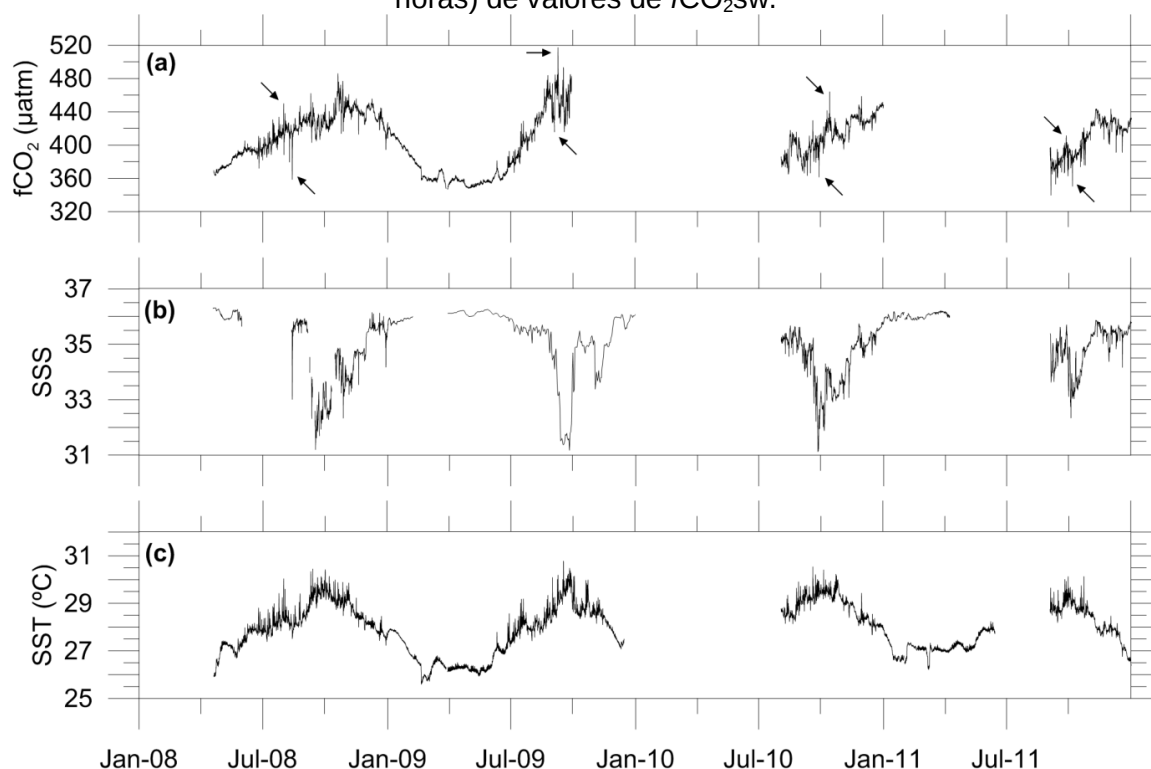
4.2 Variabilidade da $f\text{CO}_2\text{sw}$

Os dados horários de $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e SSS são apresentados na Figura 4.3. No ano de 2009 a SSS horária estava disponível até 06 de fevereiro e não havendo dados até o dia 30 de março; a partir dessa data até o final do ano de 2009 apenas as médias diárias foram disponibilizadas. O sensor CARIOCA funcionou até o dia 28 setembro de 2009 e nos anos de 2010 e 2011 até o final do mês de dezembro. As setas da Figura 4.3a indicam momentos em que foram registradas variações de alta frequência (da ordem de algumas horas) de valores de $f\text{CO}_2\text{sw}$ na boia PIRATA 8°N-38°W. Esse aspecto será examinado nas sessões 4.3 e 4.4.

A análise dos registros da Figura 4.3a indica que a sazonalidade na região esteve bem definida, onde foi verificado uma amplitude sazonal de $f\text{CO}_2\text{sw}$ de 43 μatm (diferença entre os valores médios de janeiro-julho e agosto-dezembro), acompanhado de uma amplitude sazonal de SST de 5°C e de cinco unidades de salinidade para SSS. A amplitude sazonal aqui encontrada foi similar às verificadas por Parard et al. (2010) (boia PIRATA 6°S-10°W: $f\text{CO}_2\text{sw}$ de 34 μatm e 3°C), situando-se, entretanto, abaixo das diferenças encontradas por Bates et al. (1996) (BATS, Mar do sargaço 32°N-64°W: $f\text{CO}_2\text{sw}$ de 90-100 μatm e 8-10°C) e Gonzáles-Dávila et al. (2003) (ESTOC, Ilhas Canárias 29°N-15°W: $f\text{CO}_2\text{sw}$ de 60-80 μatm e 4-

6°C). No caso do CARIACO (plataforma continental da Venezuela, 10°30'N-64°40'W), entre os meses de agosto e dezembro de todos os anos analisados (1996-2000), os valores de $f\text{CO}_2\text{sw}$ oscilaram entre 321 e 425 μatm com valor médio de $401 \pm 9 \mu\text{atm}$, entretanto durante os meses de janeiro a junho, que ocorre elevada produtividade primária, forte intensidade de vento e ressurgência, foi identificado uma grande variabilidade de $f\text{CO}_2\text{sw}$, onde o ano de 1998 apresentou a maior variação com valores de $f\text{CO}_2\text{sw}$ entre 298 e 425 μatm (Astor et al., 2005). A similaridade da sazonalidade de $f\text{CO}_2\text{sw}$ do presente trabalho com a boia PIRATA 6°S-10°W deveu-se a localização tropical, a qual é semelhante a boia PIRATA 8°N-38°W, sendo a menor variação de temperatura explicada pela ressurgência que ocorre na borda leste do Atlântico. Em contrapartida, BATS e ESTOC estão localizadas na região temperada, onde a temperatura varia bastante com a sazonalidade; em ambas localidades a $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi explicada pela SST.

Figura 4.3: Dados horários de (a) $f\text{CO}_2\text{sw}$, (b) salinidade e (c) temperatura da superfície do mar registrado na boia PIRATA 8°N-38°W, no período 2008-2011. As setas em (a) indicam momentos em que foram registradas variações de alta frequência (da ordem de algumas horas) de valores de $f\text{CO}_2\text{sw}$.



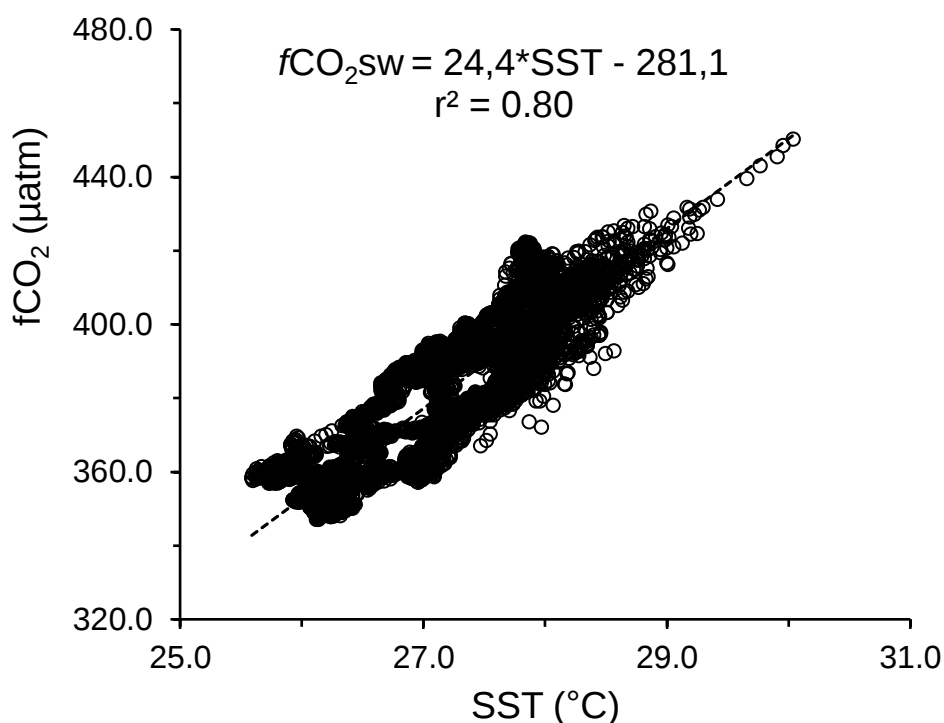
Fonte: O autor.

No período de janeiro a julho, quando tivemos medições nos anos de 2008 e 2009, o sensor CARIOCA registrou 7512 medições horárias de $f\text{CO}_2\text{sw}$, com um valor médio de $379,0 \pm 20,7 \mu\text{atm}$. O ano de 2008 apresentou uma média de $f\text{CO}_2\text{sw}$ ($391,1 \pm 14,2 \mu\text{atm}$) maior que o ano de 2009 ($373,0 \pm 20,8 \mu\text{atm}$) (t-test para os dois anos; $p < 0,0001$; $\alpha = 0,05$). Numa análise geral dos dados, dos anos em que tivemos medições no primeiro semestre, verificou-se uma diferença de SST média de $0,7^\circ\text{C}$ e uma diferença média de $0,6 \text{ m.s}^{-1}$ de intensidade do vento entre 2008 e 2009, com a ocorrência de maiores temperaturas e menores ventos em 2008. Foltz et al. (2012) evidenciaram um resfriamento anômalo da superfície oceânica do Atlântico norte equatorial (2°N - 12°N , 15° - 45°W) entre Janeiro e Maio de 2009, fato esse que explica a variabilidade observada no primeiro período de 2008 e 2009 na boia PIRATA 8°N - 38°W . As menores velocidades de vento promovem o aumento de SST que por sua vez gerou valores sazonais médios de $f\text{CO}_2\text{sw}$ elevados de janeiro a julho de 2008 quando comparados ao mesmo período de 2009.

O valor mínimo de $f\text{CO}_2\text{sw}$, no período de janeiro a julho, verificado a partir dos registros, ocorreu em março de 2009 ($346,9 \mu\text{atm}$) e em abril de 2008 ($363,3 \mu\text{atm}$). O valor máximo de $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi registrado no mês de julho ($450,0 \mu\text{atm}$ para 2008 e $429,0 \mu\text{atm}$ para 2009), demonstrando que durante o inverno/outono boreal, quando as temperaturas são mais baixas, os valores de $f\text{CO}_2\text{sw}$ também foram menores, passando a aumentar junto com a temperatura devido a chegada do verão boreal. Através de uma análise de regressão, determinou-se que o valor de $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi diretamente controlado pela SST no primeiro semestre (janeiro-julho) dos anos analisados, com um $r^2 = 0,8$ (EPE = $\pm 9,1 \mu\text{atm}$; $n = 7512$) (Figura 4.4), não havendo, portanto, influência significativa da SSS. Comparando os dados de $f\text{CO}_2\text{sw}$ com a equação proposta por Lefèvre et al. (2014), que correlaciona o $f\text{CO}_2\text{sw}$ com a SST e a SSS para os meses de março/abril na borda oeste do Atlântico Tropical, verifica-se que a expressão proposta por esses autores fornece valores maiores do que os medidos pelo sensor CARIOCA. As análises dos registros de 2008-2009 indicam ainda que não se justifica a utilização da SSS como variável independente para calcular o $f\text{CO}_2\text{sw}$ na boia PIRATA 8°N - 38°W , pois sua relação direta com $f\text{CO}_2\text{sw}$ resulta em valores maiores que os encontrados na região. No cruzeiro PIRATA-BR XI, realizado no período março-abril/2009, que percorreu ao longo do meridiano 38°W , demonstrou uma relação direta da $f\text{CO}_2\text{sw}$ com a SST; confirmando a

redução da $f\text{CO}_2\text{sw}$ com a diminuição de SST (Lefèvre et al., 2014). Esse mesmo cruzeiro, ao passar pela boia PIRATA 8°N-38°W, registrou valores de $f\text{CO}_2\text{sw}$ da ordem de 386 μatm , para uma SST de 26,6°C (23 de março de 2009, 16h00), enquanto que o sensor CARIOCA apresentou um valor de $f\text{CO}_2\text{sw}$ de 388 μatm a uma SST de 26,4°C (23 de março de 2009, 16h00). A pequena diferença de $f\text{CO}_2\text{sw}$ (2 μatm) entre as medidas realizadas pelo $f\text{CO}_2\text{sw_underway}$ (PIRATA-BR XI cruise) e o sensor CARIOCA (8°N-38°W buoy), para praticamente o mesmo valor de SST, é esperada devido à acuracidade do sensor CARIOCA ($\pm 3 \mu\text{atm}$); os valores de $f\text{CO}_2\text{sw}$ obtidos por diferentes sensores atestam a qualidade das medidas *in situ* realizadas pelo sensor CARIOCA. Para a boia PIRATA 8°N-38°W, no período de janeiro a julho, a SST explica 80% da variação de $f\text{CO}_2\text{sw}$.

Figura 4.4: Regressão do $f\text{CO}_2\text{sw}$ em função de SST de janeiro a julho dos anos de 2008 e 2009.



Fonte: O autor.

No segundo período de análise, que compreende os meses de agosto a dezembro do período 2008-2011, foram registradas 11571 medidas horárias de $f\text{CO}_2\text{sw}$, que resultaram num valor médio de $421,9 \pm 23,1 \mu\text{atm}$. As maiores médias

de $f\text{CO}_2\text{sw}$ ocorreram nos anos de 2008 ($432,6 \pm 13,5 \mu\text{atm}$) e 2009 ($446,6 \pm 19,1 \mu\text{atm}$), enquanto que os menores valores médios ocorreram em 2010 ($412,7 \pm 20,5 \mu\text{atm}$) e 2011 ($407,4 \pm 21,0 \mu\text{atm}$). Nestes períodos dos anos de 2008 a 2011, as variabilidades de SST e SSS foram igualmente superiores em 2008 ($3,2^\circ\text{C}$ e $4,9$, respectivamente) e 2009 ($3,7^\circ\text{C}$ e $4,9$) quando comparado aos anos de 2010 ($2,8^\circ\text{C}$ e $3,7$) e 2011 ($3,7^\circ\text{C}$ e $3,5$), o que explica a alta variabilidade de $f\text{CO}_2\text{sw}$ em 2008 ($127,4 \mu\text{atm}$) e 2009 ($114,2 \mu\text{atm}$) quando comparado ao mesmo período de 2010 ($102,6 \mu\text{atm}$) e 2011 ($103,9 \mu\text{atm}$), corroborando mais uma vez a importância da variabilidade interanual na região.

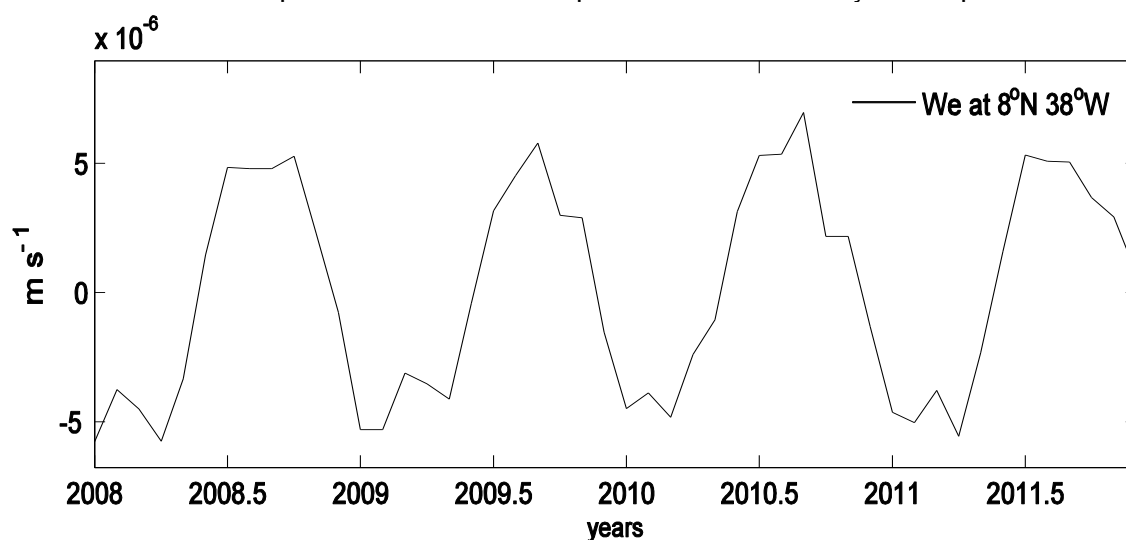
Uma análise de regressão da $f\text{CO}_2\text{sw}$ em função de SST e SSS foi realizada e os resultados indicaram que não foi possível encontrar significância ($r^2 = 0,05$; $n = 9460$). Este mesmo comportamento foi verificado quando tentamos correlacionar $f\text{CO}_2\text{sw}$ apenas com SST ($r^2 = 0,05$) e apenas com SSS ($r^2 = 0,04$). Evidenciado anteriormente a alta variabilidade interanual de SST e SSS na região de estudo, num segundo momento tentou-se estabelecer correlações do tipo $f\text{CO}_2\text{sw} = g_1(\text{SST}, \text{SSS})$, $f\text{CO}_2\text{sw} = g_2(\text{SST})$ e $f\text{CO}_2\text{sw} = g_3(\text{SSS})$ para cada conjunto de dados de diferentes anos e mesmo para cada mês do período Agosto-Dezembro. Os resultados, entretanto, não forneceram correlações minimamente significativas.

A variabilidade horária da $f\text{CO}_2\text{sw}$ para a sazonalidade de agosto a dezembro não foi diretamente influenciada pelas variações de SST e SSS. Devido à alta variabilidade meteoceanográfica na boia PIRATA 8°N - 38°W no segundo período do ano, procuramos outros processos físicos que pudessem influenciar o $f\text{CO}_2\text{sw}$. O bombeamento de Ekman (We) apareceu sistematicamente no segundo período entre os anos de 2008 e 2011.

A Figura 4.5 apresenta a evolução temporal do We para o período 2008-2011. Valores positivos de We na Figura 4.5 indicam transporte vertical para a superfície (ressurgência de águas), enquanto que valores negativos representam subsidência de águas superficiais (Bakun, 1973; Castelão e Barth, 2006; Pérez-Santos et al., 2010). A Figura 4.5 indica que na boia PIRATA 8°N - 38°W existe sistematicamente um transporte vertical das águas subsuperficiais durante o segundo semestre de todos os anos analisados. A ressurgência induzida pelo We eleva a termoclina

aumentando a mistura entre as camadas de superfície e subsuperfície fornecendo águas ricas em CO_2 .

Figura 4.5: Bombeamento de Ekman na boia PIRATA 8°N-38°W durante o período 2008-2011. Valores positivos indicam transporte vertical em direção à superfície.



Fonte: O autor.

Além do We que atua em escala sazonal, oscilações de alta frequência (<24h) foram identificadas no segundo período de todos os anos analisados na boia PIRATA 8°N-38°W. Nos últimos anos, algumas pesquisas estão focando nos mecanismos que controlam o $p\text{CO}_2$ num curto espaço de tempo (<24h) e correlacionando o impacto desses episódios em larga escala. Mahadevan et al. (2011) demonstraram que a ressurgência induzida por furacões, tempestades e vórtices, alteram os valores de DIC, temperatura, salinidade e TA na camada de mistura, o que acarreta uma mudança no $p\text{CO}_2$ numa escala curta de tempo (menor que 1 dia). Outro processo importante foi evidenciado por Parard et al. (2014), a partir dos dados de alta frequência de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ da boia PIRATA 6°S-10°W, esses autores identificaram episódios de mistura vertical causado por onda interna (*internal waves*) que provocam um aumento médio do DIC e da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$, demonstrando assim a importância de levar em consideração esses eventos para a correta estimativa da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ na região tropical.

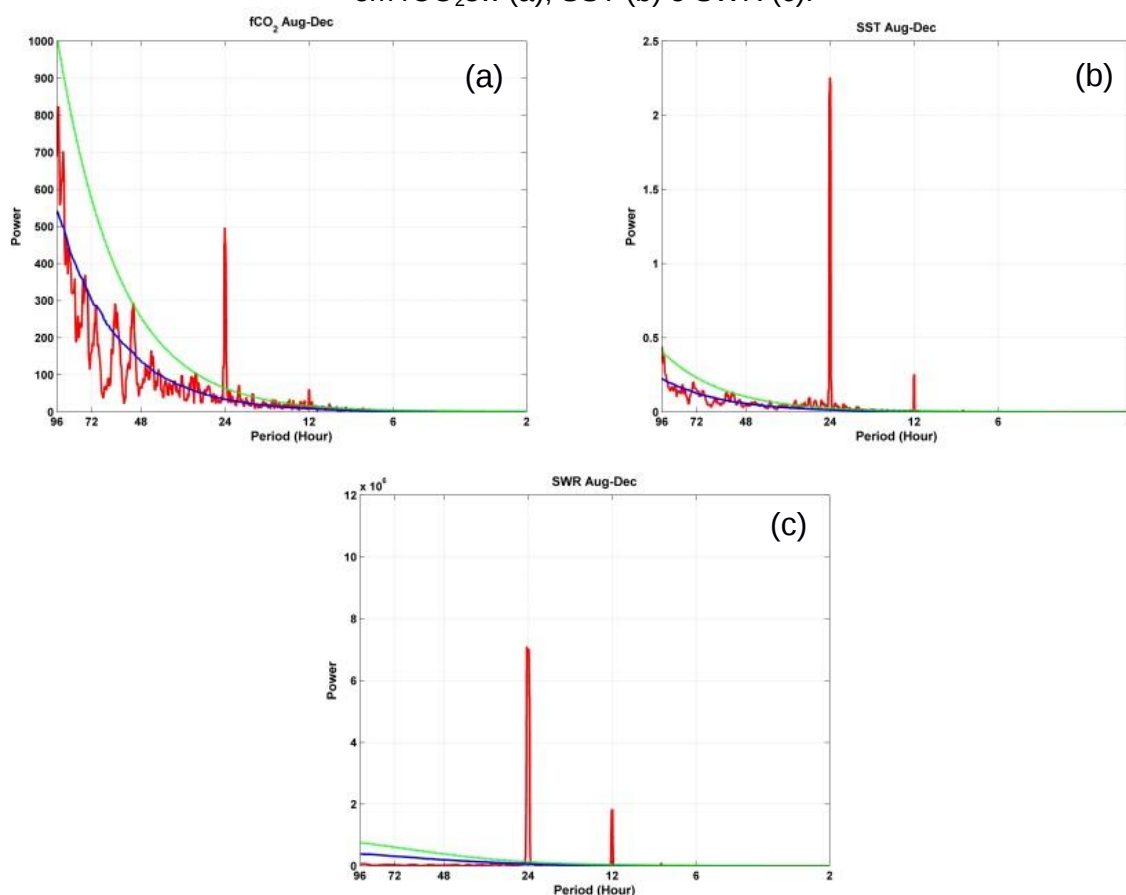
Na boia PIRATA 8°N-38°W, foram observadas flutuações de alta frequência de valores de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ durante o segundo período dos anos em análise, conforme

assinalado pelas setas da Figura 4.3(a). Essas oscilações de alta frequência de $f\text{CO}_2\text{sw}$ serão examinadas nos próximos tópicos.

4.3 Ciclo diurno

Através da análise da densidade do espectro de potência (referenciado a seguir por PSD (*Power Spectral Density*)) para agosto-dezembro de 2008 a 2011, foi possível determinar um ciclo diurno com pico máximo em 24h e um outro pico de menor intensidade as 12h (ciclo semidiurno) para $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e radiação de ondas curtas (referenciado a seguir por SWR (*Short Wave Radiation*)) (Figura 4.6a-c). A PSD foi realizada para cada ano e com todos os anos juntos, apresentando ambas as análises o mesmo resultado. As análises também foram realizadas para SSS, Chuva e velocidade do vento (referenciado a seguir por Wspd (*Wind Speed*)), as quais não apresentaram pico definido.

Figura 4.6: Análise do espectro de potência (PSD). Evidência do ciclo diurno e semidiurno em $f\text{CO}_2\text{sw}$ (a), SST (b) e SWR (c).



Fonte: O autor.

Uma vez que $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e SWR apresentam um pico na PSD em 24h, buscamos analisar as oscilações de cada uma dessas variáveis no tempo de um dia. A amplitude média do ciclo diurno de $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi de $12,9 \pm 10,1 \mu\text{atm}$, SST foi $0,4 \pm 0,3^\circ\text{C}$ e SWR, devido à ausência de dados de alta frequência para os anos de 2009 e 2010, utilizamos os valores máximos registrados em cada média diária como referência, uma vez que devido ao período noturno o valor mínimo da SWR sempre será zero; dessa forma a amplitude foi de $1015,1 \pm 262,3 \text{ W.m}^{-2}$. O valor máximo da amplitude diária para $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi de $57,7 \mu\text{atm}$ (08/09/2009), de $1,6^\circ\text{C}$ de SST (31/08/2009) e de $1493,3 \text{ W.m}^{-2}$ (04/10/2011) para SWR.

Na comparação interanual, o ano de 2008 ($N = 153$) apresentou uma amplitude média de $f\text{CO}_2\text{sw}$ de $12,5 \pm 9,6 \mu\text{atm}$ com um máximo de $55 \mu\text{atm}$ em 13/08/2008; para SST, uma média de $0,4 \pm 0,3^\circ\text{C}$ com máximo de $1,4^\circ\text{C}$ em 02/08/2008 e SWR com média de $1024,1 \pm 275 \text{ W.m}^{-2}$ e máximo de $1484,1 \text{ W.m}^{-2}$ no dia 17/10/2008. No ano de 2009 ($N = 59$), a amplitude média de $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi de $20 \pm 13,1 \mu\text{atm}$ com um máximo de $57,7 \mu\text{atm}$ em 08/09/2009; para SST, uma média de $0,5 \pm 0,3^\circ\text{C}$ com máximo de $1,6^\circ\text{C}$ em 31/08/2009 e SWR com média de $1030,1 \pm 247 \text{ W.m}^{-2}$ e máximo de $1448,9 \text{ W.m}^{-2}$ no dia 03/09/2009. Em 2010 ($N = 151$), a amplitude média de $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi de $11,4 \pm 8 \mu\text{atm}$ com um máximo de $41 \mu\text{atm}$ em 28/09/2010; para SST, uma média de $0,4 \pm 0,3^\circ\text{C}$ com máximo de $1,4^\circ\text{C}$ em 18/09/2010 e SWR com média de $1006,5 \pm 258 \text{ W.m}^{-2}$ e máximo de 1391 W.m^{-2} no dia 18/10/2010. No ano de 2011 ($N = 120$), a amplitude média de $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi de $12 \pm 10 \mu\text{atm}$ com um máximo de $53 \mu\text{atm}$ em 04/09/2011; para SST, uma média de $0,3 \pm 0,3^\circ\text{C}$ com máximo de $1,4^\circ\text{C}$ em 22/10/2011 e SWR com média de $999 \pm 268 \text{ W.m}^{-2}$ e máximo de $1493,3 \text{ W.m}^{-2}$ no dia 04/10/2011. O resumo dos valores médios do ciclo diurno pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Síntese das oscilações do ciclo diurno de $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e SWR entre agosto e dezembro de 2008 a 2011.

Ago-Dez	$f\text{CO}_2\text{sw}$ (μatm)			SST ($^\circ\text{C}$)			SWR (W.m^{-2})		
	Média	SD	Max	Média	SD	Max	Média	SD	Max
2008	12.5	9.6	55.0	0.4	0.3	1.4	1024.1	275.0	1484.1
2009	20.0	13.1	57.7	0.5	0.3	1.6	1030.1	247.0	1448.9
2010	11.4	8.0	41.0	0.4	0.3	1.4	1006.5	258.0	1391.0
2011	12.0	10.0	53.0	0.3	0.3	1.4	999.0	268.0	1493.3
2008-11	12.9	10.1	57.7	0.4	0.3	1.6	1015.1	262.3	1493.3

Fonte: O autor.

Ao comparar os valores mínimos e máximos de $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e SWR do ciclo diurno foi possível identificar que cada variável esteve condicionada a outras influências meteoceanográficas da região, uma vez que nos dias de maior intensidade de SWR não coincidem com os dias de maior valor de SST que também não se relacionam com as maiores variações de $f\text{CO}_2\text{sw}$. Além dessa comparação, através de uma normalização e remoção da tendência linear dos dados observados de $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e SWR, foi identificado que as oscilações positivas e negativas em menos de 24h dessas variáveis quase não coincidem, reforçando a presença de outras variáveis meteoceanográficas que causam influência exclusiva na $f\text{CO}_2\text{sw}$ ou na SWR ou na SST num período menor que um dia.

No extremo da borda oeste do oceano Atlântico, existe a estação de monitoramento BATS (*Bermuda Atlantic Time-series Study*, 32°N-64°W), em funcionamento desde 1983, onde Bates et al. (1998) correlacionaram as variações diurnas de $p\text{CO}_2$ (5-25 μatm) com a SST devido ao aquecimento e resfriamento da superfície do mar associado ao balanço de calor solar; entretanto o destaque de seus registros foram as influências dos vórtices de grande (100-200 km) e pequena (1-20 km) escala que carregam diferentes massas d'água com grande variabilidade de $p\text{CO}_2$, temperatura e salinidade (2-35 μatm , 0,2-1,9°C, 0,1-0,35, respectivamente), com destaque para a passagem do furacão Felix que passou próximo a Bermudas em Agosto de 1995 provocando um resfriamento da superfície oceânica de 3°C e consequentemente uma redução na $f\text{CO}_2\text{sw}$ de 45-50 μatm . Assim como na estação BATS, a boia PIRATA 8°N-38°W encontra-se sob influência de vórtices formados na retroflexão da NBC, acrescido da grande variabilidade diurna de SSS (0,02 a 2,5) no período de agosto a dezembro de 2008-2011.

Na outra extremidade (borda leste) do oceano Atlântico, a *European Station for Time series in the Ocean at the Canary Islands* (ESTOC, 29,04°N-15,5°W), mantém uma base de monitoramento semelhante a BATS, onde as medições iniciaram em 1995. Nos trabalhos analisados dessa estação (Santana Casiano et al., 2001; González-Dávila, 2003; González-Dávila et al., 2007; Santana-Casiano et al., 2007), as únicas referências relativas a ciclo diurno ou relações de alta frequência com o CO_2 oceânico foram no trabalho de González-Dávila (2003), onde a variabilidade diária do $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi de 5-7 μatm e esteve fortemente correlacionada ao

incremento de 0,5-0,6°C no ciclo diurno da SST. Apesar da oscilação do ciclo diurno da SST da boia PIRATA 8°N-38°W ser semelhante ao de ESTOC a variabilidade diurna da $f\text{CO}_2\text{sw}$ esteve mais correlacionada a BATS, uma vez que essas estações sofrem influências de outros processos físicos (e.g. vórtices) que não ocorrem em ESTOC.

Na boia PIRATA 6°S-10°W, Parard et al. (2010) identificaram o ciclo diurno da $f\text{CO}_2\text{sw}$ atrelado ao ciclo diurno da SST. A $f\text{CO}_2\text{sw}$ apresentou baixa amplitude diária (poucas μatm), observando o máximo de 23,2 μatm em dezembro de 2006. Apesar da ressurgência que ocorre na boia PIRATA 6°S-10°W, a única variável com influência sob o $f\text{CO}_2\text{sw}$ foi a SST, diferente do que ocorre na boia PIRATA 8°N-38°W, que está sob influência de diversas variáveis meteoceanográficas durante o segundo período do ano. Entretanto, o ciclo diurno da SST na boia PIRATA 6°S-10°W, não esteve correlacionado apenas a radiação solar. Wade et al. (2011) que analisaram as forçantes meteorológicas responsáveis pelo ciclo diurno da SST numa região que englobou a boia PIRATA 6°S-10°W, demonstram uma amplitude de 0,12 a 0,25°C controlado pela intensidade do vento e pelo fluxo de calor latente na região. Contudo, a amplitude do ciclo diurno da SST apresentada por Wade et al (2011) é bem menor que a encontrada na boia PIRATA 8°N-38°W. Destaca-se, ainda, que a amplitude média da $f\text{CO}_2\text{sw}$ esteve de acordo com resultados de Olsen (2004), amplitude diária de $p\text{CO}_2$ variando entre 8 e 15 μatm para as regiões tropicais a partir de observações climatológicas e de satélite.

Apesar da interferência de outras variáveis na $f\text{CO}_2\text{sw}$ na região da boia PIRATA 8°N-38°W entre agosto e dezembro de 2008-2011, as oscilações diurnas de $f\text{CO}_2\text{sw}$ não apresentaram diferenças significativas entre os anos de 2008, 2010 e 2011 (test-T para cada par de ano; $p > 0,3$; $\alpha = 0,05$). O ano de 2009 foi considerado com valores fora da curva (*outlier*), devido ao baixo número amostral em comparação aos outros anos. Para as próximas análises que levam em consideração a composição de todas as variáveis meteoceanográficas aferidas pela boia PIRATA 8°N-38°W sobre as variações diurnas de $f\text{CO}_2\text{sw}$, levamos em consideração os seguintes aspectos:

- O ano 2009, pelo baixo quantitativo de dados (59), apresentou-se como uma amostra atípica (*outlier*) não sendo significativamente representativa para o período de agosto a dezembro;

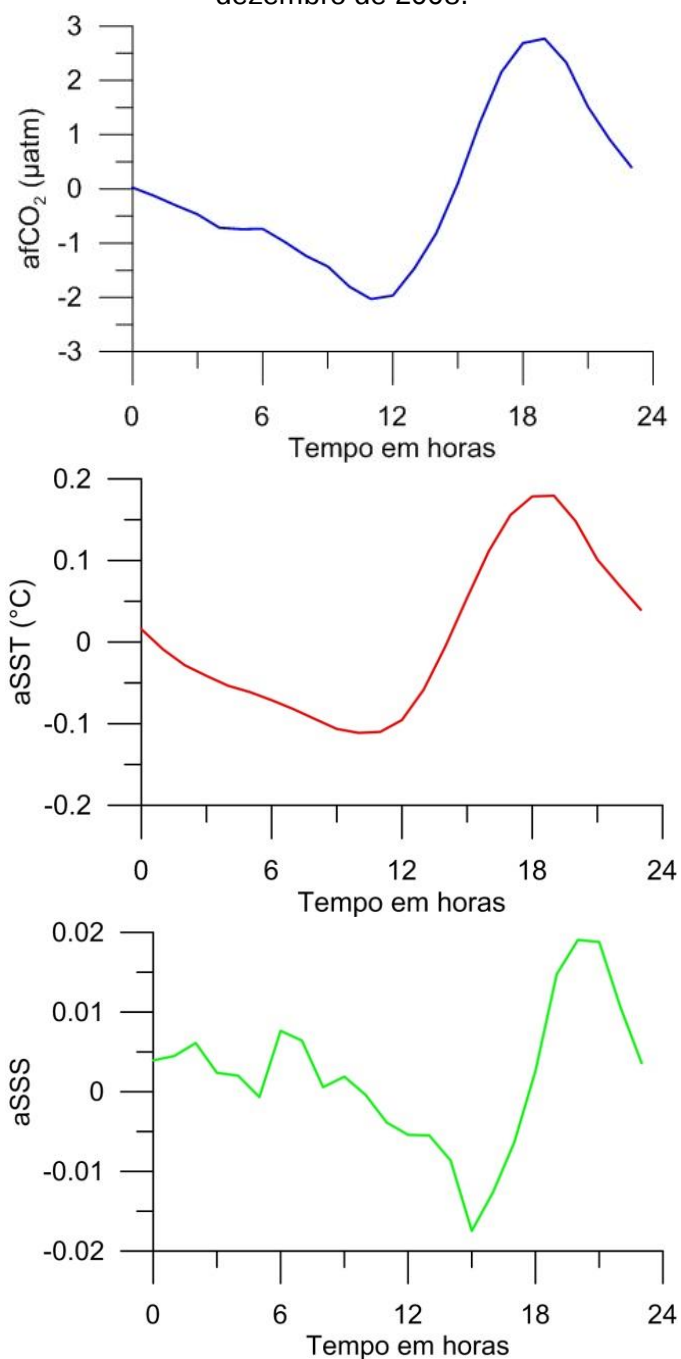
- O ano de 2010 não apresentou dados de alta frequência para SWR, Wspd e Chuva entre agosto e dezembro devido a problemas nos sensores e dessa forma não foi possível de realizar análises comparativas de alta resolução entre os parâmetros meteorológicos com a $f\text{CO}_2\text{sw}$;

- O segundo período de 2008 registrou 33 dias de dados a mais que o período de 2011. Além dos 33 dias, algumas variáveis apresentaram falhas durante algumas horas em alguns dias no ano de 2011, em contrapartida o ano de 2008 apresentou-se com o maior quantitativo de dados para SST, SSS, SWR, Wspd, Chuva e $f\text{CO}_2\text{sw}$;

Por não existir diferença significativa de $f\text{CO}_2\text{sw}$ entre os anos de 2008, 2010 e 2011; pelo maior quantitativo de dados e por todos os três anos (2008, 2010 e 2011) apresentarem os mesmos eventos extremos de alta frequência (explorados no próximo tópico) no período de agosto a dezembro, decidimos apresentar as análises posteriores apenas para o período de agosto a dezembro do ano de 2008.

Para identificar e caracterizar o que seria um *Evento extremo de variação de alta frequência de $f\text{CO}_2\text{sw}$* (referenciado a seguir por **EveX**), iniciou-se criando uma anomalia do ciclo diurno, através da metodologia de Leinweber et al. (2009). Para criar a anomalia do ciclo diurno da $f\text{CO}_2\text{sw}$, foi realizada uma corrida nos dados, onde para cada valor horário observado era retirado a diferença da média das 48 horas seguintes. A partir da anomalia horária produzida, foi calculada uma média para cada hora de todos os dias. Devido à grande variabilidade de SST e SSS no segundo período e pela influência direta dessas variáveis na $f\text{CO}_2\text{sw}$, realizou-se o mesmo tratamento aplicado a $f\text{CO}_2\text{sw}$. Na Figura 4.7 está representado o ciclo diurno anômalo da $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e SSS para o segundo período de 2008.

Figura 4.7: Anomalia média do ciclo diurno da $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e SSS no período de agosto a dezembro de 2008.



Fonte: O autor.

A anomalia média do ciclo diurno de $f\text{CO}_2\text{sw}$ de agosto a dezembro de 2008 apresentou uma amplitude de 4,8 μatm com um mínimo às 11h00 (-2,0 μatm) e um máximo às 19h00 (2,8 μatm). A $a\text{SST}$ apresentou uma amplitude de 0,3 $^{\circ}\text{C}$ com um mínimo às 11h00 (-0,1 $^{\circ}\text{C}$) e um máximo às 19h00 (0,2 $^{\circ}\text{C}$). A $a\text{SSS}$, conforme

esperado, não apresentou um ciclo diurno nítido, porém o valor máximo ocorreu as 19h00 em frequência com os valores máximos de aSST e afCO₂sw.

A correlação de afCO₂sw = g₁(aSST, aSSS) apresentou um $r^2 = 0,73$ (EPE = $\pm 3,6$), enquanto que a correlação apenas com aSST ($r^2 = 0,39$; EPE = $\pm 5,3$) e com aSSS ($r^2 = 0,41$; EPE = $\pm 5,3$) foram menos significantes e com maior EPE. É possível concluir que aSST e aSSS influenciam simultaneamente em 73% da afCO₂sw. Os outros 27% podem ser atribuídos a troca de CO₂ com atmosfera, ao bombeamento de Ekman que provoca misturas verticais de massas d'água promovendo o incremento de águas subsuperficiais ricas em CO₂ na camada de mistura, as correntes oceânicas através da advecção horizontal e as atividades biológicas como respiração e fotossíntese, além da dissolução e precipitação do carbonato de cálcio que também causam alterações no DIC e por consequência na fCO₂sw.

Na comparação dos resultados da anomalia do ciclo diurno com os resultados de Leinweber et al. (2009), observamos uma diferença no horário mínimo de apCO₂ (07h00) e do máximo (18h00) (ajuste ao horário da boia PIRATA 8°N-38°W para comparação), assim como na amplitude de apCO₂, (22 μ atm em 2002) que foi mais que o dobro da encontrada na boia PIRATA 8°N-38°W. Os horários máximos e mínimos encontrados por Leinweber et al. (2009) para aSST foram de 11h00 e 19h00, respectivamente, com amplitude de 0,9°C, três vezes maior que a da boia PIRATA 8°N-38°W. Na análise de correlação, 65% da variabilidade diurna do apCO₂ foi explicada apenas pela SST enquanto que os outros 35% foram relacionados com a produtividade primária, respiração, troca de CO₂ atmosfera-oceano, mudança de massa d'água, alteração no DIC e/ou TA. A diferença entre as amplitudes anômalas do CO₂ aqui registradas com as de Leinweber et al. (2009) deve-se a localidade das áreas de estudo, uma vez que as regiões costeiras possuem maiores concentrações de CO₂ que as regiões oceânicas associado a quantidade de dados amostrados, sendo cinco meses no presente trabalho contra três. Reduzindo nossa base de dados para três meses (agosto a outubro), obteve-se um acréscimo de 50% da amplitude de afCO₂sw e aSST. Destacamos, também a variabilidade diurna de SSS que ocorreu na boia PIRATA 8°N-38°W e que não ocorre na baía de Santa Monica,

Califórnia, fazendo que haja apenas uma correlação entre $afCO_2sw$ e $aSST$, diferente do encontrado na boia PIRATA 8°N-38°W.

4.4 Eventos extremos de variação de alta frequência de fCO_2sw

Uma vez obtida a anomalia horária da fCO_2sw , utilizando-se como critério limite o desvio padrão, foi possível identificar quais os dias que apresentaram EveX. Um total de 31 EveX foram registrados, separados e analisados individualmente, levando sempre em consideração um dia antes e outro posterior. Na Tabela 4.2 estão o percentual e a razão média dos EveX da fCO_2sw para agosto-dezembro de 2008 a 2011. Apesar de não descrever os EveX dos outros anos, apresentamos nessa Tabela a nível comparativo, ressaltando que foram as mesmas categorias de EveX em todos os anos.

Tabela 4.2: Percentual e razão média dos EveX da fCO_2sw (Ago-Dez, 2008).

Ano	Total de Dias	EveX (%)	Nº de EveX/dia
2008	153	20,3	1:5
2009	59	33,9	1:3
2010	151	23,7	1:4
2011	120	14,2	1:7

Fonte: O autor.

Na análise dos EveX foi levado em consideração as variáveis meteoceanográficas (SST, SSS, SWR, Wspd, Chuva) aferidas pela boia PIRATA 8°N-38°W. Após a análise de cada EveX, duas categorias foram criadas:

1- EveX 1: Impacto da SST na fCO_2sw ;

2- EveX 2: Impacto da SSS na fCO_2sw .

➤ EveX 1: Impacto da SST na $f\text{CO}_2\text{sw}$

A SST foi responsável por 62% dos EveX e apesar da grande variabilidade nos dados em menos de 24h, foi possível identificar que a SWR era a principal responsável pelas variações diurnas de SST. Entretanto, apesar de a SWR ser a principal variável controladora da SST, o Wspd apresentou um papel fundamental nas alterações da SST. Para exemplificar a situação, no dia 02 de agosto de 2008, o somatório da SWR foi de $5831,8 \text{ W.m}^{-2}$, com $0,7 \text{ mm.h}^{-1}$ de chuva durante todo o dia e média de vento igual a $2,3 \text{ m.s}^{-1}$; acarretando numa amplitude diária de SST de $1,4^\circ\text{C}$. Em contrapartida, no dia 6 de setembro do mesmo ano, o somatório da SWR foi maior ($7224,4 \text{ W.m}^{-2}$), com apenas $0,1 \text{ mm.h}^{-1}$ de chuva em 24h, entretanto, a intensidade média do vento foi mais que o dobro ($5,3 \text{ m.s}^{-1}$); acarretando numa amplitude diária de SST de apenas $0,3^\circ\text{C}$. Nesse caso, a variação de SST pode ser explicada pelo feedback positivo do mecanismo de Vento-Evaporação-Temperatura da superfície do mar (mecanismo WES: *Wind-Evaporation-SST*), quando a redução do vento agindo sobre a superfície do mar induz uma redução dos mecanismos de perda de calor latente por evaporação e, conseqüentemente, um acréscimo local de SST (Xie and Philander, 1994; Xie, 1996; Mahajan et al., 2010).

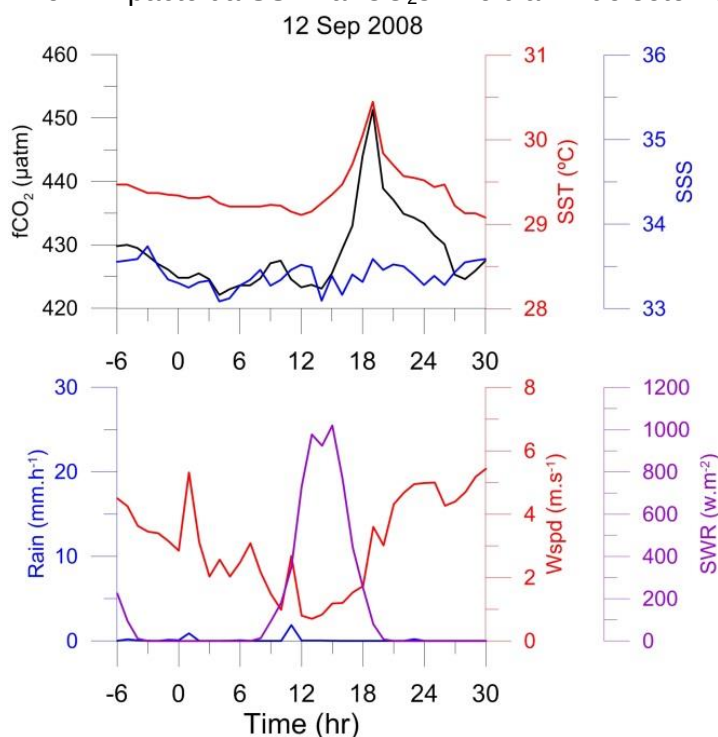
A primeira situação exemplo do EveX ocorreu no dia 12 de setembro de 2008 e esteve relacionada ao rápido aumento da $f\text{CO}_2\text{sw}$ associado ao um pico de SST com ausência de variação brusca de SSS (Figura 4.8). A SWR iniciou às 8h00 e durou até as 20h00 totalizando $5833,7 \text{ W.m}^{-2}$, nesse mesmo período (12h) a velocidade média do vento foi de $1,7 \text{ m.s}^{-1}$. O total de chuva nesse dia foi de $3,3 \text{ mm.h}^{-1}$ e a SSS não apresentou variação significativa, mantendo-se abaixo de 34. Após quatro horas do início da SWR, a SST ($29,1$ às 12h00) iniciou o processo de rápida variação atingindo o máximo de $30,5^\circ\text{C}$ às 19h00. A $f\text{CO}_2\text{sw}$ iniciou sua resposta a variação de temperatura às 14h00 ($423,1 \mu\text{atm}$) e atingiu o máximo ($451,3 \mu\text{atm}$) às 19h00. A $f\text{CO}_2\text{sw}$ estabilizou às 4h00 do dia 13 de setembro, com valor de $424,6 \mu\text{atm}$, nesse mesmo horário a SST foi de $29,1^\circ\text{C}$ e o vento médio durante as oito horas após o pico (19h00) foi de $4,5 \text{ m.s}^{-1}$.

Esse aquecimento e resfriamento da superfície da água do mar interfere diretamente na solubilidade do CO_2 , o que explica as variações na $f\text{CO}_2\text{sw}$ em menos de 24h. Ressalta-se ainda a importância da combinação do vento com a

radiação solar sobre o comportamento do ciclo diurno da SST (Kawai and Wada, 2007). O vento, além de ter um papel importante na SST, influencia o $f\text{CO}_2$ por fazer parte do cálculo do coeficiente de troca gasosa de CO_2 entre o oceano e a atmosfera (Bates and Merlivat, 2001).

Comparando com a boia PIRATA 6°S-10°W, Lefèvre et al. (2016), apresentaram oscilações de alta frequência na $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ relacionadas as variações de SST provocadas pela chegada da “língua-fria” na borda leste do Atlântico tropical. No ano de 2013, entre os dias 25 e 27 de junho, a SST diminuiu 1,35°C provocando um acréscimo de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ de 44 μatm . Outro pico de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$, também de 44 μatm ocorreu nos dias 12-13 de julho, porém com uma redução de 0,8°C de SST. A maior variação registrada foi nos dias 23-24 de agosto, onde ocorreu um incremento da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ em 60 μatm com uma diminuição da SST em 1,5°C. Todas essas oscilações de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ e SST estiveram correlacionadas com o movimento vertical e horizontal de massas d’água. Apesar da relação entre a SST e $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ serem inversas na boia PIRATA 6°S-10°W, é importante frisar a rápida oscilação ocasionada pelos movimentos verticais de massas d’água, pois a boia PIRATA 8°N-38°W está sob constante influência do bombeamento de Ekman e simultaneamente aos rápidos aumentos de SST.

Figura 4.8: EveX: impacto da SST na $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ no dia 12 de setembro de 2008.



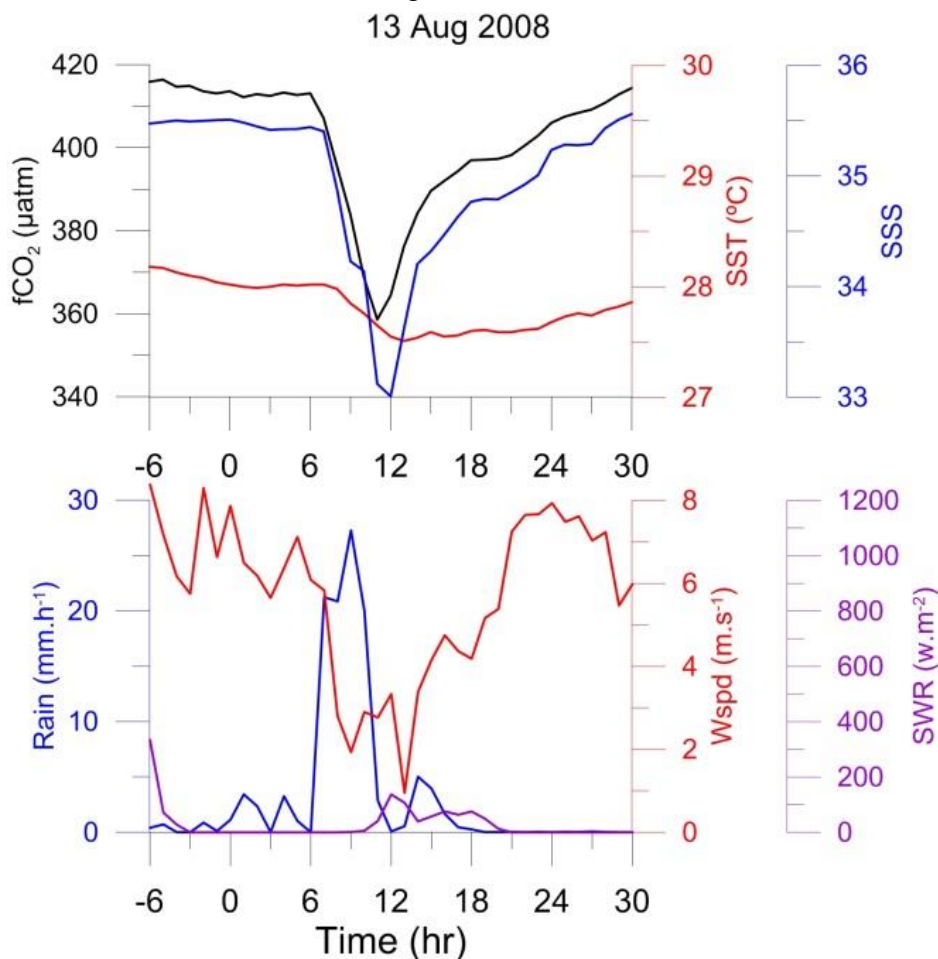
Fonte: O autor.

➤ EveX 2: Impacto da SSS na $f\text{CO}_2\text{sw}$

A SSS foi responsável por 38% dos EveX de $f\text{CO}_2\text{sw}$ devido as rápidas alterações de SSS num período de 24h. Na análise desses eventos, dois fatores foram identificados como os desencadeadores das rápidas variações da SSS. O primeiro foi relacionado com fortes chuvas num curto intervalo de tempo (<24h) e o segundo com a advecção horizontal oceânica.

O dia 13 de agosto de 2008 foi um exemplo da situação de fortes chuvas (Figura 4.9). Uma alta precipitação ocorreu entre as 06h00 e 12h00, com um máximo de precipitação de $27,3 \text{ mm.h}^{-1}$ às 09h00, e um acumulado de chuva de $92,3 \text{ mm.h}^{-1}$ foi aferido pelo sensor de precipitação da boia PIRATA durante essas seis horas. Em consequência, a salinidade diminuiu de 35,4 (06h00) para 33,0 (12h00), retornando ao seu valor original (35,4) apenas dezesseis horas após, ou seja, às 04h00 do dia seguinte. A elevada precipitação, associada a baixa radiação (somatório do dia = $665,2 \text{ W.m}^{-2}$), provocou o resfriamento da superfície do mar baixando a SST de $28,0^\circ\text{C}$ (06h00) para $27,6^\circ\text{C}$ (11h00). O reaquecimento da água ocorreu de forma lenta, retornando a valores acima de 28°C apenas no dia 15 de agosto de 2008, às 14h00. Durante as seis horas seguidas de chuva, a intensidade média do vento foi de $3,7 \text{ m.s}^{-1}$, sendo a média do dia de $5,0 \text{ m.s}^{-1}$. A $f\text{CO}_2\text{sw}$, por consequência desse evento pluvioso, apresentou uma diminuição de 413,1 μatm (06h00) para 358,6 μatm (12h00), estabilizando no valor 412,8 μatm no dia 14 de agosto às 05h00.

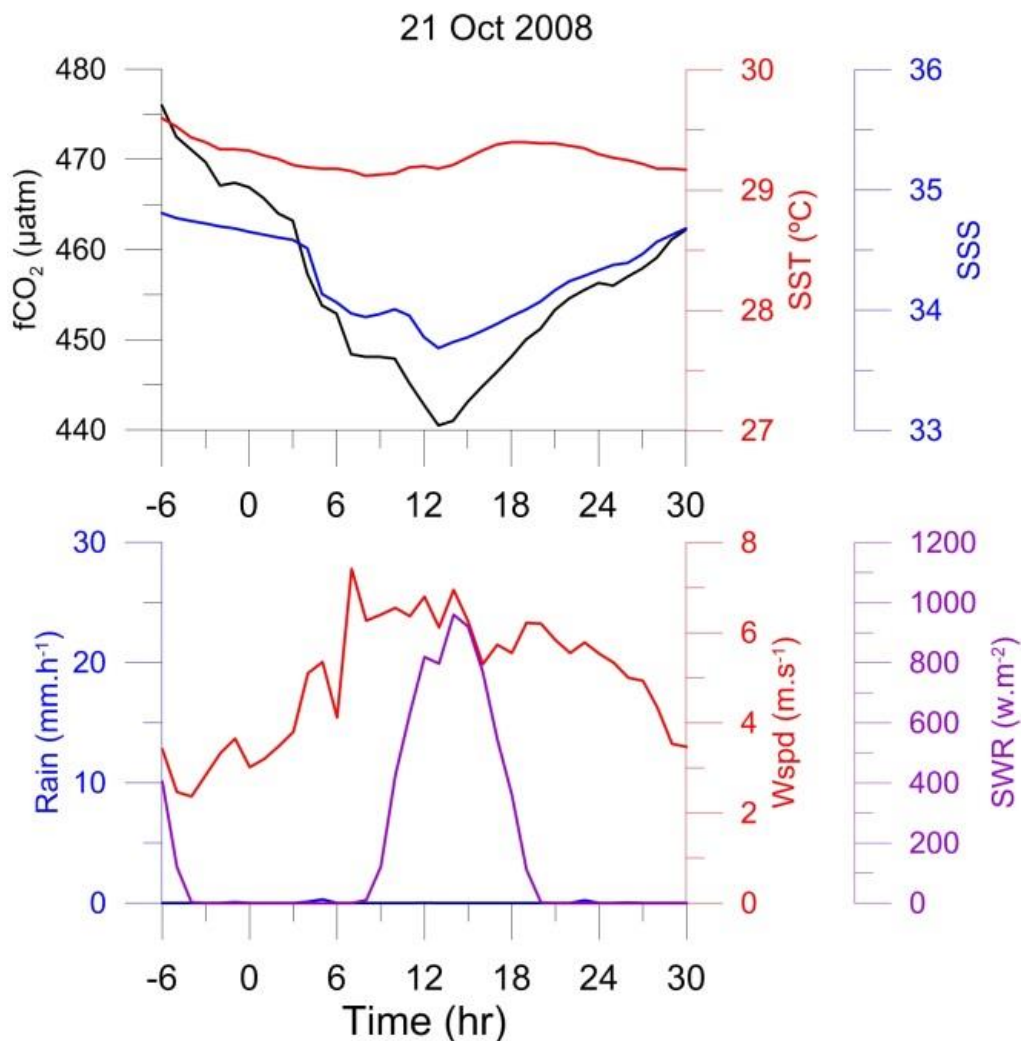
Figura 4.9: EveX: impacto da SSS na $f\text{CO}_2\text{sw}$. Relação de SSS com fortes chuvas no dia 13 de agosto de 2008.



Fonte: O autor.

Além das fortes chuvas num curto espaço de tempo, a dinâmica das correntes oceânicas também causa diminuição da SSS, principalmente nessa região, onde a pluma do Rio Amazonas atravessa a boia PIRATA entre os meses de agosto e dezembro. Para ilustrar esse efeito, apresenta-se o ocorrido no dia 21 de outubro de 2008 (Figura 4.10). Durante todo o dia, o acumulado da precipitação foi menor que 1 mm.h^{-1} , a SWR total foi de $6474,8 \text{ W.m}^{-2}$, com uma amplitude de SST de $0,2^{\circ}\text{C}$, contrariando as expectativas devido ao alto valor de SWR. O Wspd, por sua vez, aparece como protagonista com uma média diária de $5,6 \text{ m.s}^{-1}$ e máximo de $7,4 \text{ m.s}^{-1}$ às 06h00. A SSS começa a diminuir às 00h00 (34,6) atingindo o mínimo às 13h00 (33,6) e retornando a valor de 34,6 às 05h00 do dia 22 de outubro de 2008. A $f\text{CO}_2\text{sw}$ acompanha a oscilação da SSS apresentando valor de $466,9 \mu\text{atm}$ às 00h00 com mínimo às 13h00 ($440,5 \mu\text{atm}$) e retomando a valores de $466,4 \mu\text{atm}$ às 10h00 do dia 22 de outubro de 2008.

Figura 4.10: EveX: impacto da SSS na $f\text{CO}_2\text{sw}$. Relação da SSS com advecção horizontal no dia 21 de outubro de 2008.



Fonte: O autor.

O mecanismo aqui descrito corrobora com a literatura, quando chuvas locais diminuem a salinidade e resfriam a superfície do mar, sendo o reaquecimento proporcional a intensidade do vento (Reverdin et al., 2012). Reverdin et al. (2012) relacionaram os eventos locais de chuva com a diminuição da SSS e SST a partir dos dados obtidos por boias de deriva no oceano tropical, inclusive para a borda oeste do Atlântico tropical. Ressalta-se que poucas são as regiões oceânicas com grandes variações de SSS. A base de monitoramento BATS e ESTOC não apresentaram variações significativas de SSS em curto espaço de tempo (<24h). Na boia PIRATA 6°S-10°W, Lefèvre et al. (2016) correlacionaram o máximo de

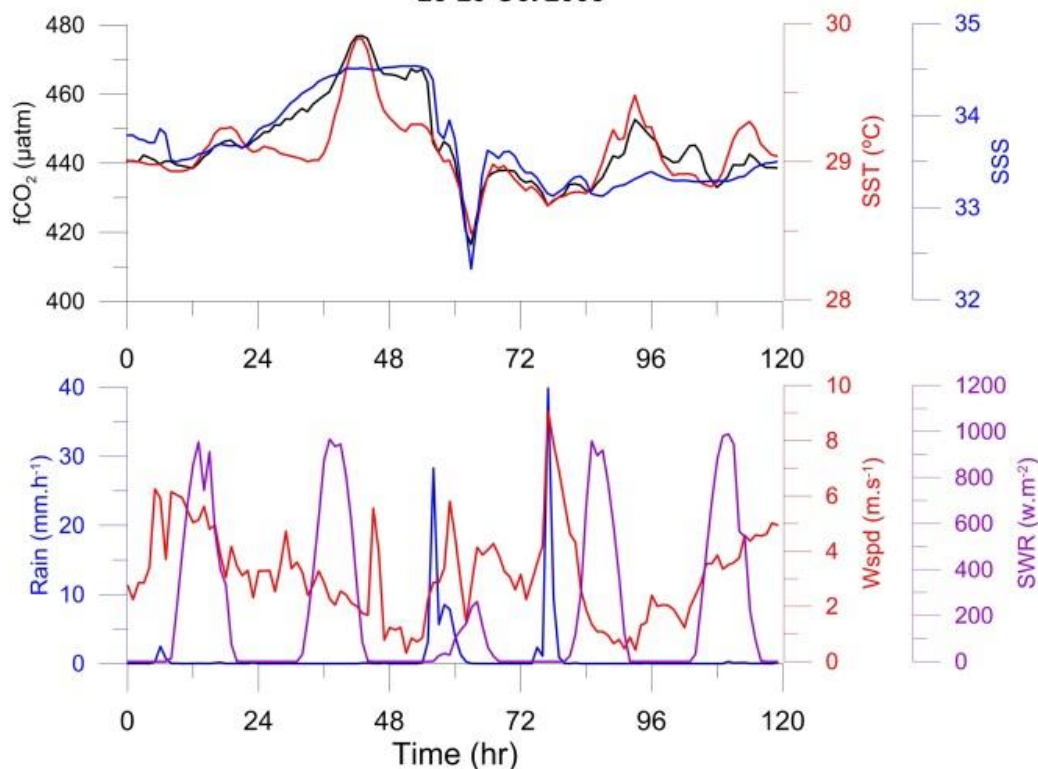
precipitação em Abril, com uma redução da SSS em Junho e consequente redução da $f\text{CO}_2\text{sw}$ para o ano de 2011. Apesar da mudança de SSS não ter sido diretamente relacionada com a precipitação *in-situ*, o movimento horizontal de massas d'água foi um fator importante para essa mudança, destacando sua importância nas variações da $f\text{CO}_2\text{sw}$. Os registros de alta frequência *in-situ* tornam-se importantes, inclusive para SSS uma vez que as mudanças pela chuva duram poucas horas e são difíceis de serem registradas por satélite (Boutin et al., 2013). A salinidade também interfere diretamente na solubilidade do CO_2 , o que explica a diminuição da $f\text{CO}_2\text{sw}$ durante os eventos aqui descritos.

➤ **Combinação das duas categorias de EveX**

Além dos dois casos distintos apresentados acima, existiu a combinação dos dois efeitos no mesmo dia e em dias consecutivos. O próximo exemplo a ser apresentado aconteceu entre os dias 25 e 29 de outubro de 2008 (Figura 4.11).

No dia 26 de outubro, a partir da 00h00, a SSS (33,8) começou a aumentar, gradativamente, atingindo o máximo de 34,5 às 16h00 e permanecendo constante até as 06h00 do dia 27 de outubro. A SST partiu de 29°C às 11h00 até 29,9°C às 19h00, estabilizando às 03h00 do dia 27 em 29,2°C. Esse aumento da SST foi relacionado com SWR (somatório diário = 6784,1 W.m^{-2}) e baixo Wspd, média de 2,4 m.s^{-1} durante o período de SWR (08h00 às 20h00). A $f\text{CO}_2\text{sw}$, assim como a SSS, iniciou (00h00, 447,4 μatm) um aumento gradativo, entretanto, às 16h00 ($f\text{CO}_2\text{sw}$ = 470,5 μatm e SST = 29,6°C) quando a SSS estabilizou, a $f\text{CO}_2\text{sw}$ continuou a aumentar acompanhando a SST e às 19h00 registrou 476,9 μatm . Das 19h00 do dia 26 às 06h00 do dia 27, a $f\text{CO}_2\text{sw}$ acompanhou as oscilações de SST, estabilizando também às 03h00 com valor de 464,2 μatm .

Figura 4.11: EveX: impacto combinado da SST e SSS na $f\text{CO}_2\text{sw}$ entre os dias 25 e 29 de outubro de 2008.
25-29 Oct 2008



Fonte: O autor.

Às 26 horas de EveX nos dias 26 e 27 de outubro de 2008 podem ser divididas em quatro momentos. No primeiro momento (00h00 às 12h00 do dia 26 de outubro), a redução 0,1°C de SST foi insignificante quando comparado ao aumento de 0,5 da SSS que gerou um aumento de 12,1 μatm de $f\text{CO}_2\text{sw}$. Num segundo momento (12h00 às 16h00), a SST aumenta em 0,6 e SSS em 0,2 proporcionando juntos um aumento de $f\text{CO}_2\text{sw}$ de 11 μatm . A terceira etapa (16h00 às 19h00), a SSS não oscilou e a SST aumentou em 0,2°C com aumento de 6,4 μatm de $f\text{CO}_2\text{sw}$. A quarta etapa (19h00 às 03h00), correspondeu a redução da SST em 0,7°C e de $f\text{CO}_2\text{sw}$ de 12,7 μatm com SSS constante. O balanço dessas 26 horas foi um acréscimo de 0,1°C de SST, de 0,7 na SSS e 16,8 μatm de $f\text{CO}_2\text{sw}$. Após três horas de equilíbrio um novo EveX aconteceu.

No dia 27 de outubro, às 06h00 iniciou um decaimento de SST (29,2°C) e de SSS (34,5) seguido da $f\text{CO}_2\text{sw}$ (467,2 μatm), os quais chegaram ao mínimo de 28,4°C, 32,3 e 416,4 μatm às 15h00, respectivamente. Às 21h00 a SST, SSS e $f\text{CO}_2\text{sw}$, estabilizam com valores de 29°C, 33,6 e 437,9 μatm respectivamente.

Durante as nove horas de redução das variáveis, os parâmetros meteorológicos responsáveis pelo evento, apresentaram um somatório diário da SWR de 1229,9 W.m^{-2} , uma média do Wspd de 3 m.s^{-1} e um acumulado de chuva de $59,1 \text{ mm.h}^{-1}$. Das 21h00 do dia 27 às 05h00 do dia 28 de outubro, a SWR foi zero, o Wspd apresentou média de $3,8 \text{ m.s}^{-1}$, com um acumulado de chuva de $53,8 \text{ mm.h}^{-1}$ (03h00 às 07:00), provocou uma redução da SST em $0,3^{\circ}\text{C}$ e da SSS em 0,5, onde a $f\text{CO}_2\text{sw}$ diminuiu $10,2 \mu\text{atm}$.

Às 08h00 do dia 28 de outubro, as primeiras radiações começaram a ser registradas pelo sensor da boia PIRATA 8°N - 38°W , durante as próximas 12 horas de radiação, a SST aumentou atingindo o máximo às 21h00 de $29,5^{\circ}\text{C}$, com o $f\text{CO}_2\text{sw}$ registrando $452,6 \mu\text{atm}$. O somatório diário da SWR foi de $5743,8 \text{ W.m}^{-2}$, com um Wspd médio de 2 m.s^{-1} e acumulado de chuva de $0,2 \text{ mm.h}^{-1}$ das 08h00 às 20h00. A SSS (33,3) manteve-se relativamente constante até as 17h00 do dia 29 de outubro.

O último dia dessa sequência de eventos foi 29 de outubro, que se apresentou dentro da normalidade para o período de agosto a dezembro com uma amplitude de $f\text{CO}_2\text{sw}$ de $14,5 \mu\text{atm}$, SST de $0,5^{\circ}\text{C}$ e SSS de 0,2. Nos parâmetros meteorológicos, o acumulado de chuva foi de 1 mm.h^{-1} , um somatório de SWR de $6670,1 \text{ W.m}^{-2}$ e uma média de Wspd de $3,7 \text{ m.s}^{-1}$ durante as 12h de incidência de SWR. Também representado, assim como o dia 25 de outubro, como controle na comparação com os EveX. Na Tabela 4.3 apresenta-se um resumo desses quatro dias relacionando a diferença entre os valores máximos e mínimos da $f\text{CO}_2\text{sw}$, SST e SSS com a média diária da SWR e Wspd e o acumulado diário de chuva. A combinação dessas quatro variáveis em determinadas horas do dia foram as responsáveis pelo surgimento e intensidade dos EveX.

Tabela 4.3: Resumo da $\Delta f\text{CO}_2\text{sw}$, ΔSST , ΔSSS , média diária de SWR e Wspd e acumulado de chuva nos dias 25 a 29 de outubro de 2008.

Dia	$\Delta f\text{CO}_2\text{sw}$ (μatm)	ΔSST ($^{\circ}\text{C}$)	ΔSSS (psu)	SWR (W.m^{-2})	Wspd (m.s^{-1})	Chuva (mm.h^{-1})
25-Oct	8.1	0.3	0.4	260.4	4.3	4.3
26-Oct	29.5	0.9	0.7	282.7	2.9	0.4
27-Oct	50.9	0.8	2.2	51.3	2.7	59.2
28-Oct	24.9	0.8	0.3	239.3	2.9	54.1
29-Oct	14.5	0.5	0.2	277.9	3.3	0.9

Fonte: O autor.

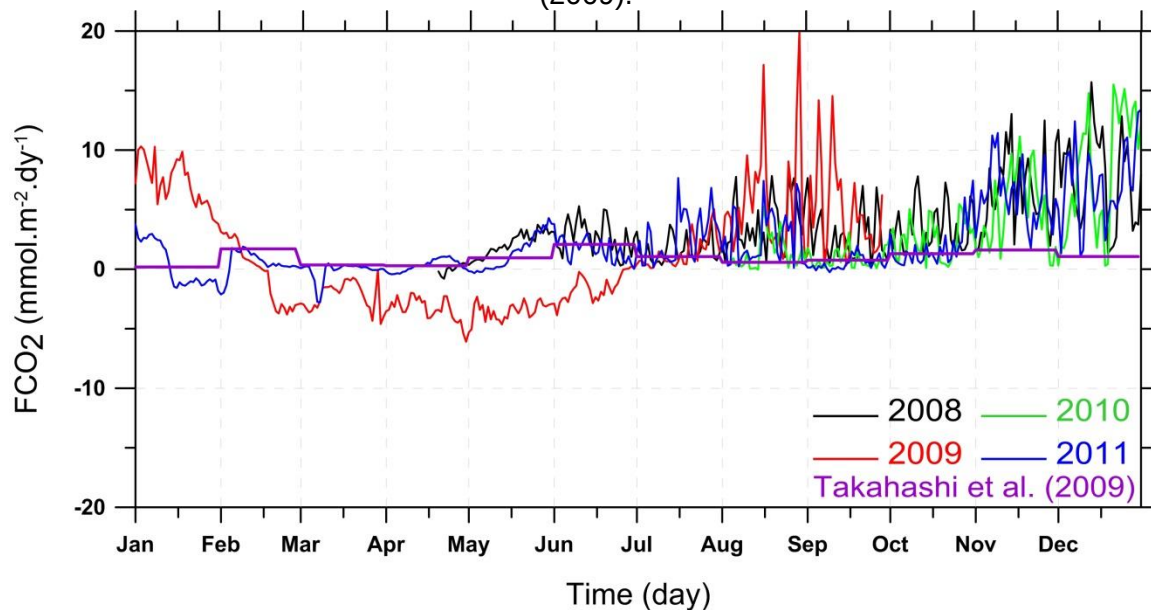
Para compreender o comportamento da $f\text{CO}_2\text{sw}$ na superfície oceânica é preciso levar em consideração todos os processos físicos e biogeoquímicos da região. Os dados de alta frequência permitem que essas variáveis sejam quantificadas e suas variabilidades monitoradas. Os impactos causados por advecção vertical e horizontal com grande influência na camada de mistura precisam serem levados em conta na quantificação do balanço de CO_2 na interface oceano-atmosfera. De acordo com Mahadevan et al. (2011), eventos de mistura vertical acrescentaram até 20 μatm na $p\text{CO}_2$ de superfície, indicando que esses eventos possuem maior efeito quando a camada de mistura é mais superficial. Para Parard et al. (2014) que através da análise de alta frequência de 13 dias na boia PIRATA 6°S-10°W concluíram que os efeitos das ondas internas (*internal waves*), devido a advecção vertical e turbulência, ocasionaram um aumento médio do DIC e da $f\text{CO}_2\text{sw}$ com consequente aumento do FCO_2 . Os resultados de Parard et al. (2014) reforçam a importância das medidas de alta frequência e ressaltam a necessidade de levar em consideração as ondas internas para análise de FCO_2 nas regiões tropicais.

4.4 Cálculo do Fluxo do CO_2

Nesta seção, apresenta-se a sazonalidade do fluxo de CO_2 (FCO_2) e as implicações dos EveX no cálculo do FCO_2 para a região da boia PIRATA 8°N-38°W.

O FCO_2 diário para os anos de 2008-2011 para a região da boia PIRATA 8°N-38°W está representado na Figura 4.12. Devido à ausência de dados horários para SSS no ano de 2009, optou por realizar o FCO_2 diário a fim de analisar a sazonalidade da região. O ano de 2010 não possui dados oceanográficos e meteorológicos no primeiro período (janeiro a julho) devido a problemas técnicos com a boia, entretanto o primeiro período de 2011, apesar de não haver dados de $f\text{CO}_2\text{sw}$ aferidos pelo sensor CARIOCA, possui dados de SST, os quais foram utilizados para estimar a $f\text{CO}_2\text{sw}$ pela equação proposta na sessão 4.2 ($f\text{CO}_2\text{sw} = 24,4 \cdot \text{SST} - 281,1$; $r^2 = 0,8$). O ano de 2008 também não possui dados de SST de janeiro a abril, não sendo possível completar a série anual.

Figura 4.12: Média diária do FCO_2 ($\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) para os anos de 2008 a 2011 na boia PIRATA 8°N-38°W. Em roxo a climatologia mensal para o ano 2000 de Takahashi et al. (2009).



Fonte: O autor.

De janeiro a julho (2008-2011) o FCO_2 médio foi de $+0,6 \pm 2,8 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ($+0,4 \pm 3,4 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ sem contabilizar com 2011) demonstrando que a região se comporta como fonte de CO_2 para atmosfera. Na análise da variabilidade interanual, o FCO_2 médio, no primeiro período de 2008 e 2011, foi positivo ($+1,9$ e $+1,0 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, respectivamente), enquanto que no ano de 2009 foi negativo ($-0,3 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$). Uma vez que o primeiro período de 2008, 2009 e 2011 possuem divergência no quantitativo de meses amostrados, realizou-se uma comparação entre os meses de maio e julho, onde os três anos possuem dados completos. Para esses três meses, o FCO_2 médio foi de $+2,2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2008), $-1,2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2009) e $+1,9 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2011). Comprovando que apesar da região da boia PIRATA 8°N-38°W ser considerada fonte de CO_2 para atmosfera no período de janeiro a julho, existe uma variabilidade interanual onde certos anos podem apresentar-se como sumidouros de CO_2^{atm} . Como apresentado na sessão 4.2, o primeiro período do ano 2009 foi marcado por uma menor média de SST e maior média de Wspd em comparação aos outros anos analisados e conforme registrado por Foltz et al. (2012).

No segundo período (agosto a dezembro de 2008 a 2011), o FCO_2 médio foi de $+4,3 \pm 3,7 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, sete vezes maior que o primeiro período. Na variabilidade

interanual, o FCO_2 médio foi de $+4,9 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2008), $+5,3 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2009), $+3,6 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2010) e $+4,0 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2011). O único período em que os quatro anos possuem dados simultâneos de FCO_2 foi no mês de setembro, no qual foram registrados os menores valores de SSS e os maiores valores de SST para 2008-2011. O FCO_2 médio do mês de setembro foi de $+2,7 \pm 1,9 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2008), $+4,9 \pm 3,8 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2009), $+0,7 \pm 0,7 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2010) e $+0,5 \pm 0,6 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (2011). Sazonalmente falando, o segundo período (Ago-Dez) foi uma grande fonte de CO_2 para atmosfera com elevada variabilidade entre os anos de 2008 e 2011. O ano de 2009 foi caracterizado como um ano anômalo, onde a SST foi a mais alta dos quatro anos, com uma vazão anormalmente positiva do Rio Amazonas que repercutiu no aumento do FCO_2 na região da boia PIRATA 8°N-38°W.

Para correlacionar os efeitos das variações de alta frequência no FCO_2 , o ano de 2008 foi escolhido devido ao maior quantitativo de dados horários ($f\text{CO}_{2\text{sw}}$, SST, SSS, Wspd) e pelos critérios expostos na sessão 4.3. Ao utilizar os dados horários para o cálculo do FCO_2 , no período de agosto a dezembro, obteve-se um incremento de 10% sobre as médias diárias e 30% sobre as médias mensais. Valores de vento superiores a 10 m.s^{-1} e de SST acima de 30°C foram registrados no ano de 2008 e ao utilizar as médias diárias, esses valores foram excluídos, o que acarreta um FCO_2 menor na região. Ao fazer um balanço anual do FCO_2 no ano de 2008 (abril a dezembro), identificou-se que o FCO_2 ($+3,4 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) calculado a partir dos dados horários apresentaram diferença significativa ($>50\%$) em relação ao FCO_2 ($+2,3 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) calculado a partir das médias mensais, demonstrando que o uso de dados mensais para estimar o FCO_2 na região da boia PIRATA 8°N-38°W subestima o fluxo real.

Para Bates e Merlivat (2001), que analisaram a influência do vento de alta frequência sobre o FCO_2 , demonstrando que devido a relação não linear entre a velocidade do vento e a constante de troca gasosa, velocidades de vento superiores a 6 m.s^{-1} provocam um incremento no FCO_2 acima de $8 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Na estação ESTOC, González-Dávila, (2003) inferiu um aumento de 63% no FCO_2 ao utilizar valores de vento aferidos a cada seis horas. Na boia PIRATA 6°S-10°W a diferença entre o FCO_2 a partir de dados de vento horários para médias diárias foram de 3,5%

(Parard et al., 2010). Esses trabalhos corroboram com os resultados aqui encontrados, quando a utilização da média diária da velocidade do vento acarretou valores menores do FCO_2 . Resultados semelhantes aos aqui apresentados, também foram encontrados por Bates et al. (1998) para a estação de BATS, onde o uso de dados de alta frequência geraram uma diferença no FCO_2 entre 10 e 20% quando comparados a valores diários médios que eliminam as oscilações de alta frequência.

Lefèvre et al. (2013) analisaram a $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ a partir de medições realizadas por navios mercantes na rota Le Havre (France) para Santos (Brasil), as quais cruzaram a latitude 8°N , porém a leste da longitude 30°W . Esses autores calcularam um FCO_2 mensal para área compreendida entre as latitudes 8°N e 8°S nos anos de 2008 a 2011. De acordo com os resultados apresentados por Lefèvre et al. (2013), todos os meses dos anos de 2008 a 2011, apresentaram FCO_2 positivo com um valor mínimo de $0,35 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ em Maio de 2011 e máximo de $5,06 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ em Abril de 2010. Apesar de a região analisada por esses autores ser classificada como fonte de CO_2 , no ano de 2009, em torno da latitude 8°N , o FCO_2 de Janeiro e Abril apresentou valores negativos indicando que o primeiro semestre de 2009 foi um sumidouro de CO_2^{atm} . Esses resultados corroboram com os encontrados para a boia PIRATA 8°N - 38°W tanto na classificação como fonte de CO_2 para atmosfera, quanto que o primeiro período de 2009 foi um sumidouro de CO_2^{atm} , reforçando a necessidade de manter um monitoramento temporal constante no Atlântico tropical.

Lefèvre et al. (2016) ao analisarem sete anos de monitoramento constante da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ na boia PIRATA 6°S - 10°W , registraram uma variação mensal média do FCO_2 de $0,51 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (setembro de 2011) a $11,56 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (janeiro de 2007). Numa comparação entre os meses de junho de 2006 a outubro de 2007 ($6,8 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) com o mesmo período para os anos de 2011 a 2012 ($3,4 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) registraram uma redução de 50% no FCO_2 . Essa diferença ocorreu devido a uma diminuição da SST e aumento do vento na região. Corroborando com os resultados aqui apresentados para o primeiro período de 2009, onde as variações anuais de SST e Wspd foram responsáveis pela diminuição do FCO_2 na boia PIRATA 8°N - 38°W . Da mesma forma, Kettle et al. (2009) analisando o impacto da variação diurna da SST no FCO_2 sobre o oceano Atlântico e o mar Mediterrâneo (60°S - 60°N , 60°W -

45°E) nos anos de 2005 e 2006, identificaram que ao utilizar valores horários de SST no cálculo do FCO_2 , provocou um incremento de 9,6 a 30 TgC.a^{-1} para o Atlântico.

Apesar dos trabalhos existentes, existe uma grande defasagem temporal de dados de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ em alta frequência (e.g. medidas horárias) nos oceanos, principalmente no Atlântico tropical. Atualmente, existe apenas cinco bases de monitoramento contínuo de CO_2 no oceano Atlântico tropical, onde apenas duas (boia PIRATA 8°N-38°W (dados aqui apresentados) e 6°S-10°W) são em oceano aberto. É necessário aumentar o número de bases oceanográficas de alta frequência a fim de quantificar de forma mais fidedigna o balanço de CO_2 no oceano Atlântico tropical.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi analisar e quantificar a variabilidade espacial e temporal do fluxo de CO_2 (FCO_2) na interface oceano atmosfera na borda oeste do Oceano Atlântico Tropical a partir dos dados do cruzeiro Camadas Finas III (pluma do Rio Amazonas) e da boia 8°N-38°W do Projeto PIRATA (período de 2008 a 2011), respectivamente.

O cruzeiro oceanográfico Camadas Finas III (CF3) foi realizado em outubro de 2012 percorrendo a pluma do Rio Amazonas. O trajeto do navio atravessou a região estuarina do Rio Amazonas, a porção noroeste da NBC, a retroflexão da NBC e seguiu em direção a leste pela NECC até a coordenada 8°N-38°W.

Os resultados hidrográficos comprovaram as diferentes características de cada região, uma vez identificadas as misturas das águas estuarinas com oceânicas até áreas tipicamente oceânicas onde baixa salinidade foram identificadas e relacionadas com a pluma do Rio Amazonas. Vórtices de mesoescala anticiclônicos foram identificados na retroflexão da NBC, seguindo para leste através da NECC.

O cálculo da $f\text{CO}_{2\text{sw}}$, a partir dos dados de alcalinidade total ($1450 < \text{TA} < 2394 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) e de carbono inorgânico dissolvido ($1303 < \text{DIC} < 2062 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), resultou num valor médio de 407,8 μatm com um FCO_2 variando entre -8,6 e +8,4 $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Espacialmente, a região foi caracterizada como fonte de CO_2 para atmosfera (75% das amostras), entretanto a região inicial de influência da pluma do Rio Amazonas, onde são verificados baixos valores de salinidade superficial, funciona como um sumidouro de CO_2 atmosférico.

A análise inicial das características oceanográficas da região na boia do Projeto PIRATA fundeada a 8°N-38°W, realizada com base nos dados de SST e SSS registrados na boia, permitiu evidenciar uma interanualidade e marcante sazonalidade na região, quando foi possível separar os meses do ano em dois períodos distintos.

Num primeiro período, de janeiro a julho, a região de estudo foi influenciada pela ação da NEC e a variabilidade de $f\text{CO}_{2\text{sw}}$ foi diretamente relacionada à

variabilidade de SST. Nestes meses, caracterizados por uma baixa variação de SSS, foi possível estabelecer a expressão $f\text{CO}_2\text{sw} = 24,4 \cdot \text{SST} - 281,1$ com $r^2 = 0,8$.

Num segundo período, de agosto a dezembro, verificou-se que a região se encontra submetida à ação simultânea de diferentes forçantes meteoceanográficas, tais como: (a) precipitação induzida pela presença da ITCZ; (b) chegada de águas doces da pluma do Rio Amazonas, que são transportadas para leste pela ação da NECC, após retroflexão da NBC; (c) aporte vertical de águas subsuperficiais ricas em CO_2 , decorrentes do bombeamento de Ekman; e (d) variações de alta frequência de SST e SSS, que de maneira inversa produzem variações de alta frequência de $f\text{CO}_2\text{sw}$. Todos estes fatores combinados dificultam a determinação de expressões semi-empíricas simples para a variabilidade de $f\text{CO}_2\text{sw}$ no período agosto-dezembro em função das variáveis SST e/ou SSS.

Através da análise de PSD verificou a presença de ciclo semidiurno e diurno na $f\text{CO}_2\text{sw}$, na SST e na SWR. A anomalia média do ciclo diurno da $f\text{CO}_2\text{sw}$ determinou que 73% das oscilações de $a f\text{CO}_2\text{sw}$ foram causadas pelas variações de $a\text{SST}$ e/ou $a\text{SSS}$, enquanto de 27% foram atribuídas a troca de CO_2 oceano-atmosfera, as misturas horizontais e verticais de massas d'água e atividades biológicas.

Ainda com relação ao período de agosto-dezembro, os dados aqui analisados possibilitaram evidenciar a existência de eventos de oscilações de alta frequência (períodos inferiores a 24 horas) de $f\text{CO}_2\text{sw}$ (referenciados por EveX). A análise destes dados possibilitou identificar dois mecanismos distintos que explicaram as rápidas mudanças na $f\text{CO}_2\text{sw}$.

O primeiro mecanismo associou oscilações positivas de $f\text{CO}_2\text{sw}$ a rápidos aumentos de SST, resultantes da resposta das camadas superficiais as variações da SWR na SST associadas a reduções bruscas de cisalhamento do vento e de perda de calor latente por evaporação (*feedback* do mecanismo WES: *Wind-Evaporation-SST*).

O segundo mecanismo produziu oscilações de alta frequência negativa de $f\text{CO}_2\text{sw}$. Neste caso, altas precipitações e/ou advecção horizontal reduziram a SSS e produziram rápidas reduções de $f\text{CO}_2\text{sw}$ nas camadas superficiais desta região do

oceano. Para o ano de 2008 (agosto a dezembro), 62% dos EveX foram explicados pelo primeiro mecanismo, onde a razão desses EveX foram de 1:5. Esses dois fenômenos que agem de forma oposta na $f\text{CO}_2\text{sw}$ também foram detectados em dias consecutivos e também simultaneamente, contribuindo para a grande variabilidade durante os meses de agosto a dezembro.

A região da boia PIRATA 8°N-38°W, apresentou-se como fonte de CO_2 para atmosfera durante os quatro anos (2008-2011) (FCO_2 médio de $+2,3 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) com marcante sazonalidade e interanualidade. O primeiro período apresentou um FCO_2 médio de $+0,6 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, entretanto devidos as variações interanuais de SST, que controlam a $f\text{CO}_2\text{sw}$ em 80%, e da Wspd, pode-se encontrar FCO_2 negativo (e.g. janeiro-julho de 2009; $-0,3 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$).

No segundo período, o FCO_2 médio foi de $+4,3 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, sendo o mês de setembro com menor fluxo em todos os anos. A utilização dos dados horários, os quais englobam os EveX, para estimar o FCO_2 provocou o aumento em 10% quando comparado a média diária e 30% a média mensal. No balanço anual de 2008, uma diferença significativa (>50%) quanto a utilização de dados horários em vez de dados mensais. Para a região da boia PIRATA 8°N-38°W, a utilização de dados mensais subestima o FCO_2 real.

A boia PIRATA 8°N-38°W encontra-se numa localização privilegiada da borda oeste do oceano Atlântico Tropical sobre influências meteoceanográficas singulares que ocorrem simultaneamente no segundo semestre do ano. A instalação e manutenção do sensor CARIOCA nessa boia, permitiu determinar, pela primeira vez na borda oeste do Atlântico Tropical, a variabilidade sazonal e intrasazonal da $f\text{CO}_2\text{sw}$, contribuindo assim para a real quantificação do FCO_2 .

As perspectivas futuras, proporcionadas pelos resultados aqui apresentados, indicam a realização de modelagem matemática e simulação numérica de alta resolução, e integrando os processos físicos e biogeoquímicos, com objetivo de examinar as variabilidades sazonais, interanuais e espaciais que afetam o balanço de carbono na borda oeste do oceano Atlântico tropical norte.

REFERÊNCIAS

- Abril, G., Martinez, J.-M., Artigas, L.F., Moreira-Turcq, P., Benedetti, M.F., Vidal, L., Meziane, T., Kim, J.-H., Bernardes, M.C., Savoye, N., Deborde, J., Souza, E.L., Albéric, P., Landim de Souza, M.F., Roland, F., 2014. **Amazon River carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands.** *Nature* 505, 395–398. doi:10.1038/nature12797
- Astor, Y.M., Scranton, M.I., Muller-Karger, F., Bohrer, R., García, J., 2005. **fCO₂ variability at the CARIACO tropical coastal upwelling time series station.** *Mar. Chem.* 97, 245–261. doi:10.1016/j.marchem.2005.04.001
- Bakker, D.C.E., Etcheto, J., Boutin, J., Merlivat, L., 2001. **Variability of surface water fCO₂ during seasonal upwelling in the equatorial Atlantic Ocean as observed by a drifting buoy.** *J. Geophys. Res. Ocean.* 106, 9241–9253. doi:10.1029/1999JC000275
- Bakun, A., 1973. **Coastal upwelling indices, west coast of North America, 1946–1971.** NOAA Tech. Rep. NMFS SSFR-671 103. doi:NMFSSSRF-671
- Barnier, B., Reynaud, T., Beckmann, A., Böning, C., Molines, J.-M., Barnard, S., Jia, Y., 2001. **On the seasonal variability and eddies in the North Brazil Current: insights from model intercomparison experiments.** *Prog. Oceanogr.* 48, 195–230. doi:10.1016/S0079-6611(01)00005-2
- Bates, N.R., Merlivat, L., 2001. **The influence of short-term wind variability on air-sea CO₂ exchange.** *Geophys. Res. Lett.* 28, 3281–3284. doi:10.1029/2001GL012897
- Bates, N.R., Merlivat, L., Beaumont, L., Pequignet, A.C., 2000. **Intercomparison of shipboard and moored CARIOCA buoy seawater fCO₂ measurements in the Sargasso Sea.** *Mar. Chem.* 72, 239–255. doi:10.1016/S0304-4203(00)00084-0

- Bates, N.R., Michaels, A.F., Knap, A.H., 1996. **Seasonal and interannual variability of oceanic carbon dioxide species at the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site.** Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr. 43, 347–383. doi:10.1016/0967-0645(95)00093-3
- Bates, N.R., Takahashi, T., Chipman, D.W., Knap, A.H., 1998. **Variability of pCO₂ on diel to seasonal timescales in the Sargasso Sea near Bermuda.** J. Geophys. Res. 103, 15567–15585.
- Baumgartner, A., and Reichel, E. (1975). **The world water balance.** Elsevier, New York, p 179
- Bonou, F.K., Noriega, C., Lefèvre, N., Araujo, M., 2016. **Distribution of CO₂ parameters in the Western Tropical Atlantic Ocean.** Dyn. Atmos. Ocean. 73, 47–60. doi:10.1016/j.dynatmoce.2015.12.001
- Bourlès, B., Gouriou, Y., Chuchla, R., 1999. **On the circulation in the upper layer of the western equatorial Atlantic.** J. Geophys. Res. 104, 21151. doi:10.1029/1999JC900058
- Bourlès, B., Lumpkin, R., McPhaden, M.J., Hernandez, F., Nobre, P., Campos, E., Yu, L., Planton, S., Busalacchi, A., Moura, A.D., Servain, J., Trotte, J., 2008. **The Pirata Program: History, accomplishments, and future directions.** Bull. Am. Meteorol. Soc. 89, 1111–1125. doi:10.1175/2008BAMS2462.1
- Bourles, B., Molinari, R.L., Johns, E., Wilson, W.D., Leaman, K.D., 1999. **Upper layer currents in the western tropical North Atlantic (1989-1991).** J. Geophys. Res. Ocean. 104, 1361–1375. doi:10.1029/1998JC900025
- Boutin, J., Martin, N., Reverdin, G., Yin, X., Gaillard, F., 2013. **Sea surface freshening inferred from SMOS and ARGO salinity: impact of rain.** Ocean Sci. 9, 183–192. doi:10.5194/os-9-183-2013
- Boutin, J., Merlivat, L., 2009. **New in situ estimates of carbon biological production rates in the southern ocean from CARIOCA drifter measurements.** Geophys. Res. Lett. 36, 1–6. doi:10.1029/2009GL038307

- Boutin, J., Merlivat, L., Hénocq, C., Martin, N., Sallée, J.B., 2008. **Air-sea CO₂ flux variability in frontal regions of the Southern Ocean from CARbon Interface Ocean Atmosphere drifters.** *Limnol. Oceanogr.* 53, 2062–2079. doi:10.4319/lo.2008.53.5_part_2.2062
- Brandt, P., Caniaux, G., Bourlès, B., Lazar, A., Dengler, M., Funk, A., Hormann, V., Giordani, H., Marin, F., 2011. **Equatorial upper-ocean dynamics and their interaction with the West African monsoon.** *Atmos. Sci. Lett.* 12, 24–30. doi:10.1002/asl.287
- Brandt, P., Schott, F.A., Provost, C., Kartavtseff, A., Hormann, V., Bourlès, B., Fischer, J., 2006. **Circulation in the central equatorial Atlantic: Mean and intraseasonal to seasonal variability.** *Geophys. Res. Lett.* 33, L07609. doi:10.1029/2005GL025498
- Carton, J.A., 1991. **Effect of seasonal surface freshwater flux on sea surface temperature in the tropical Atlantic Ocean.** *J. Geophys. Res.* 96, 12593. doi:10.1029/91JC01256
- Castelao, R.M., Barth, J.A., 2006. **Upwelling around Cabo Frio, Brazil: The importance of wind stress curl.** *Geophys. Res. Lett.* 33, 2–5. doi:10.1029/2005GL025182
- Chen, C.-T.A., Huang, T.-H., Fu, Y.-H., Bai, Y., He, X., 2012. **Strong sources of CO₂ in upper estuaries become sinks of CO₂ in large river plumes.** *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 4, 179–185. doi:10.1016/j.cosust.2012.02.003
- Coles, V.J., Brooks, M.T., Hopkins, J., Stukel, M.R., Yager, P.L., Hood, R.R., 2013. **The pathways and properties of the Amazon river plume in the tropical North Atlantic Ocean.** *J. Geophys. Res. Ocean.* 118, 6894–6913. doi:10.1002/2013JC008981
- Cooley, S.R., Coles, V.J., Subramaniam, A., Yager, P.L., 2007. **Seasonal variations in the Amazon plume-related atmospheric carbon sink.** *Global Biogeochem. Cycles* 21, 1–15. doi:10.1029/2006GB002831

Cooley, S.R., Yager, P.L., 2006. **Physical and biological contributions to the western tropical North Atlantic Ocean carbon sink formed by the Amazon River plume.** J. Geophys. Res. 111, C08018. doi:10.1029/2005JC002954

Copin-Montégut, C., Bégovic, M., Merlivat, L., 2004. **Variability of the partial pressure of CO₂ on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea.** Mar. Chem. 85, 169–189. doi:10.1016/j.marchem.2003.10.005

Demaster, D.J., Pope, R.H., 1996. **Nutrient dynamics in Amazon shelf waters: results from AMASSEDs.** Cont. Shelf Res. 16, 263–289. doi:10.1016/0278-4343(95)00008

Denman, K., Christian, J.R., Steiner, N., Pörtner, H.-O., Nojiri, Y., 2011. **Potential impacts of future ocean acidification on marine ecosystems and fisheries: current knowledge and recommendations for future research.** ICES J. Mar. Sci. 68, 1019–1029. doi:10.1093/icesjms/fsr074

Denman, K.L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P.M., Dickinson, R.E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., Dias, P.L. da S., Wofsy, S.C., Zhang, X., 2007. **Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry.** In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin.

Dickson, A.G., 1990a. **Standard potential of the reaction: $\text{AgCl(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{(g)} = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K.** J. Chem. Thermodyn. 22, 113–127. doi:10.1016/0021-9614(90)90074-Z

Dickson, A.G., 1990b. **Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K.** Deep Sea Res. Part A, Oceanogr. Res. Pap. 37, 755–766. doi:10.1016/0198-0149(90)90004-F

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 Res. Part A, Oceanogr. Res. Pap. 28, 609–623. doi:10.1016/0198-0149(81)90121-7

Dickson, A.G., Millero, F.J., 1987. **A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media.** Deep Sea Res. Part A, Oceanogr. Res. Pap. 34, 1733–1743. doi:10.1016/0198-0149(87)90021-5

Dickson, A.G., Sabine, C.L., Christian, J.R., 2007. **Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements.**

DOE (1994) **Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water.** version 2 , A. G. Dickson & C. Goyet, eds., ORNL/CDIAC-74

Doney, S.C., Balch, W.M., Fabry, V.J., Feely, R.A., 2009. **Ocean Acidification A Critical Emerging Problem.** Oceanography 22, 16–25. doi:10.5670/oceanog.2009.93

Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas, J.A., 2009. **Ocean Acidification : The Other CO₂ Problem.** Ann. Rev. Mar. Sci. 169–194. doi:10.1146/annurev.marine.010908.163834

Edmond, J.M., 1970. **High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration.** Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr. 17, 737–750. doi:10.1016/0011-7471(70)90038-0

Fabry, V.J., Seibel, B.A., Feely, R.A., Orr, J.C., 2008. **Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes.** ICES J. Mar. Sci. 65, 414–432.

Feely, R.A., Sabine, C.L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V.J., Millero, F.J., 2004. **Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans.** Science (80-.). 305, 362–366. doi:10.1126/science.1097329

Feely, R.A., Sabine, C.L., Lee, K., Millero, F.J., Lamb, M.F., Greeley, D., Bullister, J.L., Key, R.M., Peng, T., Kozyr, A., Ono, T., Wong, C.S., 2002. **In situ calcium carbonate dissolution in the Pacific Ocean.** Global Biogeochem. Cycles 16, 1–12. doi:10.1029/2002GB001866

- Ffield, A., 2005. **North Brazil current rings viewed by TRMM Microwave Imager SST and the influence of the Amazon Plume.** Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 52, 137–160. doi:10.1016/j.dsr.2004.05.013
- Foltz, G.R., McPhaden, M.J., Lumpkin, R., 2012. **A strong atlantic meridional mode event in 2009: The role of mixed: Layer dynamics.** J. Clim. 25, 363–380. doi:10.1175/JCLI-D-11-00150.1
- Foltz, G.R., Schmid, C., Lumpkin, R., 2015. **Transport of Surface Freshwater from the Equatorial to the Subtropical North Atlantic Ocean.** J. Phys. Oceanogr. 45, 1086–1102. doi:10.1175/JPO-D-14-0189.1
- Fonseca, C. a., Goni, G.J., Johns, W.E., Campos, E.J.D., 2004. **Investigation of the North Brazil Current retroflexion and North Equatorial Countercurrent variability.** Geophys. Res. Lett. 31, 1–5. doi:10.1029/2004GL020054
- Garzoli, S., Richardson, L., 1989. **Low-Frequency Meandering of the Atlantic North Equatorial Countercurrent.** J. Geophys. Res. 94, 2079–2090.
- González-Dávila, M., 2003. **Seasonal and interannual variability of sea-surface carbon dioxide species at the European Station for Time Series in the Ocean at the Canary Islands (ESTOC) between 1996 and 2000.** Global Biogeochem. Cycles 17. doi:10.1029/2002GB001993
- González-Dávila, M., Santana-Casiano, J.M., González-Dávila, E.F., 2007. **Interannual variability of the upper ocean carbon cycle in the northeast Atlantic Ocean.** Geophys. Res. Lett. 34, 1–7. doi:10.1029/2006GL028145
- Goyet, C., Peltzer, E.T., 1994. **Comparison of the August-September 1991 and 1979 surface partial pressure of CO₂ distribution in the Equatorial Pacific Ocean near 150 ° W.** Mar. Chem. 45, 257–266.
- Goyet, C., Peltzer, T., 1997. **Variation of CO₂ partial pressure in surface seawater in the equatorial Pacific Ocean.** Deep Sea Res. Part I 44, 1611–1625.
- Grodsky, S.A., Carton, J.A., Bryan, F.O., 2014. **A curious local surface salinity maximum in the northwestern tropical Atlantic.** J. Geophys. Res. Ocean. 119, 484–495. doi:10.1002/2013JC009450

- Grodsky, S.A., Reverdin, G., Carton, J.A., Coles, V.J., 2014. **Year-to-year salinity changes in the Amazon plume: Contrasting 2011 and 2012 Aquarius/SACD and SMOS satellite data.** Remote Sens. Environ. 140, 14–22. doi:10.1016/j.rse.2013.08.033
- Hood, E.M., Wanninkhof, R., Merlivat, L., 2001. **Short timescale variations of $f\text{CO}_2$ in a North Atlantic warm-core eddy: Results from the Gas-Ex 98 carbon interface ocean atmosphere (CARIOCA) buoy data.** J. Geophys. Res. Ocean. 106, 2561–2572. doi:10.1029/1999JC000278
- Hormann, V., Lumpkin, R., Foltz, G.R., 2012. **Interannual North Equatorial Countercurrent variability and its relation to tropical Atlantic climate modes.** J. Geophys. Res. Ocean. 117, 1–17. doi:10.1029/2011JC007697
- Hu, C., Montgomery, E.T., Schmitt, R.W., Muller-Karger, F.E., 2004. **The dispersal of the Amazon and Orinoco River water in the tropical Atlantic and Caribbean Sea: Observation from space and S-PALACE floats.** Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr. 51, 1151–1171. doi:10.1016/j.dsr2.2004.04.001
- Ibáñez, J.S.P., Araujo, M., Lefèvre, N., 2016. **The overlooked tropical oceanic CO₂ sink.** Geophys. Res. Lett. 43, 3804–3812. doi:10.1002/2016GL068020
- Ibáñez, J.S.P., Durrant, D., Araujo, M., Lefèvre, N., 2015. **Seasonal and interannual variability of sea-air CO₂ fluxes in the tropical Atlantic affected by the Amazon River plume.** Global Biogeochem. Cycles 29, 1640–1655. doi:10.1002/2015GB005110
- IPCC, 2007. Climate Change 2007: **The Physical Science Basis.** Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller. Cambridge Univ. Press. Cambridge, United Kingdom New York, NY, USA 996.
- Johns, W.E., Lee, T.N., Beardsley, R.C., Candela, J., Limeburner, R., Castro, B., 1998. **Annual Cycle and Variability of the North Brazil Current.** J. Phys. Oceanogr. 28, 103–128. doi:10.1175/1520-0485(1998)028<0103:ACAVOT>2.0.CO;2

Kawai, Y., Wada, a, 2007. **Diurnal Sea Surface Temperature Variation and Its Impact on the Atmosphere and Ocean: A Review.** J. Oceanogr. 63, 721–744. doi:10.1007/s10872-007-0063-0

Kettle, H., Merchant, C.J., Jeffery, C.D., Filipiak, M.J., Gentemann, C.L., 2009. **The impact of diurnal variability in sea surface temperature on the central Atlantic air-sea CO₂ flux.** Atmos. Chem. Phys. 9, 529–541. doi:10.5194/acp-9-529-2009

Key, R.M., Kozyr, A., Sabine, C.L., Lee, K., Wanninkhof, R., Bullister, J.L., Feely, R.A., Millero, F.J., Mordy, C., Peng, T.-H., 2004. **A global ocean carbon climatology: Results from Global Data Analysis Project (GLODAP).** Global Biogeochem. Cycles 18, n/a-n/a. doi:10.1029/2004GB002247

Koffi, U., Lefèvre, N., Kouadio, G., Boutin, J., 2010. **Surface CO₂ parameters and air-sea CO₂ flux distribution in the eastern equatorial Atlantic Ocean.** J. Mar. Syst. 82, 135–144. doi:10.1016/j.jmarsys.2010.04.010

Körtzinger, A., 2003. **A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon River plume.** Geophys. Res. Lett. 30, n/a--n/a. doi:10.1029/2003GL018841

Landschützer, P., Gruber, N., Bakker, D.C.E., Schuster, U., 2014. **Recent variability of the global ocean carbon sink.** Global Biogeochem. Cycles 28, 927–949. doi:10.1002/2014GB004853

Le Quéré, C., Moriarty, R., Andrew, R.M., Canadell, J.G., Sitch, S., Korsbakken, J.I., Friedlingstein, P., Peters, G.P., Andres, R.J., Boden, T.A., Houghton, R.A., House, J.I., Keeling, R.F., Tans, P., Arneeth, A., Bakker, D.C.E., Barbero, L., Bopp, L., Chang, J., Chevallier, F., Chini, L.P., Ciais, P., Fader, M., Feely, R.A., Gkritzalis, T., Harris, I., Hauck, J., Ilyina, T., Jain, A.K., Kato, E., Kitidis, V., Klein Goldewijk, K., Koven, C., Landschützer, P., Lauvset, S.K., Lefèvre, N., Lenton, A., Lima, I.D., Metzl, N., Millero, F., Munro, D.R., Murata, A., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S., Nojiri, Y., O'Brien, K., Olsen, A., Ono, T., Pérez, F.F., Pfeil, B., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Rödenbeck, C., Saito, S., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Steinhoff, T., Stocker, B.D., Sutton, A.J., Takahashi, T., Tilbrook, B., van der Laan-Luijkx, I.T., van der Werf, G.R., van Heuven, S., Vandemark, D., Viovy, N., Wiltshire, A., Zaehle, S., Zeng, N., 2015. **Global Carbon Budget 2015**. Earth Syst. Sci. Data 7, 349–396. doi:10.5194/essd-7-349-2015

Lefèvre, N., Caniaux, G., Janicot, S., Gueye, A.K., 2013. **Increased CO₂ outgassing in February-May 2010 in the tropical Atlantic following the 2009 Pacific El Niño**. J. Geophys. Res. Ocean. 118, 1645–1657. doi:10.1002/jgrc.20107

Lefèvre, N., Diverres, D., Gallois, F., 2010. **Origin of CO₂ undersaturation in the western tropical Atlantic**. Tellus B 62, 595–607. doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00475.x

Lefèvre, N., Guillot, A., Beaumont, L., Danguy, T., 2008. **Variability of fCO₂ in the Eastern Tropical Atlantic from a moored buoy**. J. Geophys. Res. 113, C01015. doi:10.1029/2007JC004146

Lefèvre, N., Moore, G., Aiken, J., Watson, A., Cooper, D., Ling, R., 1998. **Variability of p CO₂ in the tropical Atlantic in 1995**. J. Geophys. Res. Ocean. 103, 5623–5634. doi:10.1029/97JC02303

Lefèvre, N., Urbano, D.F., Gallois, F., Diverres, D., 2014. **Impact of physical processes on the seasonal distribution of the fugacity of CO₂ in the western tropical Atlantic**. J. Geophys. Res. Ocean. 1–18. doi:10.1002/2013JC009248. Received

Lefèvre, N., Veleda, D., Araujo, M., Caniaux, G., 2016. **Variability and trends of carbon parameters at a time series in the eastern tropical Atlantic.** Tellus B 68, 1–16. doi:10.3402/tellusb.v68.30305

Leinweber, A., Gruber, N., Frenzel, H., Friederich, G.E., Chavez, F.P., 2009. **Diurnal carbon cycling in the surface ocean and lower atmosphere of Santa Monica Bay, California.** Geophys. Res. Lett. 36, 3–7. doi:10.1029/2008GL037018

Lentz S.J., Limeburner, R. (1995). **The Amazon River Plume during Amassed: spatial characteristics and salinity variables.** J Geophys Res. 100(C2): 2355–2375.

Lumpkin, R., Garzoli, S.L., 2005. **Near-surface circulation in the Tropical Atlantic Ocean.** Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 52, 495–518. doi:10.1016/j.dsr.2004.09.001

Mahadevan, a, Tagliabue, A., Bopp, L., Lenton, A., Memery, L., Levy, M., 2011. **Impact of episodic vertical fluxes on sea surface pCO₂.** Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 369, 2009–2025. doi:10.1098/rsta.2010.0340

Mahajan, S., Saravanan, R., Chang, P., 2010. **Free and forced variability of the tropical Atlantic ocean: Role of the wind-evaporation-sea surface temperature feedback.** J. Clim. 23, 5958–5977. doi:10.1175/2010JCLI3304.1

Mayorga, E., Aufdenkampe, A.K., Masiello, C. a, Krusche, A. V, Hedges, J.I., Quay, P.D., Richey, J.E., Brown, T. a, 2005. **Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers.** Nature 436, 538–41. doi:10.1038/nature03880

Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E., Pytkowicz, R.M., 1973. **Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure¹.** Limnol. Oceanogr. 18, 897–907. doi:10.4319/lo.1973.18.6.0897

Merlivat, L., Boutin, J., D'Ovidio, F., 2015. **Carbon, oxygen and biological productivity in the Southern Ocean in and out the Kerguelen plume: CARIOCA drifter results.** Biogeosciences 12, 3513–3524. doi:10.5194/bg-12-3513-2015

- Moussa, H., Benallal, M.A., Goyet, C., Lefèvre, N., 2016. **Satellite-derived CO₂ fugacity in surface seawater of the tropical Atlantic Ocean using a feedforward neural network.** *Int. J. Remote Sens.* 37, 580–598. doi:10.1080/01431161.2015.1131872
- Neto, A.V.N., da Silva, A.C., 2014. **Seawater temperature changes associated with the North Brazil current dynamics.** *Ocean Dyn.* 64, 13–27. doi:10.1007/s10236-013-0667-4
- Olsen, A., 2004. **Diurnal variations of surface ocean p CO₂ and sea-air CO₂ flux evaluated using remotely sensed data.** *Geophys. Res. Lett.* 31, L20304. doi:10.1029/2004GL020583
- Padin, X.A., Vazquez-Rodriguez, M., Castaao, M., Velo, A., Alonso-Perez, F., Gago, J., Gilcoto, M., AlvarezM., Pardo, P.C., De La Paz, M., Rios, A.F., Perez, F.F., 2010. **Air-Sea CO₂ fluxes in the atlantic as measured during boreal spring and autumn.** *Biogeosciences* 7, 1587–1606. doi:10.5194/bg-7-1587-2010
- Parard, G., Boutin, J., Cuypers, Y., Bouruet-Aubertot, P., Caniaux, G., 2014. **On the physical and biogeochemical processes driving the high frequency variability of CO₂ fugacity at 6°S, 10°W: Potential role of the internal waves.** *J. Geophys. Res. Ocean.* 119, 8357–8374. doi:10.1002/2014JC009965
- Parard, G., Lefèvre, N., Boutin, J., 2010. **Sea water fugacity of CO₂ at the PIRATA mooring at 6°S, 10°W.** *Tellus B* 62, 636–648. doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00503.x
- Park, G.H., Wanninkhof, R., 2012. **A large increase of the CO₂ sink in the western tropical North Atlantic from 2002 to 2009.** *J. Geophys. Res. Ocean.* 117, 1–10. doi:10.1029/2011JC007803
- Pérez-Santos, I., Schneider, W., Sobarzo, M., Montoya-Sánchez, R., Valle-Levinson, A., Garcés-Vargas, J., 2010. **Surface wind variability and its implications for the Yucatan basin-Caribbean Sea dynamics.** *J. Geophys. Res. Ocean.* 115, 1–15. doi:10.1029/2010JC006292

- Pickett, M.H., Paduan, J.D., 2003. **Ekman transport and pumping in the California Current based on the U.S. Navy's high-resolution atmospheric model (COAMPS)**. J. Geophys. Res. 108, 1–10. doi:10.1029/2003JC001902
- Reverdin, G., Morisset, S., Boutin, J., Martin, N., 2012. **Rain-induced variability of near sea-surface T and S from drifter data**. J. Geophys. Res. Ocean. 117, 1–13. doi:10.1029/2011JC007549
- Richardson, P.L., McKee, T.K., 1984. **Average Seasonal Variation of the Atlantic Equatorial Currents from Historical Ship Drifts**. J. Phys. Oceanogr. 14, 1226–1238. doi:10.1175/1520-0485(1984)014<1226:ASVOTA>2.0.CO;2
- Richey, J.E., Hedges, J.I., Devol, A.H., Quay, P.D., Victoria, R., Martinelli, L., Forsberg, B.R., 1990. **Biogeochemistry of carbon in the Amazon River**. Limnol. Oceanogr. 35, 352–371. doi:10.4319/lo.1990.35.2.0352
- Richey, J.E., Melack, J.M., Aufdenkampe, A.K., Ballester, V.M., Hess, L.L., 2002. **Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂**. Nature 416, 617–620. doi:10.1038/416617a
- Richey, J.E., Nobre, C., Deser, C., 1989. **Amazon river discharge and climate variability: 1903-1985**. Science (80-.). doi:10.1126/science.246.4926.101
- Robbins, L.L., Hansen, M.E., Kleypas, J. a, Meylan, S.C., 2010. **CO₂calc - a user-friendly seawater carbon calculator for Windows, Mac OS X and iOS (iPhone)**. U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. 2010-1280 17.
- Santana-Casiano, J.M., González-Dávila, M., Rueda, M.J., Llinás, O., González-Dávila, E.F., 2007. **The interannual variability of oceanic CO₂ parameters in the northeast Atlantic subtropical gyre at the ESTOC site**. Global Biogeochem. Cycles 21, 1–16. doi:10.1029/2006GB002788
- Santana Casiano, J.M., González Dávila, M., Laglera Baquer, L.M., Rodríguez Somoza, M.J., 2001. **Carbon dioxide system in the Canary region during October 1995**. Sci. Mar. 65, 41–50. doi:10.3989/scimar.2001.65s141

Schuster, U., McKinley, G. a., Bates, N., Chevallier, F., Doney, S.C., Fay, a. R., González-Dávila, M., Gruber, N., Jones, S., Krijnen, J., Landschützer, P., Lefèvre, N., Manizza, M., Mathis, J., Metzl, N., Olsen, a., Rios, a. F., Rödenbeck, C., Santana-Casiano, J.M., Takahashi, T., Wanninkhof, R., Watson, a. J., 2013. **An assessment of the Atlantic and Arctic sea–air CO₂ fluxes, 1990–2009.** Biogeosciences 10, 607–627. doi:10.5194/bg-10-607-2013

Servain, J., Picaut, J., Busalacchi, A., 1985. **Interannual and seasonal variability of the tropical Atlantic ocean depicted by sixteen years of sea surface temperature and wind stress.** in: Coupled OceanAtmosphere Models. pp. 211–237.

Silva, A., Araujo, M., Medeiros, C., Silva, M., Bourles, B., 2005. **Seasonal changes in the mixed and barrier layers in the western Equatorial Atlantic.** Brazilian J. Oceanogr. 53, 83–98. doi:10.1590/S1679-87592005000200001

Silva, A.C., Araujo, M., Bourlès, B., 2010. **Seasonal variability of the Amazon river plume during Revizee program.** Trop. Oceanogr. 38, 70–81.

Silva, A.C., Bourles, B., Araujo, M., 2009. **Circulation of the thermocline salinity maximum waters off the Northern Brazil as inferred from in situ measurements and numerical results.** Ann. Geophys. 27, 1861–1873. doi:10.5194/angeo-27-1861-2009

Smith, W.O., Demaster, D.J., 1996. **Phytoplankton biomass and productivity in the Amazon River plume: correlation with seasonal river discharge.** Cont. Shelf Res. 16, 291–319. doi:10.1016/0278-4343(95)00007-N

Stramma, L., Fischer, J., Brandt, P., Schott, F., 2003. **Circulation , variability and near-equatorial meridional flow in the central tropical Atlantic.** Interhemispheric Water Exch. Atl. Ocean 68, 1–22. doi:10.1016/S0422-9894(03)80141-1

Stramma, L., Rhein, M., Brandt, P., Dengler, M., Buning, C., Walter, M., 2005. **Upper ocean circulation in the western tropical Atlantic in boreal fall 2000.** Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 52, 221–240. doi:10.1016/j.dsr.2004.07.021

Subramaniam, A., Yager, P.L., Carpenter, E.J., Mahaffey, C., Bjorkman, K., Cooley, S., Kustka, A.B., Montoya, J.P., Sanudo-Wilhelmy, S.A., Shipe, R., Capone, D.G., 2008. **Amazon River enhances diazotrophy and carbon sequestration in the tropical North Atlantic Ocean.** *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 10460–10465. doi:10.1073/pnas.0710279105

Takahashi, T., Feely, R.A., Weiss, R.F., Wanninkhof, R.H., Chipman, D.W., Sutherland, S.C., Takahashi, T.T., 1997. **Global air-sea flux of CO₂: An estimate based on measurements of sea – air pCO₂ difference.** *Proc. Natl. Acad. Sci.* 94, 8292–8299.

Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J.G., Chipman, D.W., Sutherland, S.C., 1993. **Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study.** *Global Biogeochem. Cycles.* doi:10.1029/93gb02263

Takahashi, T., Sutherland, S.C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Sabine, C., Olafsson, J., Nojiri, Y., 2002. **Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects.** *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 1601–1622. doi:10.1016/S0967-0645(02)00003-6

Takahashi, T., Sutherland, S.C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R.A., Chipman, D.W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D.C.E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T.S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C.S., Delille, B., Bates, N.R., de Baar, H.J.W., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T.S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C.S., Delille, B., Bates, N.R., de Baar, H.J.W., 2009. **Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans.** *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 56, 554–577. doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.009

Ternon, J.F., Oudot, C., Dessier, a., Diverres, D., 2000. A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic ocean: **The role of the Amazon River discharge.** *Mar. Chem.* 68, 183–201. doi:10.1016/S0304-4203(99)00077-8

Ternon, J.F., Oudot, C., Dessier, a, Diverres, D., 2000. **A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic ocean: the role of the Amazon River discharge** AN - prod.academic_MSTAR_17433759; 4655977. Mar. Chem. 68, 183–201. doi:10.1016/S0304-4203(99)00077-8

Tyaquicã, P., D. Veleda, M. Araujo, M. Costa. **Pacific ENSO change enhances chlorophyll a concentration in the Amazon River plume**. Scientific Report (*in revision*) (2017).

Urbano, D.F., De Almeida, R. a F., Nobre, P., Almeida, R.A.F. De, Nobre, P., 2008. **Equatorial undercurrent and North equatorial countercurrent at 38°W: A new perspective from direct velocity data**. J. Geophys. Res. Ocean. 113, 1–16. doi:10.1029/2007JC004215

Urbano, D.F., Jochum, M., da Silveira, I.C.A., 2006. **Rediscovering the second core of the Atlantic NECC**. Ocean Model. 12, 1–15. doi:10.1016/j.ocemod.2005.04.003

Wade, M., Caniaux, G., DuPenhoat, Y., Dengler, M., Giordani, H., Hummels, R., 2011. **A one-dimensional modeling study of the diurnal cycle in the equatorial Atlantic at the PIRATA buoys during the EGEE-3 campaign**. Ocean Dyn. 61, 1–20. doi:10.1007/s10236-010-0337-8

Wang, X., Murtugudde, R., Hackert, E., Wang, J., Beauchamp, J., 2015. **Seasonal to decadal variations of sea surface p CO₂ and sea-air CO₂ flux in the equatorial oceans over 1984-2013: A basin-scale comparison of the Pacific and Atlantic Oceans**. Global Biogeochem. Cycles 29, 597–609. doi:10.1002/2014GB005031

Wanninkhof, R., 1992. **Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean**. J. Geophys. Res. 97, 7373. doi:10.1029/92JC00188

Weiss, R.F., 1974. **Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas**. Mar. Chem. 2, 203–215. doi:10.1016/0304-4203(74)90015-2

Weiss, R.F., Price, B.A., 1980. **Nitrous oxide solubility in water seawater**. Mar. Chem. 8, 347–359.

- Wilson, W.D., Johns, W.E., Garzoli, S.L., 2002. **Velocity structure of North Brazil Current rings**. *Geophys. Res. Lett.* 29, 114-1-114-4. doi:10.1029/2001GL013869
- Woosley, R.J., Millero, F.J., Wanninkhof, R., 2016. **Rapid anthropogenic changes in CO₂ and pH in the Atlantic Ocean: 2003-2014**. *Global Biogeochem. Cycles* 30, 70–90. doi:10.1002/2015GB005248
- Xie, S.-P., 1996. **Westward Propagation of Latitudinal Asymmetry in a Coupled Ocean–Atmosphere Model**. *J. Atmos. Sci.* 53, 3236–3250. doi:10.1175/1520-0469(1996)053<3236:WPOLAI>2.0.CO;2
- Xie, S.-P., Philander, S.G.H., 1994. **A coupled ocean-atmosphere model of relevance to the ITCZ in the eastern Pacific**. *Tellus A*. doi:10.3402/tellusa.v46i4.15484
- Yeung, L.Y., Berelson, W.M., Young, E.D., Prokopenko, M.G., Rollins, N., Coles, V.J., Montoya, J.P., Carpenter, E.J., Steinberg, D.K., Foster, R.A., Capone, D.G., Yager, P.L., 2012. **Impact of diatom-diazotroph associations on carbon export in the Amazon River plume**. *Geophys. Res. Lett.* 39, 1–6. doi:10.1029/2012GL053356
- Yoo, J.-M., Carton, J.A., 1990. **Annual and Interannual Variation of the Freshwater Budget in the Tropical Atlantic Ocean and the Caribbean Sea**. *J. Phys. Oceanogr.* 20, 831–845. doi:10.1175/1520-0485(1990)020<0831:AAIVOT>2.0.CO;2
- Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D.A., 2001. **CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes**. Elsevier Oceanogr. Ser. 65, 346. doi:10.1016/S0924-7963(02)00179-3
- Zhang, D., McPhaden, M.J., William, J.E., 2003. **Observational Evidence for Flow between the Subtropical and Tropical Atlantic : The Atlantic Subtropical Cells ***. *J. Phys. Oceanogr.* 33, 1783–1797.

APÊNDICE

Artigo submetido e aceito na revista Dynamics of Atmospheres and Oceans, DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.dynatmoce.2017.01.003>. ISSN 0377-0265.

Please cite this article as: Bruto, Leonardo, Araujo, Moacyr, Noriega, Carlos, Veleda, Doris, Lefèvre, Nathalie, Variability of CO₂ fugacity at the western edge of the tropical Atlantic Ocean from the 8°N–38°W PIRATA buoy. Dynamics of Atmospheres and Oceans <http://dx.doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2017.01.003>

Variability of CO₂ fugacity at the western edge of the tropical Atlantic Ocean from the 8°N-38°W PIRATA buoy

Leonardo Bruto^{a,b}, Moacyr Araujo^{a,b}, Carlos Noriega^{a,b*},

Dóris Veleda^{a,b}, Nathalie Lefèvre^c,

^a Laboratory of Physical, Estuarine and Coastal Oceanography (Laboratório de Oceanografia Física, Estuarina e Costeira - LOFEC), Department of Oceanography (Departamento de Oceanografia - DOCEAN), Federal University of Pernambuco (Universidade Federal de Pernambuco - UFPE), Av. Arquitetura s/n, 50740-550, Recife, Brazil.

^b Brazilian Research Network on Global Climate Change (Rede-CLIMA), Av. dos Astronautas 1758, 12227-010, São José dos Campos, Brazil.

^c IRD-LOCEAN, Sorbonne Universités (Université Pierre et Marie Curie-CNRS-MNHN), 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

* Corresponding author: carlos.delnor@gmail.com

Abstract

Hourly data of CO₂ fugacity (fCO₂) at 8°N-38°W were analyzed from 2008 to 2011. Analyses of wind, rainfall, temperature and salinity data from the buoy indicated two distinct seasonal periods. The first period (January to July) had a mean fCO₂ of 378.9 μatm (n = 7512). During this period, in which the study area was characterized by small salinity variations, the fCO₂ is mainly controlled by sea surface temperature (SST) variations ($fCO_2 = 24.4 \cdot SST - 281.1$, $r^2 = 0.8$). During the second period (August to December), the mean fCO₂ was 421.9 μatm (n = 11571). During these months, the region is subjected to the simultaneous action of (a) rainfall induced by the presence of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ); (b) arrival of fresh water from the Amazon River plume that is transported to the east by the North Equatorial Countercurrent (NECC) after the retroflexion of the North Brazil Current (NBC); and (c) vertical input of CO₂-rich water due to Ekman pumping. The data indicated the existence of high-frequency fCO₂ variability (periods less than 24 hours). This high variability is related to two different mechanisms. In the first mechanism, fCO₂ increases are associated to rapid increases in SST and are attributed to the diurnal cycle of solar radiation. In addition, low wind speed contributes to SST rising by inhibiting vertical mixing. In the second mechanism, fCO₂ decreases are associated to SSS decreases caused by heavy rainfall.

Keywords: Carbon dioxide, Seasonal variations, High-frequency fCO₂ variability, tropical Atlantic, PIRATA.

1. Introduction

The flux of CO₂ (FCO₂) is directly linked to its partial pressure (*p*CO₂) at the sea surface and in the atmosphere. To estimate the FCO₂ of a given region, it is necessary to know the *p*CO₂ behavior and the meteorological and oceanographic variability that affect CO₂. Despite the increase of *in situ* *p*CO₂ measurements, there are still many spatial and temporal gaps of data in the tropical Atlantic Ocean.

The tropical Atlantic Ocean is considered a source of CO₂ to the atmosphere because of the high water temperatures and equatorial upwelling. The FCO₂ of the tropical Atlantic between 14°N and 14°S was estimated to be 0.11 PgC.yr⁻¹ (Takahashi et al., 2009). Landschützer et al. (2014) delimited the tropical area between 18°N and 18°S and found an FCO₂ value of 0.10 ±0.06 PgC.yr⁻¹, while Schuster et al. (2013) determined an FCO₂ of 0.49 ±0.11 PgC.yr⁻¹ over a larger tropical area (30°N-30°S; 20°E-80°W).

These CO₂-rich waters are generated along the eastern edge of the Atlantic mainly by the combined actions of coastal and equatorial upwelling (“cold tongue”). The South Equatorial Current (SEC) is responsible for the transport of these CO₂-rich waters from the African continent to South America. Once it reaches the western edge of the Atlantic, the North Brazil Current (NBC) transports these waters northwest along the Brazilian coast.

The waters of the Amazon River that drain into the tropical Atlantic are nutrient-rich and supersaturated in CO₂ (*f*CO₂ > 4000 µatm), especially in the form of total organic carbon (TOC) and dissolved inorganic carbon (DIC) (Mayorga et al., 2005). Despite the high CO₂ concentrations in the waters of the Amazon River, the dilution of the river plume when it enters the ocean favors the local biota, which causes an increase in planktonic organisms that rapidly consume the dissolved carbon dioxide and transform this region into the main carbon sink of the tropical Atlantic (J. F. TERNON et al., 2000; KÖRTZINGER, 2003; COOLEY et al., 2007; IBÁÑHEZ et al., 2015).

The extent of the Amazon River plume in the tropical Atlantic Ocean, the increase of rainfall due to the seasonal migration of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) and the complex system of surface currents with meso-scale structures

such as vórtices hinder the analysis of CO₂ variability at the western edge of the tropical Atlantic because all of these phenomena influence the concentration of dissolved CO₂ and occur simultaneously during part of the year, which is discussed below.

Most available CO₂ data from the tropical Atlantic are from oceanographic cruises and/or empirical relationships generated from other parameters of the carbon cycle, such as temperature, salinity, alkalinity (ALK) and DIC.

The fCO₂ responds to physical and biogeochemical processes. SST and SSS have direct impacts on the fCO₂; these are the most common state-variables used for predicting fCO₂. Takahashi et al. (1993) proposed a thermodynamic coefficient in which the variation of each degree of temperature implies an fCO₂ variation of approximately 4%. The SSS had no coefficient. Recent studies also demonstrate that vertical mixing events, by supplying CO₂ to the surface, and biological activity, by consuming CO₂ (e.g. photosynthesis), directly affects fCO₂ (Mahadevan et al., 2011; Parard et al., 2014; Moussa et al., 2016). However, the scarcity of simultaneous SST-SSS-fCO₂-Biological *in situ* measurements is a limitation for evaluating proposed empirical formulations. Moussa et al. (2016), for example, proposed a model to quantify fCO₂ from SST, SSS and chlorophyll-a satellite data, which is justified by the larger spatial-temporal coverage and finer resolution of the satellite when compared to available *in situ* measurements.

The only continuous CO₂ data from the tropical Atlantic are collected by a CO₂ sensor installed on the Autonomous Temperature Line Acquisition System (ATLAS) buoys from the Prediction and Research moored Array in the tropical Atlantic (PIRATA) Project, at 6°S-10°W and 8°N-38°W. The CARbon Interface Ocean Atmosphere (CARIOCA) sensors were installed in these two buoys in 2006 and 2008, respectively. The temporal variability (diurnal, seasonal and interannual) of the meteorological and oceanographic features of the region and their effects on CO₂ can be analyzed using these time series. For example, the influence of the upwelling mechanism on CO₂ fugacity (fCO₂) was revealed by data from the PIRATA buoy at 6°S-10°W (Lefèvre et al., 2008; Parard et al., 2010). Although oceanographic cruises allow data collection over broader areas, they have limited temporal variability and are restricted to the periods of the specific courses.

Limited $f\text{CO}_2$ information and direct measurements are available from the western edge of the tropical Atlantic, both spatially and temporarily, which hinders the quantification of seasonal and interannual $f\text{CO}_2$ variability. For example, in the region of the PIRATA buoy at 8°N-38°W, most oceanographic cruises have occurred east of 32°W or west of 48°W (Padin et al., 2010; Lefèvre et al., 2014; Ibánhez et al., 2015). One cruise collected underway $f\text{CO}_2$ measurements (measurements taken along the route of the ship) across the tropical Atlantic longitudinally at 7°N (Lefèvre et al., 2010), and two PIRATA-BR cruises conducted underway $f\text{CO}_2$ measurements along the 38°W meridian (Lefèvre et al., 2014).

Therefore, the objective of this study was to quantify the $f\text{CO}_2$ variability in the northwestern tropical Atlantic region using data recorded at 8°N-38°W from 2008 to 2011.

2. Materials and Methods

2.1. Physical data

The PIRATA Project includes five buoys located along the 38°W meridian, of which four (15°N; 12°N; 8°N; 4°N) are under the responsibility of Brazil. These buoys and four others (located along the western edge of the Atlantic) are maintained through specific annual oceanographic cruises (PIRATA-BR cruises).

Similar to the other buoys of the PIRATA monitoring network, the 8°N-38°W PIRATA buoy contains meteorological sensors for the wind direction and intensity (at a height of 4 m), air temperature, relative humidity and short wave solar radiation. Below the surface on the anchoring line, temperature sensors are installed at depths of 1, 20, 40, 80, 120, 180, 300 and 500 m and collect measurements every 10 minutes, and salinity sensors conduct hourly measurements at depths of 1, 20, 40, and 120 m (Bourlès et al., 2008). The daily means of all of the data are transmitted in real time by the Advanced Research and Global Observation Satellite (ARGOS) system and are freely available at the website <http://www.pmel.noaa.gov/pirata>.

The 8°N-38°W PIRATA buoy is located in the North Equatorial Countercurrent (NECC) region, which is bounded by the North Equatorial Current (NEC) to the north

and the North Brazil Current (NBC) to the south (Figure 1). These surface currents are directly influenced by wind stress curl related to the seasonal migration of the ITCZ (Garzoli and Richardson, 1989; Bourlès et al., 1999; Fonseca et al., 2004; Urbano et al., 2008).

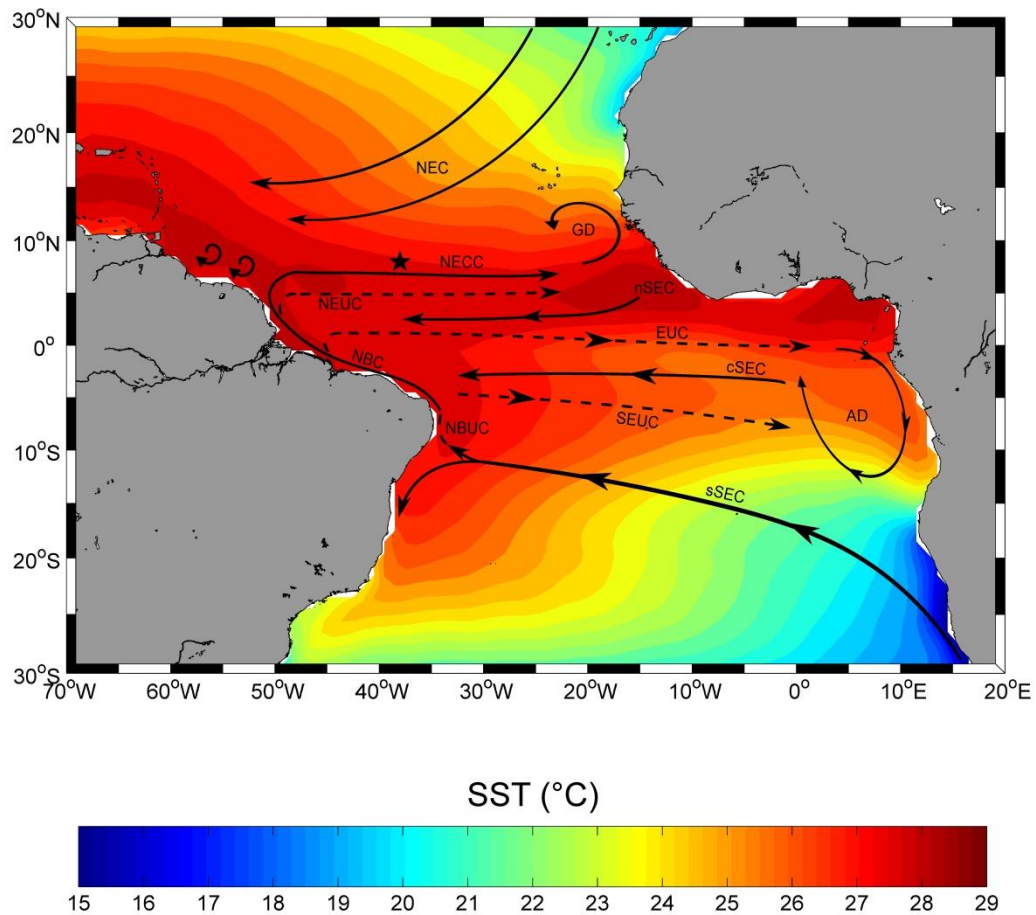


Figure 1: Schematic of surface (solid) and subsurface (dashed) tropical Atlantic Ocean currents. North Equatorial Current (NEC), North Equatorial Countercurrent and Undercurrent (NECC, NEUC), South Equatorial Current with northern, central and southern branches, and Undercurrent (nSEC, cSEC, sSEC, SEUC), Equatorial Undercurrent (EUC), North Brazil Current and Undercurrent (NBC, NBUC), GD, AD = Guinea and Angola domes. Color bar (15 – 29°C) indicates the average SST (OA_Flux (<http://oaflux.whoi.edu/>) – 1998 to 2011). The black star represents the 8°N-38°W buoy of the PIRATA project, on which the CARIOCA sensor is installed.

On the western edge of the tropical Atlantic ocean, the northward migration of the ITCZ results in the retroflection of the NBC, which feeds the NECC with waters from the Amazon River plume, which are transported eastward (Richardson and Reverdin, 1987; Fonseca et al., 2004; Coles et al., 2013). The waters from the Amazon River and the increased rainfall caused by the presence of the ITCZ are the major sources of fresh water along the western edge of the Tropical Atlantic Ocean.

2.2. $f\text{CO}_2$ data

During the CARBOOCEAN European Project, a CO_2 sensor (CARIOCA) was installed on the 8°N - 38°W PIRATA buoy in April 2008. The CARIOCA sensor is autonomous equipment that was built to record seawater $f\text{CO}_2$ hourly. These data are transmitted in real time by the ARGOS system. The sensor uses the colorimetric method, can be installed in drifting or fixed buoys, and has an accuracy of $\pm 3 \mu\text{atm}$ (Bates et al., 2000; Bakker et al., 2001; Hood et al., 2001; Copin-Montégut et al., 2004). Additional details about the installation and functioning of the sensor can be found in Lefèvre et al. (2008) and Parard et al. (2010). The CARIOCA sensor has also been used for the 6°S - 10°W PIRATA buoy, where it has provided time series for the eastern tropical Atlantic since 2006 (Lefèvre et al., 2008; Parard et al., 2010).

Following the annual buoy maintenance schedule for the buoys under Brazilian control (PIRATA-BR), the CARIOCA sensor at the 8°N - 38°W buoy was replaced on March 30, 2009, August 2, 2010 and September 3, 2011. Although it was set to work continuously for one year, several failures occurred between 2008 and 2011, and thus, the time series were not continuous.

2.3. Ekman pumping and statistical analysis

Ekman pumping (w_e) (equation 1) in m.s^{-1} was calculated based on Pickett and Paduan (2003),

$$w_e = \left(\frac{(\partial\tau_y/\rho f)}{\partial x} - \frac{(\partial\tau_x/\rho f)}{\partial y} \right) = \text{Curl}(\tau/\rho f) \quad (1)$$

where ρ is the density of seawater (Kg.m^{-3}), τ is the windstress, where τ_x and τ_y are zonal and meridional windstress components, respectively, and f is the Coriolis parameter. We have calculated from monthly wind averages with a spatial resolution of 0.25° provided by the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF; <http://www.ecmwf.int>).

Sea surface temperature and salinity (SST and SSS, respectively) at 8°N - 38°W from 2008 to 2011 were analyzed for normal distributions using the Shapiro-Wilks test. The four years of data were compared using the Kruskal-Wallis test to determine whether they were significantly different. The Mann-Whitney test was applied to the temperature and salinity data, which were first analyzed separately and then in pairs (year to year comparison) to verify if they belonged to the same group.

3. Results and Discussion

3.1. Meteorological and oceanographic characteristics of the region

The latitudinal position of the ITCZ can be estimated by the null value of the meridional wind component (Servain et al., 1985) as well as by the maximum rainfall (Lefèvre et al., 2014). These criteria were used to estimate the latitudinal migration of the ITCZ at 8°N - 38°W (Figure 2). Figure 2 shows that the passage of the ITCZ over the 8°N - 38°W buoy occurred when the meridional wind speed was near zero (Figure 2a), which corresponded to the lowest wind intensities (Figure 2b) and the highest rainfall values (Figure 2c) in the region. The ITCZ migrated northward of 8°N in July, whereas it returned to the south of 8°N in October/November. The average wind intensity in the region was lower between July and December than in the other months; this period was also marked by the highest rainfall values. During this period, when the increased rainfall at the buoy directly affected the SSS concentration, the Amazon River plume crossed the study area. Therefore, the decreased SSS that was recorded at the 8°N - 38°W PIRATA buoy was a result of the combined effects of rainfall, ocean circulation and the arrival of the river plume. The interannual variability of these effects was responsible for the observed year to year changes in the SSS and agrees with previous large-scale studies of Grodsky et al. (2014) and Foltz et al. (2015). Coles et al. (2013), for example, identified four routes

for the Amazon River plume, and one crossed the 8°N-38°W PIRATA buoy with a lag of one to five months relative to the period of NBC retroflexion.

Another indication of the spatial-temporal evolution of the Amazon plume in the tropical Atlantic can be verified through chlorophyll-a data provided by satellites (i.e., MODIS-Aqua; 4 km resolution). In this case, the average chlorophyll-a concentrations were $0.10 \pm 0.02 \text{ mg.m}^{-3}$ from January to July and $0.16 \pm 0.14 \text{ mg.m}^{-3}$ from August to December in the region of 7-9°N, 37-39°W for 2008-2011 (*t*-test of chlorophyll-a for both periods: $p < 0.02$; $\alpha = 0.05$). The increase in chlorophyll-a in the second period was related to the presence of the Amazon River plume, which provides nutrients for photosynthetic organisms and thus increases the primary production in the region. Despite the small difference between the means of the two periods, the annual variability of the Amazon River flow and the strength of the NECC directly influenced the chlorophyll-a concentration, such as in 2009, when the Amazon River showed an abnormal positive flow anomalies (P. Tyaquicã, *personal communication*) and the chlorophyll-a concentration was 0.73 mg.m^{-3} at the 8°N-38°W PIRATA buoy.

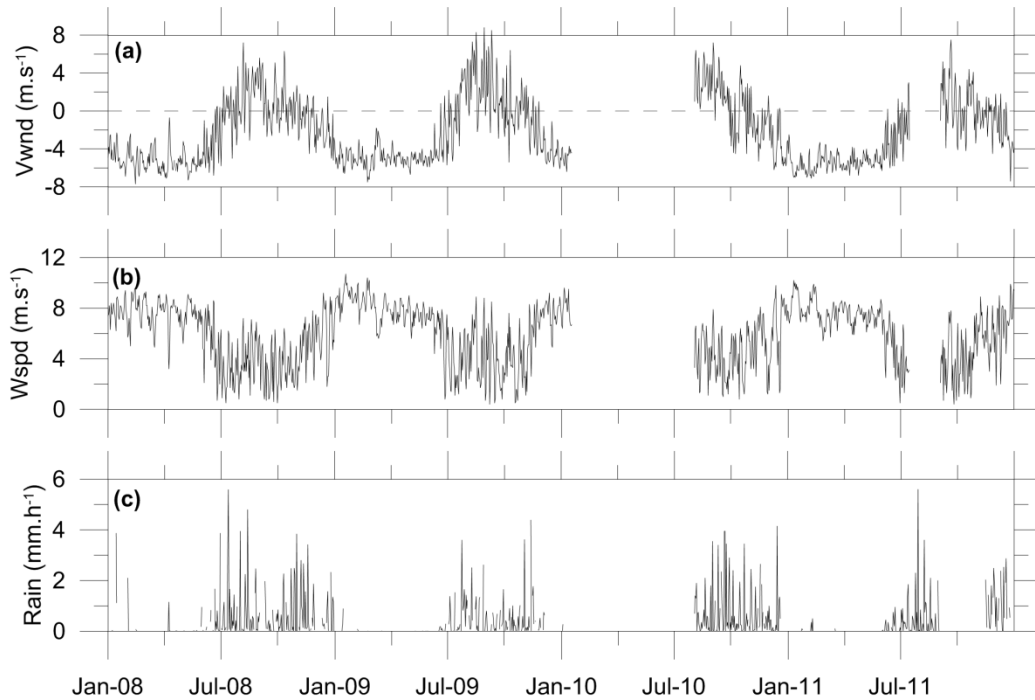


Figure 2: Daily data of (a) intensity of the meridional wind component, (b) wind intensity and (c) rainfall measured at the 8°N-38°W PIRATA buoy from 2008 to 2011.

The differences in the oceanographic characteristics between January and July and between August and December may be observed using the temperature-salinity (T-S) diagram that was generated using SST and SSS measurements from the 8°N-38°W PIRATA buoy from 2008 to 2011 (Figure 3).

The limiting SSS value of 34.9 from Hu et al. (2004), Lefèvre et al. (2010), Grodsky et al. (2014) and Coles et al. (2013) was used as a differentiation criterion between the two periods. The first period (January-July) had mean SSS and SST values of 36.0 ± 0.2 and $27.1 \pm 0.8^{\circ}\text{C}$, respectively. Between August and December (second period), the mean SSS was 34.6 ± 1.0 , and the mean SST was $28.6 \pm 0.7^{\circ}\text{C}$. The high standard deviations of the SSTs in both periods are due to the difference between the minimum (25.6°C from January to July and 26.4°C from August to December) and maximum (30.0°C from January to July and 30.8°C from August to December) values, which demonstrates the high variability of SST in both periods. In contrast, the SSS showed significant variability only in the second period, in which it ranged between 36.1 and 31.1 (from January to July, the measured values were between 36.3 and 35.3).

From August to December SSS decreased and SST increased until September/October, and then, SSS began to increase, while SST began to decrease. The behavior of SST and SSS in the second period was a result of rainfall variability, ITCZ migration, ocean advection and the Amazon River waters carried by the NECC that occurred simultaneously during the second half of the year. Furthermore, August and December were identified as the transition months between those two periods; SSS values higher and lower than 34.9 were registered in August and December of all years between 2008 and 2011.

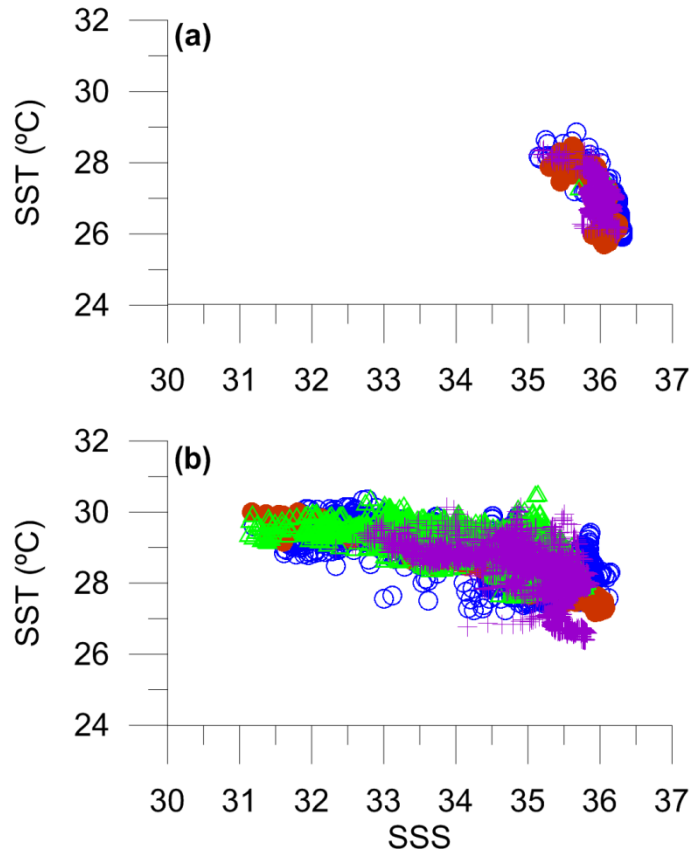


Figure 3: T-S diagrams for the 8°N-38°W PIRATA buoy (a) from January to July and (b) from August to December, 2008-2011. 2008 – open blue circles; 2009 – closed red circles; 2010 – green triangles; and 2011 – purple crosses.

Due to the high variabilities of the SST and SSS between August and December, statistical tests were conducted to verify whether the data were similar from one year to another. The Shapiro-Wilk test ($p < 0.0001$; $\alpha = 0.05$) indicated that the SST and SSS did not have normal distributions. The Kruskal-Wallis test ($p < 0.0001$; $\alpha = 0.05$) indicated that all of the analyzed years were different from each other, while the Mann-Whitney test ($p < 0.002$; $\alpha = 0.05$) confirmed that the SSTs and SSSs were not similar in any of the four years. Those results indicate significant year to year variabilities of SST and SSS between 2008 and 2011, which is in agreement to observed larger-scale conditions (Foltz et al., 2015, 2012; Grodsky et al., 2014).

3.2. Seasonal fCO₂ variability

The hourly fCO₂, SST and SSS data are shown in Figure 4. In 2009, hourly SSS data were available from January 1 to February 6, then data were missing until March 30, and then only daily averages were available until the end of 2009. The CARIOCA sensor operated from April, 20, 2008 to September 28, 2009 and in 2010 and 2011 until the end of December. The arrows in Figure 4a indicate the high frequency fCO₂ events analyzed in section 3.3.

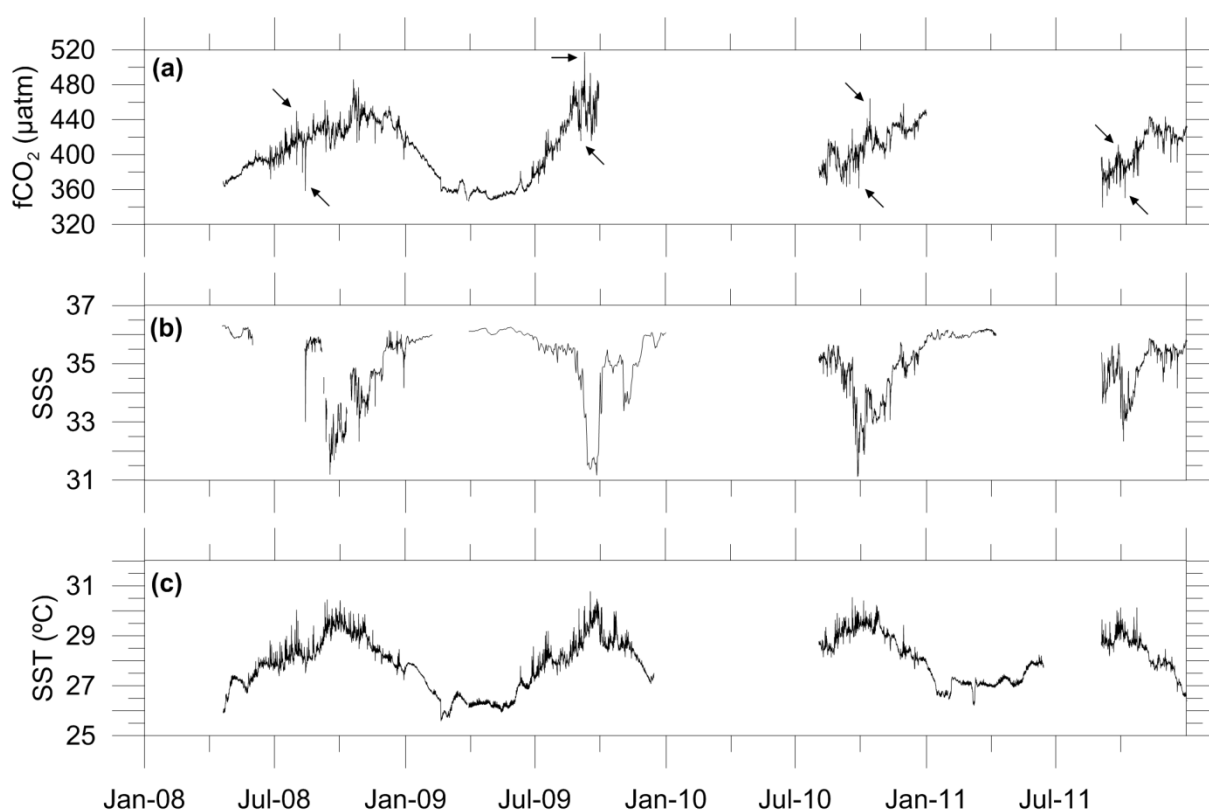


Figure 4: Hourly data of (a) fCO₂, (b) salinity and (c) sea surface temperature recorded at the 8°N-38°W PIRATA buoy from 2008 to 2011. The arrows in (a) indicate the selected high-frequency events of fCO₂.

An analysis of the records shown in Figure 4a indicates a well-defined seasonality in the region. The fCO₂ had a seasonal amplitude of 43 µatm (difference between the mean values from January-July and August-December), while SST and SSS had seasonal amplitudes of 5°C and five salinity units, respectively. The

seasonal amplitudes observed in this study were similar to those found by Parard et al. (2010) (6°S-10°W PIRATA buoy; $f\text{CO}_2$ of 34 μatm and 3°C) but were smaller than the differences found by Bates et al. (1996) (BATS, Sargasso Sea, 32°N-64°W; $f\text{CO}_2$ of 90-100 μatm and 8-10°C) and González-Dávila et al. (2003) (ESTOC, Canary Islands 29°N-15°W; $f\text{CO}_2$ of 60-80 μatm and 4-6°C). At the CARIACO (continental shelf of Venezuela, 10°30'N-64°40'W) between August and December of 1996-2000, the $f\text{CO}_2$ values ranged from 321 to 425 μatm with a mean of $401 \pm 9 \mu\text{atm}$. However, from January to June, when high primary productivity occurs along with strong winds and upwelling, large $f\text{CO}_2$ variability was identified; the highest $f\text{CO}_2$ variation occurred in 1998 with values ranging from 298 to 425 μatm (Astor et al., 2005). The similarity of the $f\text{CO}_2$ seasonal amplitude observed in this study to that at the 6°S-10°W PIRATA buoy is due to the tropical location, which is similar to that of the 8°N-38°W PIRATA buoy. In contrast, the BATS and ESTOC stations are located in the temperate region, where the temperature varies greatly with the season. At both locations, the $f\text{CO}_2$ is explained by the SST.

In 2008 and 2009, when measurements were available from January to July, the CARIOCA sensor recorded 7512 hourly $f\text{CO}_2$ measurements with a mean value of $379.0 \pm 20.7 \mu\text{atm}$. The mean $f\text{CO}_2$ for 2008 was $391.1 \pm 14.2 \mu\text{atm}$, which was greater than that for 2009, $373.0 \pm 20.8 \mu\text{atm}$ (t -test for the two years: $p < 0.0001$; $\alpha = 0.05$). A comparison of the data from the first half of 2008 with those from the first half of 2009 showed a mean difference in SST of 0.7°C and a mean difference in wind speed of 0.6 m.s^{-1} , with 2008 having higher temperatures and less wind. Foltz et al. (2012) evidenced an anomalous sea surface cooling in the equatorial North Atlantic (2°N-12°N, 15°-45°W) during January to May of 2009, which explains the observed variability between the first half of the years 2008 and 2009. The low wind speed helps to generate higher SST, which produced higher seasonal mean $f\text{CO}_2$ values from January to July in 2008 when compared to 2009.

The records from January to July indicated that the minimum $f\text{CO}_2$ values occurred in March 2009 (346.9 μatm) and in April 2008 (363.3 μatm). The maximum $f\text{CO}_2$ values were recorded in July (450.0 μatm for 2008 and 429.0 μatm for 2009), which demonstrates that during the boreal winter/fall, when temperatures were lower, the $f\text{CO}_2$ values were also low and began to increase with the temperature due to the

arrival of the boreal summer. The regression analysis indicated that the $f\text{CO}_2$ variability was mainly controlled by the SST during the first period (January-July) of the analyzed years ($r^2 = 0.8$; Standard Error of the Estimate (SEE) = $\pm 9.1 \mu\text{atm}$; $n = 7512$) (Figure 5). The SSS had no significant influence. Furthermore, Lefèvre et al. (2014) proposed an equation which correlates $f\text{CO}_2$ with SST and SSS for March/April on the western edge of the tropical Atlantic. A comparison between CARIOCA data and the $f\text{CO}_2$ values estimated from Lefèvre's equation confirms that SSS had no significant influence to explain the $f\text{CO}_2$ variability during January to July in the PIRATA buoy 8°N - 38°W region.

The PIRATA-BR XI oceanographic cruise, which was conducted in March-April 2009 along the 38°W meridian, demonstrated a direct relationship between $f\text{CO}_2$ and SST, which confirmed the reduction in $f\text{CO}_2$ with the decrease in SST (Lefèvre et al., 2014). When this cruise crossed the 8°N - 38°W PIRATA buoy, it recorded an $f\text{CO}_2$ of $386 \mu\text{atm}$ and an SST of 26.6°C (March 23, 2009, 04:00 pm), while the CARIOCA sensor recorded an $f\text{CO}_2$ value of $388 \mu\text{atm}$ and an SST of 26.4°C (March 23, 2009, 04:00 pm). The small $f\text{CO}_2$ difference ($2 \mu\text{atm}$) between *underway_* $f\text{CO}_2$ measurement (PIRATA-BR XI cruise) and the CARIOCA data (8°N - 38°W buoy), for practically the same SST value, was expected by considering the accuracy of the CARIOCA sensor ($\pm 3 \mu\text{atm}$); those close $f\text{CO}_2$ values obtained by different sensors attest however the good quality of *in situ* measurements. At 8°N - 38°W in the January-July, the SST explains 80% of the $f\text{CO}_2$ variation.

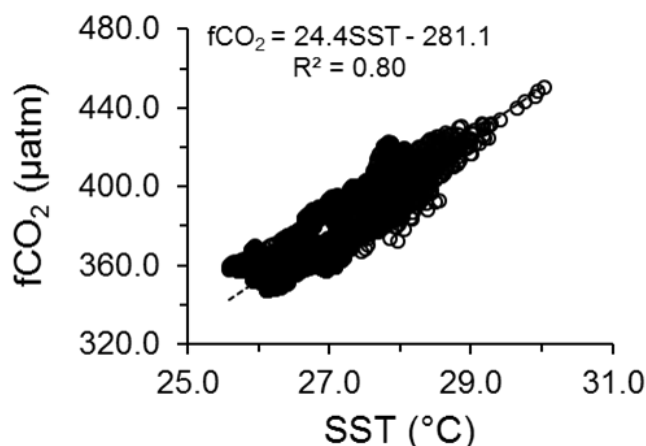


Figure 5: Regression of fCO₂ to SST from January to July of 2008 and 2009.

In the second period, which includes August to December 2008-2011, 11,571 hourly fCO₂ measurements were recorded, which resulted in a mean value of 421.9 ± 23.1 µatm. The highest mean fCO₂ values occurred in 2008 (432.6 ± 13.5 µatm) and 2009 (446.6 ± 19.1 µatm), while the lowest were recorded in 2010 (412.7 ± 20.5 µatm) and 2011 (407.4 ± 21.0 µatm). The variabilities of SST and SSS during August-December were also higher in 2008 (3.2°C and 4.9, respectively) and 2009 (3.7°C and 4.9) than in 2010 (2.8°C and 3.7) and 2011 (3.7°C and 3.5), which explain the observed higher variability fCO₂ values in 2008 (127.4 µatm) and 2009 (114.2 µatm) when compared to the same periods of 2010 (102.6 µatm) and 2011 (103.9 µatm).

The regression analysis of fCO₂ as a function of SST and SSS indicated no significance ($r^2 = 0.05$; $n = 9460$). The same behavior was found when we tried to correlate fCO₂ with only SST ($r^2 = 0.05$) and with only SSS ($r^2 = 0.04$). Due to the high interannual SST and SSS variability that has been observed previously in the area, we then tried to establish correlations of $fCO_2 = g_1(SST, SSS)$, $fCO_2 = g_2(SST)$ and $fCO_2 = g_3(SSS)$ for each dataset from the different years and even for each month in the August-December period. However, the results did not indicate significant correlations.

The fCO₂ variability during August to December was not directly driven by SST and SSS variations. Owing to higher meteo-oceanographic variability at the PIRATA buoy, we were looking to other physical processes that affected the fCO₂. A

systematic Ekman pumping was identified. Figure 6 illustrates the temporal evolution of We for 2008-2011. Positive We values indicate vertical transport to the surface (upwelling), while negative values represent downwelling of surface waters (Bakun, 1973; Castelão and Barth, 2006; Pérez-Santos et al., 2010). Figure 6 also shows that at the 8°N-38°W PIRATA buoy, systematic vertical transport of subsurface waters occurred during the second half of all of the analyzed years. The upwelling lifted the thermocline, which enabled mixing and brought CO₂-rich waters to the surface.

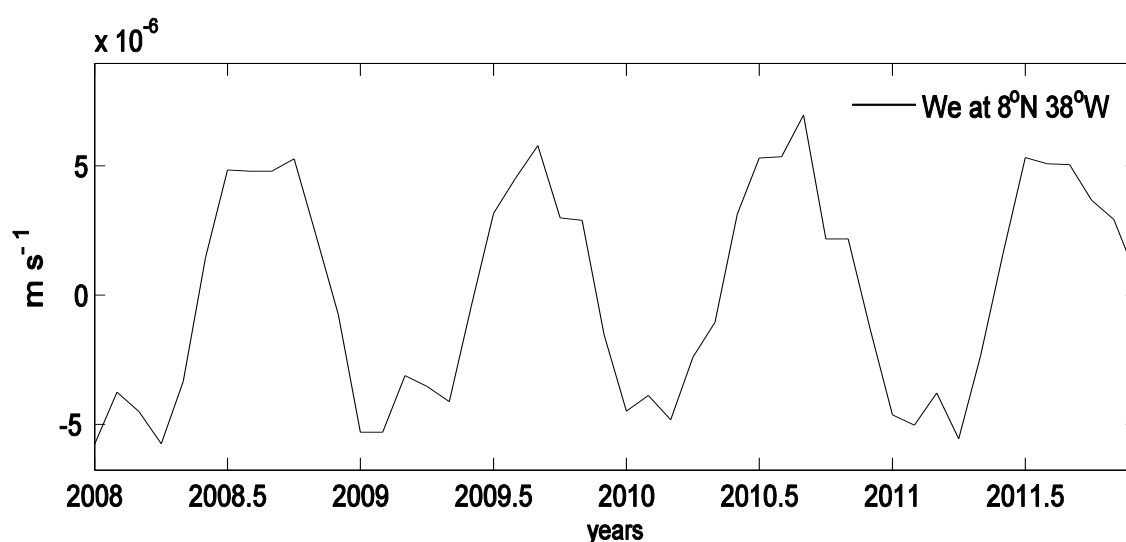


Figure 6: Ekman pumping at the 8°N-38°W PIRATA buoy from 2008 to 2011. Positive values indicate vertical transportation toward the surface.

Although the Ekman pumping acted on a seasonal scale, a high frequency fCO_2 oscillation (less than 24h) was recorded in the second period of all of the analyzed years and was investigated.

In recent years, several studies have focused on the mechanisms that control pCO_2 over short temporal and small spatial scales to understand how pCO_2 responds to episodes of vertical mixing of the water column. Mahadevan et al. (2011) demonstrated that upwelling induced by hurricanes, storms and vórtices alters the DIC, temperature, salinity and ALK values of the mixing layer, which results in changes in pCO_2 over short periods of time (less than one day). Another important

process was observed by Parard et al. (2014) using high frequency $f\text{CO}_2$ data from the 6°S-10°W PIRATA buoy. They identified episodes of vertical mixing caused by internal waves, which caused moderate increases in DIC and $f\text{CO}_2$, demonstrating the importance of taking these events into account for accurate estimates of $f\text{CO}_2$ in tropical regions.

At the 8°N-38°W PIRATA buoy, high frequency $f\text{CO}_2$ fluctuations were observed during the second period of the analyzed years (arrows in Figure 4a). These $f\text{CO}_2$ oscillations, which are also associated with high frequency SST and SSS oscillations, will be analyzed in the next section.

3.3. Diurnal cycle and high frequency events

The power spectral density (PSD) analysis identified diurnal cycles of $f\text{CO}_2$, SST and short wave radiation (SW) with a maximum peak at 24 h and another less intense peak at 12 h (Figure 7). The mean amplitudes of the diurnal cycle were 10.2 μatm for $f\text{CO}_2$, 0.4°C for SST and 207.2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ for SW. The maximum amplitudes of the diurnal variations were 57.7 μatm for $f\text{CO}_2$ (09/08/2009) and 1.8°C for SST (07/31/2008); both were related to extreme high frequency events, which will be addressed below. Despite the appearance of a semi-diurnal and diurnal cycle in the PSD, the semi-diurnal cycle was not clearly identified in the data; however, the diurnal cycle occurred in January-July but not in August-December. Its absence in the second period may be related to several factors (ITCZ, increased rainfall, increased wind speed, NBC retroflexion, NECC transportation of the Amazon River plume, vertical water column mixing) that occur simultaneously and have dramatic hourly variability at the 8°N-38°W PIRATA buoy.

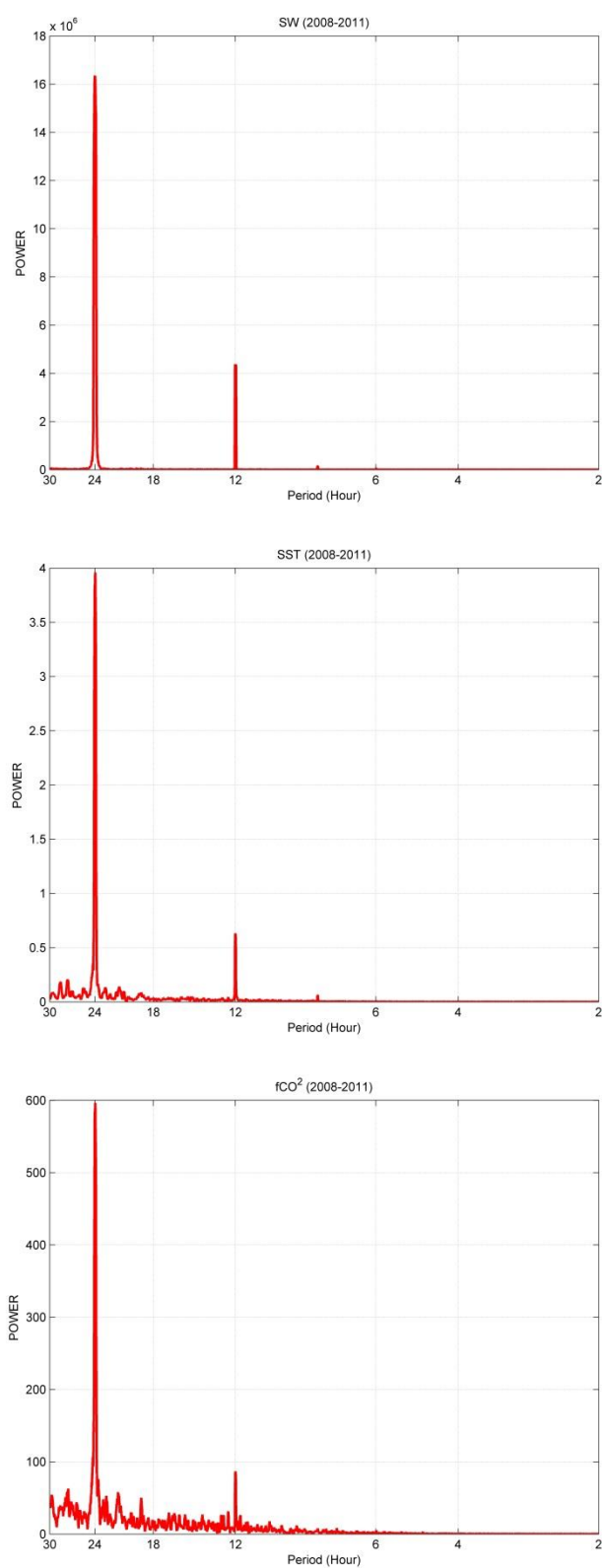


Figure 7: Analysis of the power spectral density (PSD) of (a) short wave radiation (SW), (b) SST and (c) fCO₂ from 2008 to 2011 at the 8°N-38°W PIRATA buoy.

Despite the large variabilities in $f\text{CO}_2$ and SST over less than 24 h, SW was responsible for the semidiurnal and diurnal variations in SST. The increase in SW intensity with the decrease in wind intensity to nearly zero generated a rapid increase in SST that resulted in an increase in $f\text{CO}_2$ in less than 24 h. This heating and cooling of the water surface directly affect CO_2 solubility, which explains the $f\text{CO}_2$ variations over periods less than 24 h.

When analyzing the diurnal cycle of $p\text{CO}_2$ in Santa Monica Bay, California (US), Leinweber et al. (2009) recorded maximum amplitudes of 4°C for SST and $150\ \mu\text{atm}$ $p\text{CO}_2$. Despite the high amplitudes, only 30% of the variations were greater than $42\ \mu\text{atm}$, and the highest average diurnal anomaly from August to October 2002 was $22\ \mu\text{atm}$. The SST explained 65% of the diurnal variability in $p\text{CO}_2$, while the other 35% was related to primary production, respiration, atmosphere-ocean CO_2 exchange, and changes in the water mass, DIC and/or ALK (Leinweber et al., 2009).

Parard et al. (2010) identified a diurnal $f\text{CO}_2$ cycle at the 6°S - 10°W buoy with low diurnal amplitude and a maximum of $23.2\ \mu\text{atm}$ in December 2006. The diurnal cycle was not evident during the upwelling period, but the wavelet analysis showed a variability of 1 day, which was related to changes in the water mass and DIC because of an increase in biological activity due to upwelling.

Two processes explain the high frequency events that occurred between August and December 2008-2011 at the 8°N - 38°W PIRATA buoy (arrows in Figure 4a). The first process is related to the increase in $f\text{CO}_2$ due to the SST peak (upper arrows in Figure 4a); in this case, SSS varied only slightly (from 35.5 and 35.8), partially due to the low rainfall during this period (0.01 to $0.34\ \text{mm.h}^{-1}$).

In the second process, a sharp decrease in SSS was observed along with a rapid decrease in $f\text{CO}_2$. In this case, the reduction in SSS is related to the heavy rains in the buoy area (lower arrows in Figure 4a).

3.3.1 Diurnal cycle: Impact of the SST variation on $f\text{CO}_2$

The first example occurred on September 12nd, 2008 and is related to a rapid increase in $f\text{CO}_2$ with a SST peak and low salinity variability (Figure 8). In this case,

the variation in SST can be explained by the diurnal cycle of solar radiation with a contribution of low wind speed inhibiting vertical mixing.

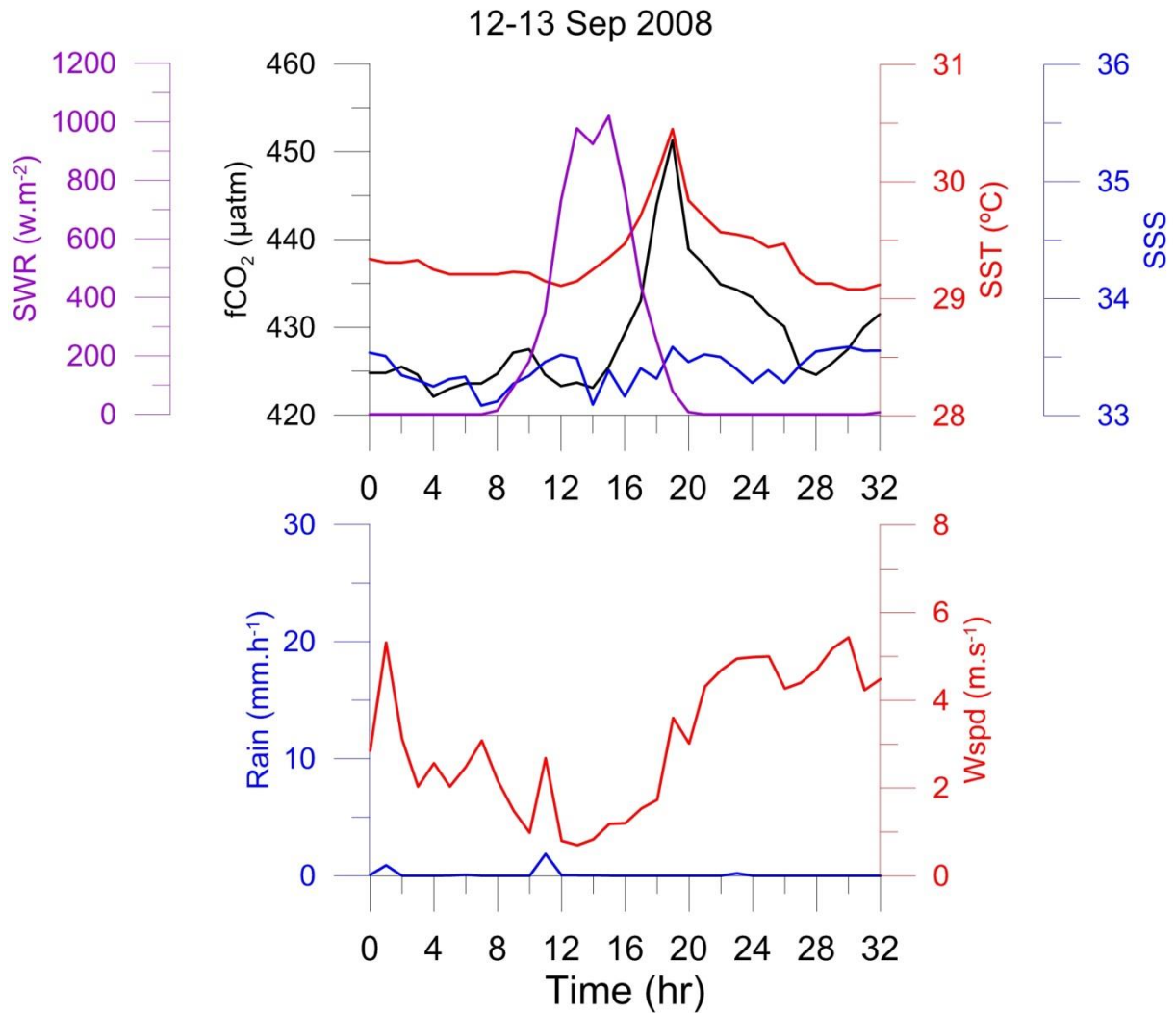


Figure 8: High-frequency variation of SST explained by the diurnal cycle of solar radiation and low wind speed and fCO₂ on September 12nd-13rd, 2008, at the 8°N-38°W PIRATA buoy.

Figure 8 shows that when the temperature was above 28°C, wind speed was low and solar radiation high, SST peaks of up to 1.4°C occurred at intervals of less than 24 hours.

At 8:00 am, the solar radiation started to increase to reach a maximum of 1020.1 W.m^{-2} at 03:00 pm and return to zero at 08:00 pm. During these 12 hours the mean wind speed was less than 2 m.s^{-1} with the lowest value (0.7 m.s^{-1}) at 01:00 pm. At 12:00 pm, the SST (29.1°C) gradually increased reaching 30.5°C at 07:00 pm, after that the temperature began to decline and then stabilized at 29.1°C at 4:00 am the next day. The fCO_2 began to respond to the variation in temperature at 03:00 pm ($425.5 \text{ }\mu\text{atm}$) and reached its peak ($451.3 \text{ }\mu\text{atm}$) at 07:00 pm. The fCO_2 stabilized at $424.6 \text{ }\mu\text{atm}$ at 04:00 am on September 13rd.

3.3.2 Heavy rainfall: Impact of SSS variations on fCO_2

Sudden heavy rain events were also identified at 8°N - 38°W . These events had a direct effect on SSS. As rainwater had a lower concentration of CO_2 compared to ocean water and CO_2 has a higher solubility in fresh water, the fCO_2 decreased during the rainfall events. An example of this occurred on August 13, 2008 (Figure 9). A sudden rainfall peak occurred between 06:00 am and 12:00 pm, when a maximum rainfall of 27.3 mm.h^{-1} was recorded at 09:00 am; in only six hours, 92.22 mm.h^{-1} of rainfall was detected by the rainfall sensor on the PIRATA buoy. Consequently, the salinity decreased from 35.4 (06:00 am) to 33.0 (12:00 pm) and returned to the original value (35.4) sixteen hours later (i.e., 04:00 am the next day). The high rainfall combined with lower short wave radiation cooled the sea surface from 28.0°C (07:00 am) to 27.5°C (13:00 am). The water warmed up slowly to reach temperatures above 28°C on August 15, 2008 at 02:00 pm. During this period, the wind speed remained below 04 m.s^{-1} . This mechanism is consistent with that identified in previous studies, in which local rains decrease the salinity and cool the sea surface, and the reheating is proportional to the wind intensity (Reverdin et al., 2012). As a result of this rainfall event, the fCO_2 decreased from $413.1 \text{ }\mu\text{atm}$ (06:00 am) to $358.6 \text{ }\mu\text{atm}$ (12:00 pm) and stabilized at $412.8 \text{ }\mu\text{atm}$ on August 14 at 05:00 am.

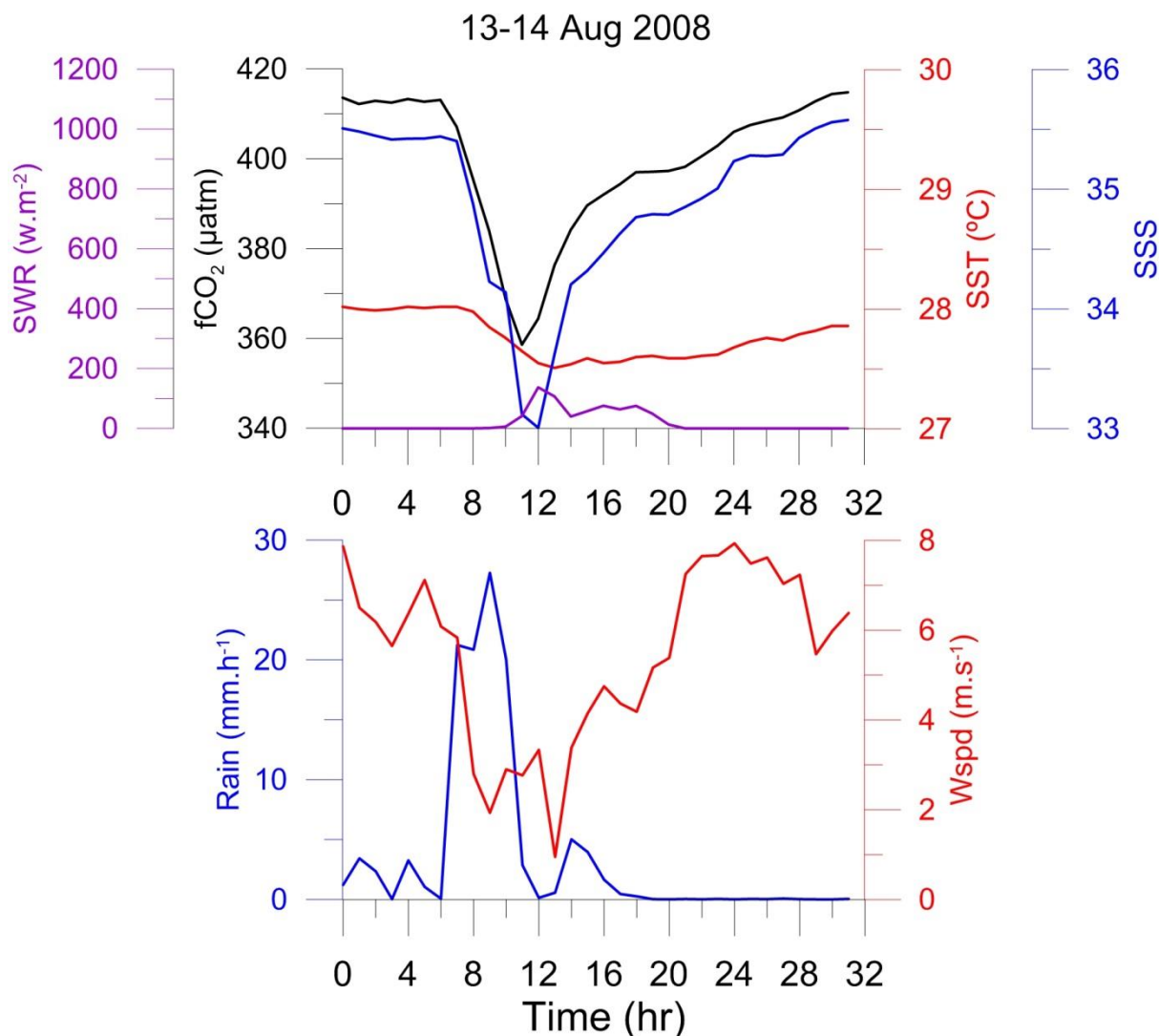


Figure 9: High-frequency variation of precipitation (heavy rain event) and its influence on SSS and fCO₂ on August 13-14, 2008, at the 8°N-38°W PIRATA buoy.

4. Conclusion

To analyze the variability of ocean-atmosphere CO₂ exchanges on the northwestern edge of the tropical Atlantic, a CARIOCA sensor was deployed and maintained at the PIRATA Project buoy located at 8°N-38°W. This sensor recorded fCO₂ values hourly from 2008 to 2011.

The initial analysis of the oceanographic features of the study area based on the SST and SSS data recorded at the buoy indicated significant temporal variations (interannual and seasonal) in the region that divided the year into two periods. In the

first period, from January to July, the study area was influenced by the NEC, and the $f\text{CO}_2$ variability was mainly driven by SST variations. During these months, which were characterized by small variations in SSS, an empirical $f\text{CO}_2$ –SST relationship was established ($24.4 \cdot \text{SST} - 281.1$) showing that SST explained 80% of the $f\text{CO}_2$ variability. In the second period, from August to December, the region was affected by (a) ITCZ-induced rainfall; (b) the arrival of fresh water from the Amazon River plume, which is transported to the east by the NECC after retroflection of the NBC; (c) vertical input of CO_2 -rich subsurface waters due to Ekman pumping; and (d) high frequency variations in SST and SSS. The combination of these factors hinders the construction of simple semi-empirical formulas to determine the variability in $f\text{CO}_2$ as a function of SST and/or SSS from August to December.

The PSD analysis revealed the presence of semi-diurnal and diurnal cycles that are controlled by SW, which cause the alteration in SST and consequently changes in $f\text{CO}_2$. However, it was not possible to identify the semi-diurnal cycle in the entire data series or the diurnal cycle in August through December. Both cycles are difficult to identify due to the high variability of the meteorological and oceanographic forcings over periods less than 24 h.

From August to December, two distinct mechanisms were identified to explain the rapid changes in $f\text{CO}_2$. The first mechanism was characterized by $f\text{CO}_2$ increases associated to rapid increases in SST and was explained by the response of diurnal cycle of solar radiation. In addition the low wind speed inhibited vertical mixing and contributed to rising SST. The second mechanism was characterized by sharp $f\text{CO}_2$ decreases. In this case, heavy rainfall reduced the SSS and produced rapid reductions in $f\text{CO}_2$ in the surface layers.

Considering the complexity of the physical, chemical and biological phenomena that are involved in the $f\text{CO}_2$ variability during the second half of the year, a natural extension of the study is to use mathematical modeling to quantify the relative influence of each of these processes.

Acknowledgements

We are grateful to the scientific and crew members of the R/V Antares of the Brazilian Navy for their effort and dedication at the installation of the CARIOCA sensor on the PIRATA buoy. We thanks the DT INSU (France) for the calibration and maintenance of the CARIOCA sensor. We thank the support from the European Integrated Projects CARBOOCEAN (contract 511176–2). This work is a contribution of the INCT AmbTropic, the Brazilian National Institute of Science and Technology for Tropical Marine Environments, CNPq/FAPESB (Grants 565054/2010-4 and 8936/2011), as weel as the Pôle d'Interaction pour une meilleure Lisibilité des études communes en Océanographie Tropicale atlantique - PILOTE (Grants CNPq-IRD 490289/2013-4), and Brazilian Research Network on Global Climate Change (Rede-CLIMA). Data management for PIRATA moorings is conducted by the TAO project office at NOAA/PMEL in collaboration with many research institutes listed on the PIRATA website (<http://www.pmelnoaa.gov/pirata>). The authors would like to thank the anonymous reviewers for their comments that help improve the manuscript.

Declaration of Interest

The authors have no conflicts of interest to declare.

References

- Astor, Y.M., Scranton, M.I., Muller-Karger, F., Bohrer, R., and García, J., 2005. fCO₂ variability at the CARIACO tropical coastal upwelling time series station. *Mar. Chem.*, 97 (3): 245–261, doi:10.1016/j.marchem.2005.04.001.
- Bakker, D.C.E., Etcheto, J., Boutin, J., and Merlivat, L., 2001. Variability of surface water fCO₂ during seasonal upwelling in the equatorial Atlantic Ocean as observed by a drifting buoy. *J. Geophys. Res-Oceans*, 106 (C5): 9241–9253, doi:10.1029/1999JC000275.

- Bakun, A., 1973. Coastal Upwelling Indices, West Coast of North America, 1946–1971: National Oceanic and Atmospheric Administration Technical Report NMFS SSFR-671. Technical Report, National Oceanic and Atmospheric Administration, doi:NMFS/SSRF671.
- Bates, N.R., Michaels, A.F., and Knap, A.H., 1996. Seasonal and interannual variability of oceanic carbon dioxide species at the US JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 43 (2): 347–383, doi:10.1016/0967-0645(95)00093-3.
- Bates, N.R., Merlivat, L., Beaumont, L., and Pequignat, A.C., 2000. Intercomparison of shipboard and moored CARIOCA buoy seawater fCO₂ measurements in the Sargasso Sea. *Mar. Chem.*, 72 (2): 239–255, doi:10.1016/S0304-4203(00)00084-0.
- Bourlès, B., Gouriou, Y., and Chuchla, R., 1999. On the circulation in the upper layer of the western equatorial Atlantic. *J. Geophys. Res-Oceans*, 104 (C9): 21151–21170, doi:10.1029/1999JC900058.
- Bourlès, B., Lumpkin, R., McPhaden, M.J., Hernandez, F., Nobre, P., Campos, E., Yu, L., Planton, S., Busalacchi, A., Moura, A.D., Servain, J., and Trotte, J., 2008. The Pirata Program: history, accomplishments, and future directions. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 89 (8): 1111–1125, doi:10.1175/2008BAMS2462.1.
- Castelão, R.M. and Barth, J.A., 2006. Upwelling around Cabo Frio, Brazil: the importance of wind stress curl. *Geophys. Res. Lett.*, 33 (3): 2–5, doi:10.1029/2005GL025182.
- Coles, V.J., Brooks, M.T., Hopkins, J., Stukel, M.R., Yager, P.L., and Hood, R.R., 2013. The pathways and properties of the Amazon River Plume in the tropical North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res-Oceans*, 118 (12): 6894–6913, doi:10.1002/2013JC008981.
- Cooley, S.R., Coles, V.J., Subramaniam, A., and Yager, P.L., 2007. Seasonal variations in the Amazon plume-related atmospheric carbon sink. *Global Biogeochem. Cy.*, 21 (3): 1–15, doi:10.1029/2006GB002831.
- Copin-Montégut, C., Bégovic, M., and Merlivat, L., 2004. Variability of the partial pressure of CO₂ on diel to annual time scales in the Northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 85 (3): 169–189, doi:10.1016/j.marchem.2003.10.005.

- Foltz, G.R., McPhaden, M.J., Lumpkin, R., 2012. A strong atlantic meridional mode event in 2009: The role of mixed: Layer dynamics. *J. Clim.* 25, 363–380. doi:10.1175/JCLI-D-11-00150.1.
- Foltz, G.R., Schmid, C., Lumpkin, R., 2015. Transport of Surface Freshwater from the Equatorial to the Subtropical North Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 45, 1086–1102. doi:10.1175/JPO-D-14-0189.1.
- Fonseca, C.A., Goni, G.J., Johns, W.E., and Campos, E.J.D., 2004. Investigation of the North Brazil Current retroflexion and North Equatorial Countercurrent variability. *Geophys. Res. Lett.*, 31 (21): 1–5, doi:10.1029/2004GL020054.
- Garzoli, S. and Richardson, P.L., 1989. Low-frequency meandering of the Atlantic North Equatorial Countercurrent. *J. Geophys. Res-Oceans*, 94 (C2): 2079–2090.
- González-Dávila, M., Santana-Casiano, J.M., Rueda, M.J., Llinás, O., and González-Dávila, E.F., 2003. Seasonal and interannual variability of sea-surface carbon dioxide species at the European Station for Time Series in the Ocean at the Canary Islands (ESTOC) between 1996 and 2000. *Global Biogeochem. Cy.*, 17 (3), doi:10.1029/2002GB001993.
- Grodsky, S.A., Reverdin, G., Carton, J.A., Coles, V.J., 2014. Remote Sensing of Environment Year-to-year salinity changes in the Amazon plume : Contrasting 2011 and 2012 Aquarius / SACD and SMOS satellite data. *Remote Sens. Environ.* 140, 14–22. doi:10.1016/j.rse.2013.08.033.
- Hood, E.M., Wanninkhof, R., and Merlivat, L., 2001. Short timescale variations of $f\text{CO}_2$ in a North Atlantic warm-core eddy: results from the Gas-Ex 98 carbon interface ocean atmosphere (CARIOCA) buoy data. *J. Geophys. Res-Oceans*, 106 (C2): 2561–2572, doi:10.1029/1999JC000278.
- Hu, C., Montgomery, E.T., Schmitt, R.W., and Muller-Karger, F.E., 2004. The dispersal of the Amazon and Orinoco River water in the tropical Atlantic and Caribbean Sea: observation from space and S-PALACE floats. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 51 (10): 1151–1171, doi:10.1016/j.dsr2.2004.04.001.
- Ibáñez, J.S.P., Diverres, D., Araujo, M., and Lefèvre, N., 2015. Seasonal and interannual variability of sea-air CO_2 fluxes in the tropical Atlantic affected by the Amazon River plume. *Global Biogeochem. Cyc.*, 29 (10): 1640-1655, doi:10.1002/2015GB005110.

- Körtzinger, A., 2003. A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon River plume. *Geophys. Res. Lett.*, 30 (24), <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2003GL018841/full>.
- Landschützer, P., Gruber, N., Bakker, D.C.E., and Schuster, U., 2014. Recent variability of the global ocean carbon sink. *Glob. Biochem. Cy.*, 927–949, doi:10.1002/2014GB004853.
- Lefèvre, N., Guillot, A., Beaumont, L., and Danguy, T., 2008. Variability of fCO₂ in the Eastern Tropical Atlantic from a moored buoy. *J. Geophys. Res-Oceans*, 113 (C1): 1–12. doi:10.1029/2007JC004146.
- Lefèvre, N., Diverres, D., and Gallois, F., 2010. Origin of CO₂ undersaturation in the western tropical Atlantic. *Tellus B.*, 62 (5): 595–607. doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00475.x.
- Lefèvre, N., Urbano, D.F., Gallois, F., and Diverres, D., 2014. Impact of physical processes on the seasonal distribution of the fugacity of CO₂ in the western tropical Atlantic. *J. Geophys. Res-Oceans*, 119 (2): 1–18, doi:10.1002/2013JC009248.
- Leinweber, A., Gruber, N., Frenzel, H., Friederich, G.E., and Chavez, F.P., 2009. Diurnal carbon cycling in the surface ocean and lower atmosphere of Santa Monica Bay, California. *Geophys. Res. Lett.*, 36 (8): 3–7, doi:10.1029/2008GL037018.
- Mahadevan, A., Tagliabue, A., Bopp, L., Lenton, A., Mémery, L., and Lévy, M., 2011. Impact of episodic vertical fluxes on sea surface pCO₂. *Philos. T. R. Soc. A.*, 369 (1943): 2009–2025, doi:10.1098/rsta.2010.0340.
- Mayorga, E., Aufdenkampe, A.K., Masiello, C.A, Krusche, A.V, Hedges, J.I., Quay, P.D., Richey, J.E., and Brown, T.A, 2005. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. *Nature*, 436 (7050): 538–541, doi:10.1038/nature03880.
- Moussa, H., Benallal, M.A., Goyet, C., Lefèvre, N., 2016. Satellite-derived CO₂ fugacity in surface seawater of the tropical Atlantic Ocean using a feedforward neural network. *Int. J. Remote Sens.* 37, 580–598. doi:10.1080/01431161.2015.1131872

- Padin, X.A., Vázquez Rodríguez, M., Castano, M., Velo, A., Alonso Pérez, F., Gago, J., Gilcoto, M., Álvarez, M., Pardo, P.C., De La Paz, M., Ríos, A.F., and Perez, F.F., 2010. Air-Sea CO₂ fluxes in the Atlantic as measured during boreal spring and autumn. *Biogeosciences* 7 (5): 1587–1606, doi:10.5194/bg-7-1587-2010.
- Parard, G., Lefèvre, N., and Boutin, J., 2010. Sea water fugacity of CO₂ at the PIRATA mooring at 6°S, 10°W. *Tellus B*, 62 (5): 636–648, doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00503.x.
- Parard, G., Boutin, J., Cuypers, Y., Bouruet-Aubertot, P., and Caniaux, G., 2014. On the physical and biogeochemical processes driving the high frequency variability of CO₂ fugacity at 6°S, 10°W: potential role of the internal waves. *J. Geophys. Res-Oceans*, 119 (12): 8357–8374, doi:10.1002/2014JC009965.
- Pérez-Santos, I., Schneider, W., Sobarzo, M., Montoya-Sánchez, R., Valle-Levinson, A., and Garcés-Vargas, J., 2010. Surface wind variability and its implications for the Yucatan basin-Caribbean Sea dynamics. *J. Geophys. Res-Oceans*, 115 (C10): 1–15, doi:10.1029/2010JC006292.
- Pickett, M.H. and Paduan, J.D. 2003. Ekman transport and pumping in the California Current based on the US Navy's high-resolution atmospheric model (COAMPS). *J. Geophys. Res-Oceans*, 108 (C10): 1–10, doi:10.1029/2003JC001902.
- Reverdin, G., Morisset, S., Boutin, J., and Martin, N., 2012. Rain-induced variability of near sea-surface T and S from drifter data. *J. Geophys. Res-Oceans*, 117 (C2): 1–13, doi:10.1029/2011JC007549.
- Richardson, P.L. and Reverdin, G., 1987. Seasonal cycle of velocity in the Atlantic North Equatorial Countercurrent as measured by surface drifters, current meters, and ship drifts. *J. Geophys. Res-Oceans*, 92 (C4): 3691-3708, doi:10.1029/JC092iC04p03691.
- Schuster, U., McKinley, G.A., Bates, N., Chevallier, F., Doney, S.C., Fay, A.R., González-Dávila, M., Gruber, N., Jones, S., Krijnen, J., Landschützer, P., Lefèvre, N., Manizza, M., Mathis, J., Metzl, N., Olsen, A., Rios, A.F., Rödenbeck, C., Santana-Casiano, J.M., Takahashi, T., Wanninkhof, R., and Watson, A.J., 2013. An assessment of the Atlantic and Arctic sea–air CO₂ fluxes, 1990–2009. *Biogeosciences*, 10, 607–627, doi:10.5194/bg-10-607-2013.

- Servain, J., Picaut, J., and Busalacchi, A.J. 1985. Interannual and seasonal variability of the tropical Atlantic Ocean depicted by sixteen years of sea-surface temperature and wind stress. In: Elsevier Oceanography Series, vol. 40, pp. 211–237.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J.G., Chipman, D.W., and Sutherland, S.C., 1993. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Glob. Biogeochem. Cy.*, 7 (4): 843–878, doi:10.1029/93GB02263.
- Takahashi, T., Sutherland, S.C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Sabine, C., Olafsson, J., and Nojiri, Y., 2002. Global sea–air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49 (9): 1601–1622, doi:10.1016/S0967-0645(02)00003-6.
- Takahashi, T., Sutherland, S.C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R.A., Chipman, D.W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D.C.E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T.S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C.S., Delille, B., Bates, N.R., and de Baar, H.J.W., 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 56 (8-10): 554–577, doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.009.
- Ternon, J.F., Oudot, C., Dessier, A., and Diverres, D., 2000. A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic Ocean: the role of the Amazon River discharge. *Mar. Chem.*, 68 (3): 183–201, doi:10.1016/S0304-4203(99)00077-8.
- Urbano, D.F., De Almeida, R.A.F., and Nobre, P., 2008. Equatorial Undercurrent and North Equatorial Countercurrent at 38°W: a new perspective from direct velocity data. *J. Geophys. Res-Oceans*, 113 (C4): 1–16, doi:10.1029/2007JC004215.