

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA MARINHA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA
TERRA

NICOLE SILVA CALIMAN MONTEIRO

INVENTÁRIO DAS MASSAS DE ÁGUA E O SISTEMA CARBONATO NO
OCEANO ATLÂNTICO SUL

Niterói

2019

NICOLE SILVA CALIMAN MONTEIRO

**INVENTÁRIO DAS MASSAS DE ÁGUA E O SISTEMA CARBONATO NO
OCEANO ATLÂNTICO SUL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor.
Área de Concentração: Biogeoquímica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Ramos e Silva – UFF
Coorientadora: Dra. Maria Eulália Rocha Carneiro - Petrobras S. A.

Niterói

2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S586i Silva caliman monteiro, Nicole
Inventário das massas de água e o sistema carbonato no
Oceano Atlântico Sul / Nicole Silva caliman monteiro ; Carlos
Augusto Ramos e Silva, orientador ; Maria Eulália Rocha
Carneiro, coorientadora. Niterói, 2019.
114 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Niterói,
2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGDOT.2019.d.11664303758>

1. Sistema Carbonato. 2. Massas de Água. 3. Oceano
Atlântico Sul. 4. Acidificação dos Oceanos. 5. Produção
intelectual. I. Ramos e Silva, Carlos Augusto, orientador. II.
Rocha Carneiro, Maria Eulália, coorientadora. III.
Universidade Federal Fluminense. Instituto de Geociências.
IV. Título.

CDD -

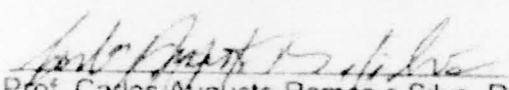
Nicole Silva Caliman Monteiro

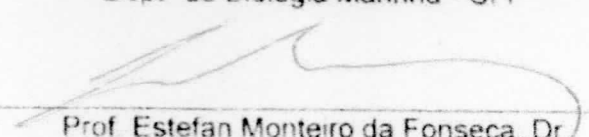
**INVENTARIO DAS MASSAS DE ÁGUA E O SISTEMA CARBONATO NO
OCEANO ATLÂNTICO SUL**

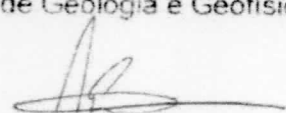
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Dinâmica dos Oceanos e Terra, da Universidade
Federal Fluminense, como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor
Área de Concentração: Biogeoquímica

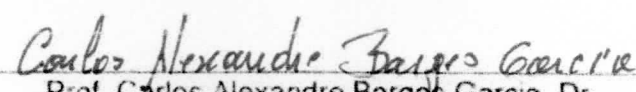
Aprovada em 16 de dezembro de 2019

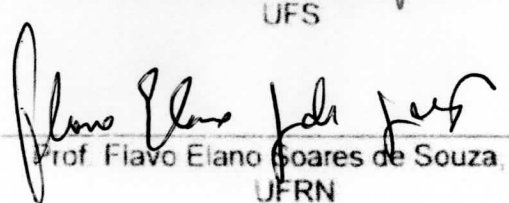
BANCA EXAMINADORA


Prof. Carlos Augusto Ramos e Silva, Dr (Orientador)
Deptº de Biologia Marinha - UFF


Prof. Estefan Monteiro da Fonseca, Dr
Deptº de Geologia e Geofísica - UFF


Prof. Gustavo Vaz de Melo, Dr.
Deptº de Geoquímica Ambiental - UFF


Prof. Carlos Alexandre Borges Garcia, Dr.
UFS


Prof. Flavo Elano Soares de Souza, Dr.
UFRN

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe Margarete Silva Caliman pelo apoio às minhas escolhas e confiança na minha capacidade.

Ao meu marido João Paulo Calil, por todo apoio emocional e por ter estado ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Prof. Carlos Augusto Ramos e Silva pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela orientação fornecida e por todo auxílio durante minha vida acadêmica.

Aos amigos Pablo Bezerra Dávalos e Vinícius dos Santos Moraes pelo apoio, conhecimento compartilhado e trabalho realizado para o desenvolvimento deste projeto.

A Universidade Federal Fluminense (UFF) e ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra (DOT) pela estrutura física e acadêmica fornecida.

A CAPES, pelo apoio financeiro, que permitiu o desenvolvimento e finalização deste trabalho.

A PETROBRAS/UFS/FAPESE/CP+ pelo apoio financeiro e logístico e toda a sua equipe que permitiu o desenvolvimento do projeto.

RESUMO

Este trabalho é dividido em três partes, a primeira busca inventariar pela primeira vez o sistema carbonato em cinco massas de água na área *inshore* e *offshore* brasileira, no oceano Atlântico Sul, através da modelagem termodinâmica. E, procura desenvolver e implantar um programa de monitoramento da acidificação dos oceanos nessas massas de água, através de alguns parâmetros do sistema carbonato, como pH, AT, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} , Ω_{Arag} . Amostras de água, durante o período chuvoso, foram coletadas na plataforma e no talude continental, abrangendo uma distância entre 8 a 365 km da linha da costa e profundidades entre 5 a 1,799 m. Nossas análises indicaram que modelos empíricos utilizados para obter as concentrações de cálcio, borato e alcalinidade total apresentaram pequenas diferenças em relação aos valores obtidos analiticamente. Além disso, a especiação e as concentrações do sistema carbonato ($[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} e Ω_{Arag}) obtidas pelas concentrações empíricas não diferiram significativamente daquelas obtidas analiticamente. Por outro lado, o pH e os parâmetros $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} e Ω_{Arag} variaram significativamente nas diferentes massas de água (Artigo 1).

A segunda parte trata das alterações no sistema carbonato da água do mar, promovidas pela dissolução do dióxido de carbono, que reduzem o pH da água, podendo acarretar a ocorrência de processos como a “acidificação dos oceanos”. O presente estudo visa realizar um inventário do sistema carbonato e entender a variação temporal que ocorre nas massas de água da Bacia de Sergipe-Alagoas (NE/Brasil). Comparações realizadas entre as massas estudadas, permitiu perceber que, com o aumento da profundidade, as massas de água tendem a se tornar mais uniformes. Desde modo, sugere-se o estudo do sistema carbonato como instrumento a implantação de um programa de monitoramento da água, usando o sistema carbonato, em regiões onde há exploração de petróleo (Artigo 2).

A última parte estudou a dinâmica espaço-temporal do sistema carbonato na ressurgência de Cabo Frio e os efeitos de La Niña e El Niño no fenômeno da ressurgência. Dados da velocidade do vento e da temperatura da superfície do mar (SST) da região de Cabo Frio (RJ) foram utilizados para a caracterização física do fenômeno da ressurgência marinha. Por outro lado, o Navio de Pesquisa Oceanográfica Diadorim, da Marinha do Brasil, coletou amostras de água em 20 de janeiro de 2016 usando um transecto orientado para o nordeste/sudoeste. Foram analisadas a alcalinidade total, o teor de oxigênio, as concentrações de pH, cálcio e boro, entre

outros parâmetros. Todo o sistema do CO_2 inorgânico (CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , DIC, pCO_2 , Ω_{Calc} e Ω_{Arag}) foram calculados usando as constantes de dissociação do sistema de carbonato K. As concentrações de dióxido de carbono aquoso, pressões parciais de CO_2 e fluxos de água/atmosfera de CO_2 foram calculados usando medições obtidas de diversas variáveis ambientais. Finalmente, os dados obtidos foram utilizados para a produção de diagramas, analisando a variação espacial e temporal dos parâmetros. No geral, o presente estudo apresenta brevemente dados preliminares originais sobre a complexidade da “acidificação” causada pela ressurgência de Cabo Frio no sistema de carbonato, uma vez que essa questão nas áreas estudadas está interconectada aos fenômenos El Niño e La Niña que afetam o SST (Artigo 3).

Palavras-chave: Sistema Carbonato. Massas de Água. Oceano. Atlântico Sul. Acidificação dos Oceanos.

ABSTRACT

This work is divided into three parts, the first seeking to inventory the carbonate system for the first time in five water bodies in the Brazilian inshore and offshore area, in the South Atlantic Ocean, through thermodynamic modeling. And, it seeks to develop and implement an ocean acidification monitoring program in these water bodies through some parameters of the carbonate system, such as pH, AT, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} , Ω_{Arag} . Water samples during the rainy season were collected on the shelf and continental slope, covering a distance of 8 to 365 km from the shoreline and depths of 5 to 1,799 m. Our analyzes indicated that empirical models used to obtain the concentrations of calcium, borate and total alkalinity presented small differences in relation to the values obtained analytically. Moreover, the speciation and carbonate system concentrations ($[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} and Ω_{Arag}) obtained by the empirical concentrations did not differ significantly from those obtained analytically. On the other hand, the pH and the parameters $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} e Ω_{Arag} significantly varied in different water bodies (Article 1).

The second part deals with the changes in the carbonate system, promoted by the dissolution of carbon dioxide, reduce the water pH, which may lead to processes such as “ocean acidification”. This study aims to perform an inventory of the carbonate system and to understand the temporal variation that occurs in the water bodies of the Sergipe-Alagoas basin (NE/Brazil). Comparisons between the studied masses showed that with increasing depth the water masses tend to become more uniform. Thus, it is suggested to study the carbonate system as an instrument to implement a water monitoring program, using the carbonate system, in regions where there is oil exploration (Article 2).

The last part studied the space-time dynamics of the carbonate system in the Cabo Frio upwelling and the effect of La Niña and El Niño in the upwelling phenomenon. Wind velocity and surface sea temperature (SST) data from the Cabo Frio (RJ) region were used for the physical characterization of the marine upwelling phenomenon. On the other hand, the Diadorim Oceanographic Research Ship, from the Brazilian Navy, collected water samples in January 20th 2016 using a Northeast/Southwest oriented transect. Total alkalinity, Oxygen content, pH, Calcium and Boron concentrations among other parameters were analyzed. All inorganic CO_2 systems (CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , DIC, ρCO_2 , Ω_{Calc} and Ω_{Arag}) were calculated using the dissociation constants of the carbonate system K. Aqueous carbon dioxide concentrations,

CO₂ partial pressures, and CO₂ water/atmosphere fluxes were calculated using a number of measurements obtained from various environmental variables. Finally, obtained data were used to produce diagrams where spatial and temporal parameters variation were analyzed. Overall, the present study briefly presents original preliminary data about the complexity of the “acidification” caused by the Cabo Frio Upwelling in the carbonate system, since this issue in the areas studied is interconnected with the El Niño and La Niña phenomena that affect (Article 3).

Keywords: Carbonate System. Water Masses. South Atlantic Ocean. Ocean Acidification.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ac	Alcalinidade Carbonática
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
ACI	Água Circumpolar Inferior
ACS	Água Circumpolar Superior
AFA	Água de Fundo Antártica
AIA	Água Intermediária Antártica
APA	Área de Proteção Ambiental
APAN-I	Profunda do Atlântico Norte – Inferior
APAN-S	Água Profunda do Atlântico Norte – Superior
AQM	AQM – Programa de Análises Químicas Marinhas
Arag	Aragonita
AT	Água Tropical
AT	Alcalinidade total
AT ^{EC}	Alcalinidade total pela expressão conservativa
ATN	Alcalinidade total normalizada
B(OH) ₄ ⁻	Íon borato
Bacia de SE-AL	Bacia de Sergipe - Alagoas
Br	Bromo
C. V.	Coeficiente de Variação
CA	Corrente das Agulhas
Ca ²⁺	Íon cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
Calc	Calcita
CAS	Corrente do Atlântico Sul
CB	Corrente do Brasil
CBE	Corrente de Benguela
CCD	Profundidade de Compensação da Calcita
CSE	Corrente Sul Equatorial
CCSE	Contracorrente Sul Equatorial
CFCs	Clorofluorcarbonos
CH ₂ O	Representação para matéria orgânica
Cl ⁻	Cloreto
CM	Corrente das Malvinas
CNB	Corrente Norte do Brasil
CO ₂	Dióxido de carbono
CO ₃ ²⁻	Íon carbonato
CSE	Corrente Sul Equatorial
CTD	<i>Conductivity, temperature e depth</i> – condutividade, temperatura e profundidade
DIC	Carbono inorgânico dissolvido
E	Potencial
F ⁻	Fluoreto
fCO ₂	Fugacidade do CO ₂
H ⁺	Íon hidrogênio
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico
H ₂ O	Água
H ₂ PO ₄ ⁻	Fosfato diácido
H ₂ S _T	Ácido sulfídrico

H_3PO_4	Ácido fosfórico
HCl	Ácido Clorídrico
HCO_3^-	Íon bicarbonato
HF	Ácido Fluorídrico
HNO_2	Ácido Nitroso
HPO_4^{2-}	Fosfato monoácido
HSO_4^-	Íon Bissulfato
K	Constante de dissociação
K°	Constante de equilíbrio termodinâmico
K^*	Constante de equilíbrio estequiométrica
K^+	Íon Potássio
K_{ps}	Constante de solubilidade
LOQ	Laboratório de Oceanografia Química
LULUCF	<i>Land use, land use change and forestry</i> - uso da terra, mudança no uso da terra e florestas
Mg^{2+}	Íon magnésio
mV	Milivolt
Na^+	Íon Sódio
NAB	Laboratório de Química Analítica do Núcleo de Estudos em Biomassa e Gerenciamento de Águas
NaCl	Cloreto de sódio
NH_3 e NH_4^+	Amônia Total
NO_2^-	Nitrito
NO_3^-	Nitrato
O_2	Oxigênio dissolvido
OH^-	Hidroxila
PAI	Produto de atividade iônica
pH	Potencial hidrogeniônico
PO_4^{3-}	Fosfato
RSF	Rio São Francisco
SE	Subcorrente Equatorial
Si	Sílica
SNB	Subcorrente Norte do Brasil
SNE	Subcorrente Norte Equatorial
SO_4^{2-}	Íon Sulfato
Sr^{2+}	Íon Estrôncio
SSE	Subcorrente Sul Equatorial
TEOS	Equação Termodinâmica da Água do Mar
TRIS	tris-(hidroximetil) aminometano
UFF	Universidade Federal Fluminense
ZEE	Zona Econômica Exclusiva
ρCO_2	Pressão parcial de CO_2
ΣCO_2	Somatório das espécies de carbono inorgânico dissolvido ($\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$)
Ω_{Calc}	Estado de saturação da calcita
Ω_{Arag}	Estado de saturação da aragonita

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	12
CAPÍTULO 1.....	13
1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. Considerações Iniciais.....	13
1.2. Base Teórica	15
1.2.1. pH.....	15
1.2.2. Alcalinidade Total (AT)	17
1.2.3. Sistema Carbonato nos Oceanos	19
1.3. Massas de Água no Atlântico Sul	23
Referências Bibliográficas	29
CAPÍTULO 2.....	35
2. OBJETIVOS.....	35
2.1. Objetivo Geral.....	35
2.2. Objetivos Específicos	35
CAPÍTULO 3.....	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.1. Artigo 1: Inventário das massas de água e o sistema carbonato (acidificação dos oceanos) no Atlântico Sul	36
3.2. Artigo 2: Variação sazonal do sistema carbonato em cinco massas de água no Atlântico Sul- Brasil.....	60
3.3. Artigo 3: Especiação do sistema carbonato e protocolo de medição para monitorar a acidificação dos oceanos no sistema de ressurgência de Cabo Frio, Oceano Atlântico Sul. 79	

APRESENTAÇÃO

A tese apresentada está dividida em três capítulos, nos quais estão descritos a introdução, os objetivos, a metodologia, os resultados e a discussão referente ao presente estudo. A metodologia, os resultados e a discussão foram apresentados por intermédio da produção de três manuscritos dos quais, dois serão submetidos posteriormente a finalização da tese e um deles já foi submetido e encontra-se em fase de revisão. O primeiro artigo busca inventariar pela primeira vez o sistema carbonato em cinco massas de água na área *inshore* e *offshore* brasileira, no oceano Atlântico Sul, através da modelagem termodinâmica. O segundo, refere-se as alterações no sistema carbonato da água do mar, promovidas pela dissolução do dióxido de carbono, que reduzem o pH da água, podendo acarretar a ocorrência de processos como a “acidificação dos oceanos” e o terceiro estudou a dinâmica espaço-temporal do sistema carbonato na ressurgência de Cabo Frio e os efeitos de La Niña e El Niño no fenômeno da ressurgência.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

O dióxido de carbono (CO_2) pode ser inserido na atmosfera por meio de fontes naturais ou antrópicas (CHEN *et al.*, 2019). Dentre os fatores antrópicos que contribuem para o aumento nas emissões do CO_2 , é possível citar a fabricação de cimento (BATES *et al.*, 2012), mudanças no uso da terra (FOWLER, 1990), à queima de combustíveis fósseis, o desmatamento de florestas (GEIDER *et al.*, 2001), lançamento de dejetos orgânicos, dentre outras atividades.

Como fontes naturais, é possível apontar as erupções vulcânicas como grandes contribuintes de gases e detritos de granulação fina para a atmosfera (TRUJILLO & THURMAN, 2011). Estudos realizados por Chen *et al.* (2019) encontraram vulcões de lama liberando um total de aproximadamente 600 toneladas de dióxido de carbono por ano, sugerindo mais atenção à aportes como este.

Processos biogeoquímicos como a degradação da matéria orgânica e a atividade respiratória, também podem ser elencados como contribuintes naturais do aumento das concentrações do CO_2 (RAMOS E SILVA *et al.*, 2017a).

O UNFCCC (2019) cita atividades conhecidas como LULUCF (*land use, land use change and forestry*), ou seja, uso da terra, mudança no uso da terra e florestas, capazes de impactar sumidouros de carbono, como o solo e a vegetação e, conseqüentemente, o ciclo do carbono.

Além disso, o ciclo dos nutrientes está sofrendo mudanças, contribuindo também com as conseqüências no ciclo do carbono (GEIDER *et al.*, 2001) e impactos na bomba biológica (MAUGENDRE *et al.*, 2015).

A bomba biológica é um processo que ocorre nos oceanos, capaz de assimilar CO_2 , porém, sua captura pelo fitoplâncton, por exemplo, está limitada a disponibilidade de nutrientes como nitrogênio, fósforo e ferro (HEIMANN, 1997). Os processos de precipitação e dissolução do carbonato de cálcio (CaCO_3) nos oceanos também participam do controle do CO_2 atmosférico (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). Entretanto, esta eficácia da solubilidade do CO_2 no sequestro antrópico depende de alguns fatores como temperatura do oceano, mistura vertical e padrões de circulação global (FALKOWSKI *et al.*, 2000).

As mudanças de pH dos oceanos, nas camadas mais profundas, também podem afetar a estrutura de habitat biogênicos, afetando os sistemas bênticos e, conseqüentemente, a biodiversidade (SUNDAY *et al.*, 2017), com potenciais efeitos sobre os ciclos biogeoquímicos

(FEELY *et al.*, 2016). Este processo pode ser corroborado com alterações no estado de saturação da calcita e da aragonita (BATES *et al.*, 2012).

Sunday *et al.* (2017) apontam uma redução da complexidade dos habitats, com a redução do pH ocasionada pelo CO₂ e um declínio na riqueza das espécies de recifes de coral devido a alterações do sistema carbonado, associado à acidificação dos oceanos.

Organismos construtores de recifes necessitam, para realizarem o processo de calcificação, do íon cálcio (Ca²⁺), disponível em elevadas concentrações na água do mar, e do íon carbonato (CO₃²⁻), considerado íon limitante neste processo por apresentar concentrações estequiometricamente mais baixas (KLEYPAS & LANGDON, 2000).

Essas mudanças na química da água podem impactar significativamente os ecossistemas marinhos (LANGDON *et al.*, 2003; KLEYPAS *et al.*, 1999; CALDEIRA & WICKETT, 2005). Segundo Frommel *et al.* (2012), podem perturbar o equilíbrio ácido-base, a circulação sanguínea, a respiração e o sistema nervoso dos organismos marinhos, contribuindo com a redução das taxas de crescimento e de reprodução.

Os efeitos da “acidificação” dos oceanos afetam principalmente os organismos que secretam esqueleto, carapaças ou conchas de carbonato de cálcio (FABRY *et al.*, 2008). De acordo com Kleypas & Langdon (2000) existe uma forte relação entre a concentração do íon carbonato e a taxa de calcificação de diversas espécies de algas calcificantes, corais escleractíneos e cocolitoforídeos.

A “acidificação” dos oceanos não deve ser atribuída apenas a causas antrópicas, mas a qualquer mudança na química da água, associada ao aumento das concentrações de CO₂ na água do mar, tanto por fontes de natureza antrópica ou proveniente de processos biológicos, como por exemplo a atividade respiratória, a eutrofização e a degradação da matéria orgânica (MONTEIRO, 2015). a queda nos valores de pH em áreas *inshore* e *offshore* já ocorre naturalmente através dos processos biogeoquímicos (FEELY *et al.*, 2008; RAMOS e SILVA *et al.*, 2017a).

De acordo com Fabry *et al.* (2008), é importante controlar o pH e processos biogeoquímicos como a calcificação. Para isso, é necessário estudar e compreender o sistema carbonato, o qual é composto pelas variáveis, pCO₂ [CO₂], [HCO₃⁻], [CO₃²⁻], pH, alcalinidade total (AT) e o total de carbono inorgânico dissolvido (DIC) (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). Das variáveis citadas, Dickson *et al.* (2007) e Zeebe & Wolf-Gladrow (2001) afirmam que, apenas o DIC, a alcalinidade total, o pH e a pressão parcial do dióxido de carbono (pCO₂), são espécies químicas possíveis de serem mensuradas analiticamente.

No entanto, é importante ressaltar que, ao conhecer dois dos quatro parâmetros mensuráveis, é possível calcular todos os outros componentes do sistema carbonato (RAMOS E SILVA *et al.*, 2002; RAMOS E SILVA, 2011; ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). Neste caso, o presente estudo se ateve ao pH e a alcalinidade total.

A determinação dos parâmetros do sistema carbonato para o estudo da acidificação dos oceanos deve ser realizada de forma precisa, para ser capaz de realizar avaliações das respostas biogeoquímicas e biológicas à alterações na química da água, resultantes do aumento do dióxido de carbono atmosférico (RIBAS-RIBAS *et al.*, 2014).

Segundo Garcia *et al.* (2015), o estudo da acidificação dos oceanos deve ser realizado, em diferentes locais do mundo, de maneira a se obter informações cientificamente válidas para a avaliação de padrões, tendências e impactos em escalas espaciais e temporais.

1.2. Base Teórica

1.2.1. pH

A concentração de íons hidrogênio é conhecido como pH e é definido pelo logaritmo decimal do inverso da concentração de íons hidrogênio (DICKSON *et al.*, 2007; RIEBESELL *et al.*, 2010):

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]; (1)$$

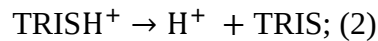
O pH é uma variável mestre para descrever o status dos equilíbrios ácido-base, a especiação de metais e os processos biológicos e cinéticos (MILLERO, 1986). Para caracterizar o sistema de carbonato, é necessário determinar o pH com alta precisão, com valores de $\pm 0,01$ unidades de pH, enquanto para fins de qualidade da água, $\pm 0,1$ unidades de pH são suficientes (MILLERO, 1986).

De acordo com Dickson (1984) e Millero (1996), existem quatro escalas para determinação do pH na água do mar: 1- escala NBS (atualmente NIST), 2- escala da concentração livre de íons hidrogênio (pH_F), 3- a escala da água do mar (pH_{SWS}) e 4- escala da concentração total de íons hidrogênio (pH_T). As três últimas escalas são definidas a partir da solução tampão Tris (possui composição química e força iônica semelhantes à água do mar).

A escala NBS, utiliza uma solução padrão com baixa força iônica (0,1), conhecida como NBS, o que promove uma alteração significativa nos resultados devido ao potencial de junção líquida promovido pela diferença da força iônica da água do mar (0,7), tornando esta escala não recomendada para utilização em estudos na água do mar (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001; RAMOS E SILVA *et al.*, 2017b).

Dickson (1984) indica a utilização da escala da concentração de íons hidrogênio “livre”, devido esta escala ser compatível com os vários modelos fenomenológicos para descrever e prever coeficientes de atividade em soluções de eletrólitos. Contudo, autores como Dickson *et al.* (2007), Riebesell *et al.* (2010) e Ramos e Silva (2011), citam a utilização da escala de pH_T como mais adequada. Segundo Ramos e Silva (2011), esta escala é definida a partir de uma solução tampão (água do mar sintética), conhecida como TRIS, a qual utiliza em seus cálculos as constantes de dissociação para o TRISH^+ .

Millero *et al.* (1987) fornece a constante de equilíbrio para a dissociação desta solução:



$$K^* = [\text{TRIS}] [\text{H}^+] / [\text{TRISH}^+]; (3)$$

A utilização de um tampão padrão para a amostra de água do mar, minimiza o erro promovido pelo potencial de junção líquida residual (DICKSON *et al.*, 2007). Esta solução, composta por um ácido e uma base conjugada em concentrações semelhantes, é caracterizada por apresentar pequenas variações de pH quando são adicionados íons H^+ ou OH^- (RAMOS E SILVA, 2011).

Para Dickson (1984), não existem prótons livres em quantidades significantes em soluções aquosas. Neste caso, a definição do pH_T pode ser citada como o logaritmo decimal do inverso da concentração total de íons hidrogênio, incluindo a espécie livre e os complexos formados entre essa espécie e os componentes do meio iônico para água do mar como H_2O , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , pois não há prótons não hidratados presentes em solução aquosa (RIEBESSELL *et al.*, 2010):

$$\text{pH}_T = -\log[\text{H}^+]_T; (4)$$

Onde o valor da $[\text{H}^+]_T$ é expressado por (DICKSON *et al.*, 2007):

$$[\text{H}^+]_T = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-]; (5)$$

De acordo com Zeebe & Wolf-Gladrow (2001), além de importante, a escala utilizada deve sempre ser informada para possibilitar a conversão dos valores encontrados para a escala correspondente, a fim de realizar comparações mais precisas, uma vez que a variação entre as escalas pode afetar os valores do sistema carbonato acima de 100 μatm no caso da pCO_2 , por exemplo.

A nível operacional o pH pode ser definido pela equação (DICKSON *et al.*, 2007):

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) + (\text{E}_s - \text{E}_x)/\text{RTln}10/\text{F}; (6)$$

Onde X = amostra de água do mar, S= tampão padrão; E = potencial; R= constante dos gases ($8,3145\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T = temperatura (Kelvin), F = constante de Faraday ($96,494\text{ coulombs mol}^{-1}$) (RAMOS E SILVA, 2011).

1.2.2. Alcalinidade Total (AT)

A alcalinidade total (AT) é um importante parâmetro para o estudo do sistema carbonato na água do mar (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007; ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). De acordo com Dickson (1981) esta variável tem sido muito utilizada para estudar processos biogeoquímicos como a dissolução do carbonato de cálcio biogênico e a decomposição do material orgânico no oceano.

Segundo Dickson (1981), a AT é definida como o número de mols de íons hidrogênio equivalente ao excesso de aceptores de prótons (bases formadas a partir de ácidos fracos com uma constante de dissociação $K \leq 10^{-4,5}$ à 25°C , e força iônica zero) em relação aos doadores de prótons (ácidos com $K > 10^{-4,5}$), em 1 kg de amostra de água do mar.

A presença de outros sistemas ácido base como fosfato, silicato, sulfeto de hidrogênio e amônia, contribuem com a expressão da alcalinidade total proposta por Dickson (1981), descrita abaixo:

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}] + [\text{NH}_3] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}^-] - [\text{H}_3\text{PO}_4]; \quad (7)$$

Van Den Berg & Rogers (1987) definem a AT como a quantidade de íons hidrogênio, em mmol/L, necessária para neutralizar as bases fracas presentes em 1 L de água do mar. De uma forma ainda mais simplificada, a AT pode ser definida como o excesso de receptores de prótons (HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^-) em relação aos doadores de prótons (H^+) (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007):

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]; \quad (8)$$

Nesta representação, a maior contribuição para AT, é oriunda das concentrações das espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} , cujos componentes químicos não apresentam propriedade conservativa em relação a temperatura e a pressão (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007).

Millero (2007) e Zeebe & Wolf-Gladrow (2001), incluem o íon borato como um dos principais contribuintes da AT, apontando-o como importante elemento, juntamente com o DIC, para quantificar a AT e, conseqüentemente, o sistema carbonato. Neste caso, a AT é definida como (MILLERO, 2007; ZEEBE & WOLF-GLADROW 2001):

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + \text{componentes menores}; \quad (9)$$

O DIC representa o somatório das concentrações de dióxido de carbono (CO_2), íon bicarbonato (HCO_3^-) e íon carbonato (CO_3^{2-}) (DICKSON *et al.*, 2007; RAMOS E SILVA, 2011; ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001):

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]; (10)$$

Na água do mar, sob condições normais, dentre essas espécies de carbono inorgânico dissolvido, o íon bicarbonato apresenta a maior contribuição, seguido do íon carbonato e do dióxido de carbono, com a menor contribuição (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001):

$$\text{CO}_2: \text{HCO}_3^-: \text{CO}_3^{2-} = 0,5\%: 86,5\%: 13\%$$

De acordo com Souza *et al.* (2012), os oceanos se destacam por serem os maiores reservatórios de carbono inorgânico dissolvido e segundo Kleypas & Langdon (2000), as proporções dessas espécies de carbono controlam a alcalinidade.

A AT também pode ser representada pela expressão conservativa (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007):

$$\text{AT}^{\text{EC}} = [\text{Na}^+] + 2 [\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + 2 [\text{Sr}^{2+}] + \dots - [\text{Cl}^-] - [\text{Br}^-] - [\text{NO}_3^-] \dots \\ \text{TPO}_4 + \text{TNH}_3 - 2\text{TSO}_4 - \text{THF} - \text{THNO}_2; (11)$$

Onde $\text{TPO}_4 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$; $\text{TNH}_3 = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$; $\text{TSO}_4 = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$; $\text{THF} = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$ e $\text{THNO}_2 = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]$, os quais correspondem às concentrações totais de fosfato, amônia, sulfato, fluoreto e nitrito, respectivamente (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007).

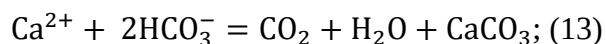
Além da alcalinidade total da expressão conservativa (AT^{EC}), a alcalinidade total também pode ser apresentada pela alcalinidade carbonática (A_C), a qual é possível ser descrita, de maneira simplificada, como (DICKSON *et al.*, 2007; ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001):

$$\text{A}_\text{C} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]; (12)$$

De acordo com Wolf-Gladrow *et al.* (2007), a AT pode ser influenciada pela salinidade e por processos biogeoquímicos, como a formação do carbonato de cálcio e a produção de matéria orgânica particulada.

Zeebe & Wolf-Gladrow (2001) também citam a liberação e assimilação do nitrogênio orgânico dissolvido pelas algas como processos que contribuem com alterações na alcalinidade. A absorção de um mol de nitrato (NO_3^-), por exemplo, aumenta a alcalinidade em 1 mol.

A precipitação do carbonato de cálcio (CaCO_3), assim como do carbonato de magnésio (MgCO_3), promove uma diminuição nos valores da AT e do carbono inorgânico dissolvido (DIC), com a diminuição/aumento das concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-} e, aumento nas concentrações de CO_2 (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007):

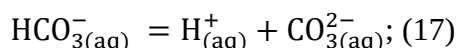
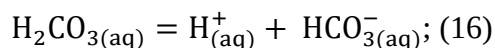
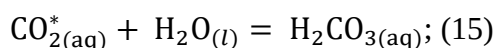
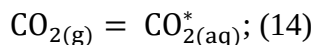


De acordo com o mesmo autor, a reação reversa, de dissolução do carbonato de cálcio, também altera as concentrações do DIC e AT, no sentido de aumentar seus valores e diversos outros processos como a remineralização de matéria orgânica que, ao liberar amônia, contribui com o aumento da AT, enquanto a liberação de nitrato (NO_3^-), pelo mesmo processo e por meio do processo de nitrificação, levará a uma redução nos valores de AT.

Já a assimilação e remineralização do fósforo afeta pouco a AT em relação ao nitrogênio, pois encontra-se, segundo a razão de Redfield, em uma proporção 16 vezes menor (106:16:1 - C:N:P); e a sílica, apesar de contribuir com a AT, não promove alterações em suas concentrações a partir dos processos citados. A absorção de sulfato e a assimilação em matéria orgânica particulada contribuem com um aumento da AT, enquanto a liberação durante a remineralização leva a sua redução (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007).

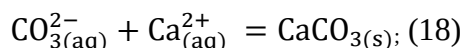
1.2.3. Sistema Carbonato nos Oceanos

O aumento na atmosfera das concentrações de dióxido de carbono aumenta também o fluxo deste gás pela interface ar-água (MILLERO, 2007). Ao entrar em contato com a água do mar, o dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera pode se dissolver (reação 14) e reagir com a água, formando ácido carbônico (H_2CO_3) (reação 15). O ácido carbônico, ao dissociar-se, dá origem ao íon hidrogênio (H^+) e ao íon bicarbonato (HCO_3^-) (reação 16). O íon bicarbonato pode sofrer uma nova dissociação em H^+ e em íon carbonato (CO_3^{2-}) (reação 17). De acordo Dickson *et al.* (2007), Zeebe & Wolf-Gladrow (2001) e Millero (2007), o conjunto dessas reações representa o sistema carbonato, o qual pode ser representado pelo equilíbrio termodinâmico abaixo:



O $\text{CO}_2^*_{(aq)}$, refere-se a combinação da concentração de $\text{CO}_{2(aq)}$ e H_2CO_3 , devido a dificuldade analítica para diferenciar essas duas espécies químicas (DICKSON *et al.*, 2007).

O íon carbonato pode reagir com o íon cálcio (Ca^{2+}), permitindo a formação do carbonato de cálcio (CaCO_3):



De acordo com Ramos e Silva (2011), para originar as informações do sistema carbonato em pesquisas oceanográficas, são utilizadas as constantes estequiométricas, as quais são obtidas por determinações ambientais.

As relações das constantes estequiométricas do equilíbrio entre as concentrações dessas várias espécies podem ser definidas, de acordo Dickson *et al.* (2007) e Millero (2007):

$$K_0^* = [\text{CO}_2^*]/[f\text{CO}_2]; \quad (19)$$

$$K_1^* = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2^*]; \quad (20)$$

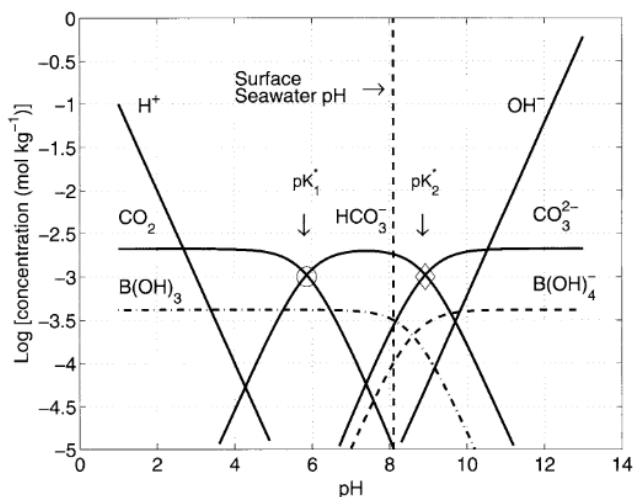
$$K_2^* = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]; \quad (21)$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]; \quad (22)$$

Onde, $f(\text{CO}_2)$ representa a fugacidade do dióxido de carbono na fase gasosa. Em estudos oceanográficos é possível assumir que o valor da fugacidade seja igual ao valor da pressão parcial do dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$), pois nesses casos, a exatidão requerida não é superior a 0,7% (RAMOS E SILVA, 2011; WEISS, 1974). Além disso, a expressão de K_1 e K_2 , utilizando dados de concentração é mais vantajoso se comparada ao uso da atividade dos íons, devido a melhor capacidade de determinação (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001).

As constantes de equilíbrio são influenciadas pela temperatura (T), pressão (P) e salinidade (S) da solução (DICKSON *et al.*, 2007; ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001; MILLERO, 2007). A redução nos valores T, P e S, resultam no aumento dos valores das constantes de dissociação (pK_1 e pK_2) das constantes estequiométricas do equilíbrio (equações 21 e 22) (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). O pH é capaz de controlar as concentrações das espécies de carbonatos no oceano, enquanto o sistema de carbonato atua como um tampão natural para o pH da água do mar (Figura 1) (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001).

Figura 1 - Concentração das diferentes espécies de carbono inorgânico em função do pH do meio



Fonte: Zeebe & Wolf-Gladrow (2001).

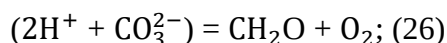
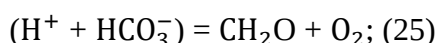
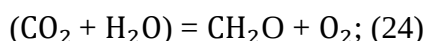
O resumo do sistema carbonato pode ser representado pela seguinte equação (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001):



Diversos processos podem afetar as reações do sistema carbonato. A calcificação e o processo fotossintético contribuem para a redução do DIC, enquanto a respiração e a dissolução do CaCO_3 , aumenta. A AT pode ser influenciada pelos processos de precipitação e dissolução do CaCO_3 , a concentração do íon H^+ e, conseqüentemente, do pH, HCO_3^- , CO_3^{2-} e CO_2 podem ser afetados pela fotossíntese e pela respiração (JOKIEL *et al.*, 2016).

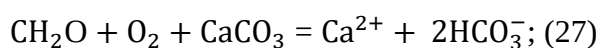
A entrada de dióxido de carbono na água do mar contribui para o aumento do DIC, mas não altera a AT, devido ao seu balanço de cargas não ser afetado, enquanto precipitação do carbonato de cálcio contribui para a diminuição de ambos, em uma taxa de 1 mol de DIC para 2 mols de AT (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). O processo fotossintético também colabora com a redução do DIC e com um leve aumento na AT, devido a absorção de nutrientes e de carbono inorgânico (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). Além disso, o mesmo autor afirma que, em diversas situações, o pH e as concentrações das espécies de carbonatos são governados pela distribuição de DIC e AT.

Durante a fotossíntese, tende a ocorrer um aumento do pH, uma vez que há uma diminuição nas concentrações do íon H^+ (reações 24, 25 e 26), enquanto que durante a respiração o pH tende a diminuir, devido ao aumento nas concentrações do íon H^+ (JOKIEL *et al.*, 2016):



Field *et al.* (1998) afirmam que a produção primária no oceano representa aproximadamente 50% da produção primária mundial, desempenhando assim, um papel fundamental na regulação do clima, contribuindo para a redução das concentrações de CO_2 atmosférico, por meio do processo de fotossíntese.

Outro processo importante que ocorre nos oceanos e altera o sistema carbonato marinho é a respiração aeróbica (reação 27), que favorece a dissolução de carbonato de cálcio devido à produção de dióxido de carbono e contribui para o aumento da AT e, conseqüentemente, do DIC (RAMOS E SILVA, 2011):



O carbonato de cálcio é uma importante ferramenta no estudo do sistema carbonato e sua precipitação ou dissolução é definida pelo estado de saturação do CaCO_3 (Ω) que, por sua vez, depende da concentração do íon carbonato (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001).

A maior parte dos organismos secretam carbonato de cálcio na forma de calcita (cocolitoforídeos e foraminíferos) ou aragonita (pterópodos) para formação de seus esqueletos e conchas (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). De acordo com o mesmo autor, CaCO_3 pode se apresentar nessas duas formas (calcita e aragonita), diferindo na mineralogia e estrutura, enquanto a calcita apresenta estrutura romboédrica, a aragonita apresenta estrutura ortorrômbica.

Essas características promovem características físicas e químicas distintas para essas duas espécies de carbonato de cálcio (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). A aragonita é mais instável, ou seja, mais suscetível à dissolução em profundidades muito menores do que a calcita sob as mesmas condições ambientais (RIDGWELL & ZEEBE, 2005; KERR *et al.*, 2018).

Devido a sua instabilidade em relação a calcita, o estado de saturação da aragonita (Ω_{Arag}) é importante por ajudar a mensurar a acidificação dos oceanos (IPCC, 2014; PENDLETON *et al.*, 2016). Quanto mais baixos os níveis do Ω_{Arag} , mais grave será a acidificação dos oceanos (PENDLETON *et al.*, 2016).

Além disso, Zeebe & Wolf-Gladrow (2001) e Trujillo & Thurman (2011) citam uma maior solubilidade desses sais em baixas temperaturas e alta pressão, ou seja, em maiores profundidades. Nessas condições e com elevada concentração de dióxido de carbono, os locais mais profundos do oceano com elevada capacidade de dissolver carbonato de cálcio são conhecidos como lisoclina (TRUJILLO & THURMAN, 2011). Segundo o mesmo autor, abaixo da lisoclina, localizada a cerca de 4000 m, o CaCO_3 se dissolve a uma taxa crescente com o aumento da profundidade até a profundidade de compensação de calcita (CCD).

Acima da CCD, localizada entre 3500 m a 6000 m de profundidade, a calcita se mantém estável, enquanto abaixo dela, a dissolução é favorecida pela baixa temperatura, baixo pH, alta pressão e alta concentração de CO_2 (TRUJILLO & THURMAN, 2011).

O produto de solubilidade estequiométrica do carbonato de cálcio e a o estado de saturação da água do mar, são expressado pelas equações abaixo (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001):

$$K^*_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}; (28)$$

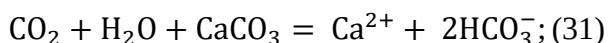
$$\Omega_{\text{Aragonita}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{ps Arag}}; (29)$$

$$\Omega_{\text{Calcita}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{ps Calc}}; (30)$$

O carbonato de cálcio é quimicamente mais instável e suscetível a dissolução quando o $\Omega < 1$ (KERR *et al.*, 2018). Locais em que os valores encontrados para Ω é maior do que 1, correspondem a uma supersaturação desses minerais e favorecem a formação de conchas e esqueletos, enquanto que $\Omega = 1$, o mineral está em equilíbrio (MCLAUGHLIN *et al.*, 2015; FEELY *et al.*, 2008; RAMOS E SILVA, 2011; RIDGWELL & ZEEBE, 2005; ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001).

Millero (2007) cita a importância da formação do carbonato de cálcio sólido na superfície e dissolução deste mineral em água profundas na transferência de dióxido de carbono da superfície para o fundo dos oceanos.

O carbonato é termodinamicamente menos estável quando há dissolução do carbonato pelo CO_2 (reação (31), o que levará a um maior custo metabólico ou impossibilitará que organismos marinhos, como corais, plânctons marinhos e mariscos, construam conchas e esqueletos de carbonato de cálcio (RIDGWELL & ZEEBE, 2005; FEELY *et al.*, 2008).



A concentração do íon cálcio na água do mar é elevada e praticamente constante quando comparada à concentração do íon CO_3^{2-} , e sua variação está relacionada à da salinidade. Assim, a variação do estado de saturação é controlada pela variação na concentração do íon carbonato (WOLF-GLADROW *et al.*, 2007; ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001). Sendo este, portanto, um componente limitante do processo de calcificação pelos organismos (KLEYPAS & LANGDON, 2000).

Além do pH e da AT, variáveis como temperatura, salinidade e pressão também alteram o sistema carbonato na água do mar (RAMOS E SILVA *et al.*, 2002; ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001; SOUZA *et al.*, 2012).

1.3. Massas de Água no Atlântico Sul

De acordo com Silva (2006), massas d'água são corpos d'água, descritos por meio de diagramas T-S, a partir da correlação entre os valores de temperatura e salinidade, pois são considerados parâmetros conservativos, com características físico-químicas bem definidas e relacionadas à sua região de formação. A utilização do diagrama T-S, apoiada na estratificação vertical das massas de água foi difundida pelo por Bjorn Helland-Ransen em 1916 (MIRANDA, 1985). A massa de água representa uma curva ou porção de curva dentro do diagrama, as quais apresentam núcleos nos vértices das curvas T-S (CARNEIRO *et al.*, 2018). A temperatura e a salinidade na coluna d'água apresentam comportamentos diferentes, de acordo com a profundidade (SVERDRUP *et al.*, 1942).

A alcalinidade total, juntamente com o pH e nutrientes como o nitrogênio, fosfato e oxigênio, também podem contribuir com a distinção entre as diferentes massas de água (PEREZ & FRAGA, 1987).

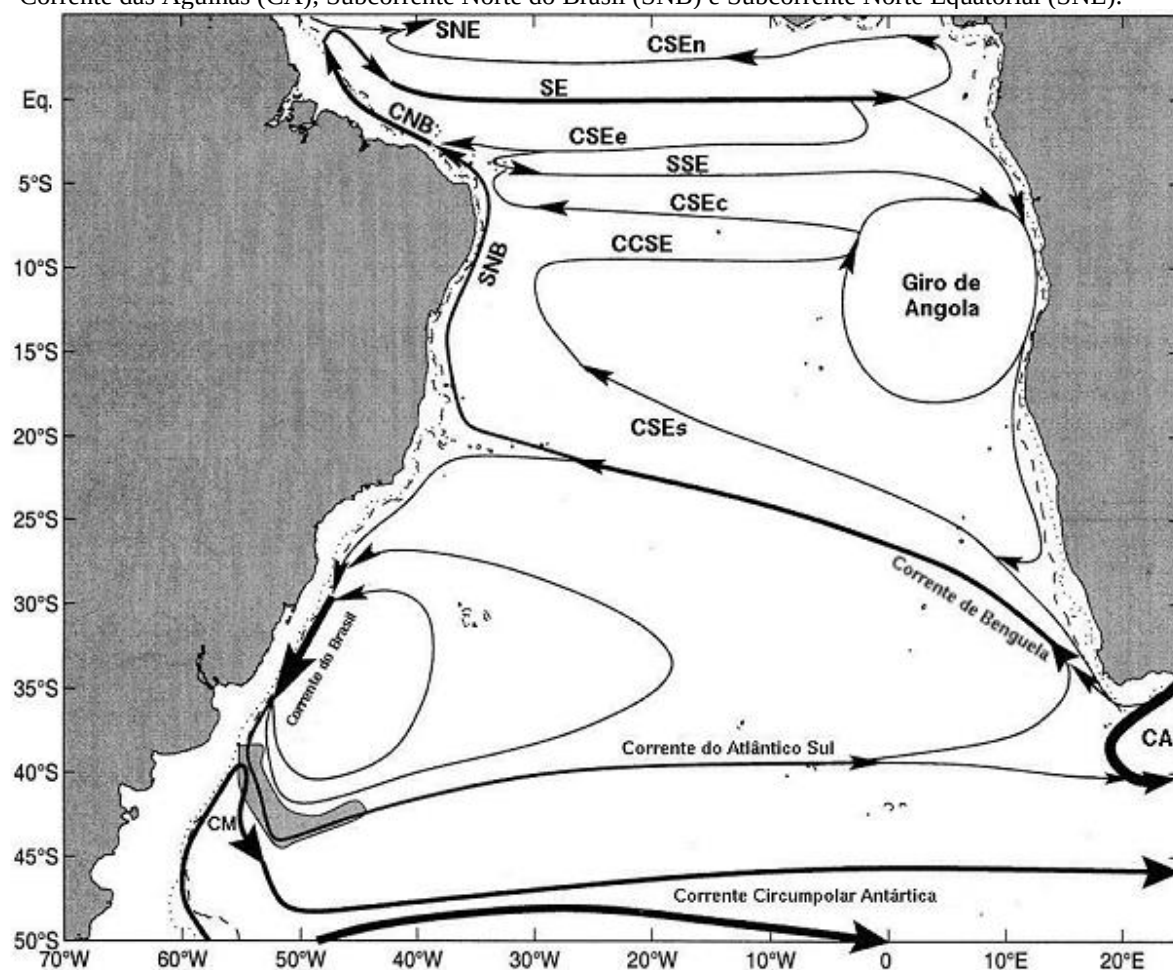
De acordo com Sverdrup *et al.* (1942), uma massa de água é influenciada, principalmente, por três fatores: latitude, grau de insolação e os tipos de corrente marinha. As massas de água que ocupam porções distintas da coluna de água foram formadas em diferentes locais e ao afundarem e serem transportadas pelas correntes têm as propriedades de temperatura e salinidade lentamente alteradas por meio da mistura vertical e lateral (SILVEIRA, 2007).

O Oceano Atlântico Sul recebe contribuições de águas do Atlântico Norte, do Pacífico, do Mar de Weddell e uma pequena parte do Oceano Índico, por meio da extensão oeste da Corrente de Agulhas, cujas águas apresentam características distintas, circulam por caminhos e profundidades diferentes e, posteriormente, entrelaçam-se (REID, 1989).

As diversas massas d'água do Oceano Atlântico Sul são: Água Tropical (AT), Água Central do Atlântico Sul (ACAS), Água Intermediária Antártica (AIA), Água Circumpolar Superior (ACS), Água Profunda do Atlântico Norte – Superior (APAN-S), Água Profunda do Atlântico Norte – Inferior (APAN-I), Água Circumpolar Inferior (ACI), Água de Fundo Antártica (AFA).

As massas d'água compõem diversas correntes marinhas (Figura 2). As principais correntes, que dominam o sistema de correntes superficiais do Oceano Atlântico Sul são: a Corrente Sul Equatorial (CSE), a Corrente do Brasil (CB), a Corrente das Malvinas (CM), a Corrente do Atlântico Sul (CAS) e a Corrente de Benguela (CBE) (PETERSON & STRAMMA, 1991).

Figura 2 - Representação das correntes presentes no Oceano Atlântico Sul: Subcorrente Equatorial (SE); Corrente Norte do Brasil (CNB); Subcorrente Sul Equatorial (SSE), Contracorrente Sul Equatorial (CCSE); Ramos norte (CSEn), central (CSEc), sul (CSEs) e equatorial (CSEe) da Corrente Sul Equatorial (CSE); Corrente do Brasil; Corrente do Atlântico Sul; Corrente Circumpolar Antártica, Corrente das Malvinas (CM); Corrente das Agulhas (CA); Subcorrente Norte do Brasil (SNB) e Subcorrente Norte Equatorial (SNE).



Fonte: Stramma & England (1999).

A Corrente do Brasil, formada a partir da bifurcação do ramo sul da Corrente Sul Equatorial, é uma corrente rasa, quente e salina, é composta principalmente pela AT, fluindo junto à quebra da plataforma, enquanto que a Corrente das Malvinas, formada pela AIA e a ACAS, está conectada a Corrente do Atlântico Sul (PETERSON & STRAMMA, 1991; SILVEIRA *et al.*, 2000; STRAMMA & ENGLAND, 1999).

A Subcorrente Norte do Brasil, formada a partir da bifurcação do ramo norte da Corrente Sul Equatorial, caracterizada por apresentar 1,2 km de extensão vertical e alcançar velocidade máxima aos 250 metros, circunda a quebra de plataforma continental da Bacia de Sergipe-Alagoas, na direção nordeste e transporta as massas de água AT, ACAS e AIA, com destino ao Equador, enquanto as outras massas APAN (superior e inferior) e AFA são transportadas para sul pela Corrente de Contorno Oeste Profunda (CARNEIRO *et al.*, 2018). Essa subcorrente é composta por massas de água formadas em localidades distintas do globo terrestre e que

apresentam características distintas para parâmetros como salinidade, temperatura, nutrientes e oxigênio dissolvido (CARNEIRO *et al.*, 2018).

As principais características das massas de água citadas estão descritas abaixo:

Água Tropical (AT): massa d'água com salinidade acima de 36,17 g/kg e temperaturas acima de 20,00°C, encontradas na superfície (EMÍLSSON, 1961), até aproximadamente 100 metros de profundidade, cujas propriedades, devem-se à intensa radiação e excesso de evaporação em relação à precipitação (DEFANT, 1937 *apud* EMÍLSSON, 1961). Contudo, de acordo com Moreira *et al.* (2019), a profundidade de atuação da AT, ocorre de 0 a 80 metros.

Parte dessa massa d'água é carregada para o sul pela Corrente do Brasil (CB) e para norte pela bifurcação da Corrente Sul Equatorial (CSE), que gera a Corrente Norte do Brasil (CNB) (EMÍLSSON, 1961).

Ao se deslocar para o sul, a AT perde calor para a atmosfera, a água se torna mais densa e consegue alcançar maiores profundidades. Assim, a mistura com águas de salinidade e temperatura mais baixa, provenientes do sul, dará origem à ACAS (EMÍLSSON, 1961).

Água Central do Atlântico Sul (ACAS): formada pelo afundamento das águas na região de Convergência Subtropical, tem padrão de circulação semelhante ao da AT, sendo carregada pelas mesmas correntes oceânicas (SVERDRUP *et al.*, 1942).

Esta massa, no Atlântico Sul, é originária do giro subtropical, é transportada dentro da Corrente do Atlântico Sul em direção à África, a qual parte contribui com a Corrente de Benguela e parte passa para o Oceano Índico em uma rota ao sul da Corrente de Agulhas (STRAMMA & ENGLAND, 1999).

A ACAS segue pela Corrente de Benguela e Corrente Sul Equatorial em direção à plataforma brasileira, onde é transportada em direção ao equador com a Subcorrente Norte do Brasil e a Corrente Norte do Brasil (STRAMMA & ENGLAND, 1999).

Apresenta águas com temperatura entre 5,00°C e 20,00°C e salinidade entre 34,46 e 36,17 g/kg (TOMCZAK & GODFREY, 1994). Já de acordo com Silveira (2007), a temperatura varia entre 8,70°C – 20,00°C e salinidade entre 34,82 e 36,37 g/kg. Esta massa d'água é mais quente e salgada que a massa adjacente, a AIA (STRAMMA & ENGLAND, 1999).

A espessura desta camada variar de 80 a 330 metros de profundidade (CARNEIRO *et al.*, 2018). Contudo, de acordo Stramma & Schott (1999), 500 metros de profundidade, marca a transição entre a massa de água ACAS e a subsequente, Água Intermediária Antártica (AIA).

Água Intermediária Antártica (AIA): no Atlântico Sul é originária de uma região superficial da camada circumpolar, especialmente a norte da Passagem de Drake e no circuito da Corrente das Malvinas, com aporte de água também do Oceano Índico (STRAMMA &

ENGLAND, 1999). Carreada pela Corrente de Contorno Intermediária, apresenta temperatura entre 3,00°C e 7,00°C e salinidade menor que 34,81 g/kg, encontrada entre 800 e 1200 metros de profundidade (SVERDRUP *et al.*, 1942). Segundo o mesmo autor, esta massa de água apresenta uma densidade relativamente alta, devido à baixa salinidade e temperatura e é caracterizada pelo alto teor de oxigênio. De acordo Moreira *et al.* (2019), esta massa de água ocorre entre 330 a 1180 metros.

Silveira (2007) afirma que os limites termohalinos da AIA são 3,46°C - 8,72°C para temperatura e 34,58 - 34,82 g/kg para salinidade.

Água Circumpolar Superior (ACS): localizada subjacente à AIA, é formada na região da Corrente Circumpolar Antártica (SILVEIRA, 2007) e ocorre com a mistura da Água Circumpolar (ACP) e da Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) que aflora na região da Divergência Antártica (STRAMMA & PETERSON, 1990; TSUCHIYA *et al.*, 1994) e pode ser encontrada entre 1060 e 1300, com temperatura entre 3,31°C e 3,46°C e salinidade (g/kg) entre 34,58 - 34,75 (SILVEIRA, 2007).

Assim como a AIA, apesar de possuírem origens distintas, a ACS, a cerca de 1000 metros de profundidade, flui do Atlântico Sul em direção ao Atlântico Norte (STRAMMA & ENGLAND, 1999).

De acordo com Silveira (2007), não existe um consenso a respeito da circulação oceânica desta massa. Além disso, esta camada pode apresentar padrões de salinidade similar ao da AIA (REID, 1989) e densidade semelhante à APAN (SILVEIRA, 2007).

Contudo, algumas propriedades da ACS como temperatura, salinidade e oxigênio mais baixos e concentrações de nutrientes mais altas, pode distinguir da APAN (STRAMMA & ENGLAND, 1999; STRAMMA & SCHOTT, 1999; REID, 1989) e, salinidade cerca de 0,25 mais alta, contribui para diferenciar esta massa da AIA (REID, 1989).

Por isso, para a definição desta massa, há a necessidade de obter informações complementares à temperatura e salinidade para identificação por meio do diagrama T-S, como a concentração de oxigênio e nutrientes para diferenciação desta massa de água em relação às massas sobrejacente (AIA) e subjacente (APAN) (SILVEIRA, 2007).

Água Profunda do Atlântico Norte (APAN): localizada abaixo da água circumpolar superior (ACS), e diferente desta, apresenta transporte líquido em direção ao sul (STRAMMA & ENGLAND, 1999; STRAMMA *et al.*, 1995). Situada entre 1500 – 3500 metros de profundidade; essa massa apresenta temperaturas entre 3,00°C e 4,00°C e salinidade entre 34,76 – 35,16 g/kg (SILVEIRA *et al.*, 2000).

Essa massa de água pode ser separada em três camadas: superior, média e inferior. A camada superior apresenta elevada salinidade, enquanto as camadas média e inferior são ricas em oxigênio (STRAMMA & ENGLAND, 1999).

Segundo Stramma & England (1999), a alta salinidade da camada superior está correlacionada com as elevadas concentrações de trítio e clorofluorcarbonos (CFCs). A salinidade máxima se encontra na profundidade de 1600 m próximo ao Equador e em uma profundidade de 2500 m em latitude 25°S.

A Tabela 1 fornece os limites termohalinos, de diversos estudos, que contribuem para a identificação das massas de água.

Tabela 1 - Valores de temperatura (°C) e salinidade absoluta (g/kg) característicos das massas de água.

Temperatura (°C)	Salinidade (g/kg)	Fonte
AT		
> 20,00	> 36,17	Emilsson (1961)
> 20,00	> 36,37	Silveira (2007)
> 18,00	> 36,17	Silva <i>et al.</i> (2005)
20,00 - 27,00	-	Stramma & Schott (1999)
ACAS		
5,00 - 20,00	34,46 - 36,17	Tomczak & Godfrey (1994)
8,72 - 20,00	34,82 - 36,37	Silveira (2007)
6,00 - 20,00	34,76 - 36,17	Silveira <i>et al.</i> (2000)
10,00 - 20,00	35,16 - 36,17	Emilsson (1961)
6,00- 18,00	34,81 - 36,17	Sverdrup <i>et al.</i> (1942)
5,95 - 18,35	34,68 - 36,57	Silva <i>et al.</i> (2005)
AIA		
3,46 - 8,72	34,58 - 34,82	Silveira (2007)
3,00 - 7,00	< 34,81	Sverdrup <i>et al.</i> (1942)
4,92 - 5,90	34,64 - 34,94	Silva <i>et al.</i> (2005)
ACS		
3,46 - 3,31	34,58 - 34,75	Silveira (2007)
APAN		
3,00 - 4,00	34,76 - 35,16	Silveira <i>et al.</i> (2000)
2,04 - 3,31	34,75 - 35,03	Silveira (2007)

Legenda: AT - Água Tropical; ACAS - Água Central do Atlântico Sul; AIA - Água Intermediária Antártica; ACS - Água Circumpolar Superior; APAN-S - Água Profunda do Atlântico Norte – Superior.

O estudo das massas d'água é de fundamental importância para a caracterização oceanográfica física dos oceanos, contribuindo com a oceanografia química, a geológica, a biológica e outras áreas afins, como por exemplo, o estudo de alterações climáticas no planeta de forma global (SILVA, 2006).

O presente estudo foca sua atenção para as massas d'água AT, ACAS, AIA e APAN-S. A ACS não foi identificada, uma vez que possui semelhanças com a AIA e a APAN.

Referências Bibliográficas

- BATES, N. R.; BEST, M. H. P.; NEEL, Y. K.; GARLEY, R.; DICKSON, A. G.; JOHNSON, R. J. **Detecting anthropogenic carbon dioxide uptake and ocean acidification in the North Atlantic Ocean**. *Biogeosciences*, v. 9, n. 7, p. 2509–2522, 2012.
- CALDEIRA, K.; WICKETT, M. E. **Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean**. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 110, n. C09S04, p. 12, 2005.
- CARNEIRO, M.E.R., OMENA, E.P., MOREIRA, D.L., SCHWAMBORN, R (coord.). **Tecnologia, pesquisa e parceria. Gerando conhecimento científico para a sociedade sobre o meio ambiente da Bacia de Sergipe-Alagoas**. *Revista Marseal*, v. 2, n. 1, p. 55, 2018.
- CHEN, Z.; LI, Y.; LIU, Z.; ZHENG, G.; XU, W.; YAN, W.; YI, L. **CH₄ and CO₂ Emissions From Mud Volcanoes on the Southern Margin of the Junggar Basin, NW China: Origin, Output, and Relation to Regional Tectonics**. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, p. 1–15, 2019.
- DICKSON, A. G. **An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data**. *Deep Sea Research*, v. 28A, n. 6, p. 609–623, 1981.
- DICKSON, A. G. **pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, n. 11, p. 2299–2308, 1984.
- DICKSON, A. G.; SABINE, C. L.; CHRISTIAN, J. R. **Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements**. *PICES Special Publication*, v. 3, n. 8, p. 191, 2007.
- EMÍLSSON, I. **The shelf and coastal waters off southern Brazil**. *Boletim do Instituto oceanográfico*, v. 11, n. 2, p. 101–112, 1961.
- FABRY, V. J.; SEIBEL, B. A.; FEELY, R. A.; ORR, J. C., **Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes**. *ICES Journal Marine Science*, v. 65, n. Dic, p. 414–432, 2008.
- FALKOWSKI, P., SCHOLLES, R.J., BOYLE, E., CANADELL, J., CANFIELD, D., ELSER, J., GRUBER, N., Hibbard, K., HOGBERG, P., LINDER, S., MACKENZIE, F.T., MOORE, B., PEDERSEN, T., ROSENTAL, Y., SEITZINGER, S., SMETACEK, V., STEFFEN, W. **The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system**. *Science's Compass*, v. 290, n. 5490, p. 291–296, 2000.
- FEELY, R. A., ALIN, S.R., CARTER, B., BEDNARŠEK, N., HALES, B., CHAN, F., HILL, T.M., GAYLORD, B., SANFORD, E., BYRNE, R.H., SABINE, C.L., GREELEY, D., JURANEK, L. **Chemical and biological impacts of ocean acidification along the west coast of North America**. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 183, p. 260–270, 2016.

- FEELY, R. A., SABINE, C.L., HERNANDEZ-AYON, J.M., IANSON, D., HALES, B. **Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf.** Science, v. 320, n. 5882, p. 1490–1492, 2008.
- FIELD, C. B., FIELD, C.B., BEHRENFELD, M.J., RANDERSON, J.T., FALKOWSKI, P. **Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components.** SCIENCE, v. 281, p. 237–240, 1998.
- FOWLER, S. W. **Critical Review of Selected Heavy Metal and Chlorinated Hydrocarbon Concentrations in the Marine Environment.** Marine Environmental Research, v. 29, n. 1, p. 1–64, 1990.
- FROMMEL, A. Y., MANEJA, R., LOWE, D., MALZAHN, A.M., GEFFEN, A.J., FOLKVORD, A., PIATKOWSKI, U., REUSCH, T.B.H., CLEMMESSEN, C. **Severe tissue damage in Atlantic cod larvae under increasing ocean acidification.** Nature Climate Change, v. 2, p. 42–46, 2012.
- GARCIA, H., COSCA, C., KOZYR, A., MAYORGA, E., CHANDLER, C., THOMAS, R., O'BRIEN, K., APPELTANS, W., HANKIN, S., NEWTON, J., GUTIERREZ, A., GATTUSO, J.-P., HANSSON, L., ZWENG, M., PFEIL, B. **Data management strategy to improve global use of ocean acidification data and information.** Oceanography, v. 25, n. 2, p. 226–228, 2015.
- GEIDER, R. J., DELUCIA, E.H., FALKOWSKI, P.G., FINZI, a C., GRIME, J.P., GRACE, J., KANA, T.M., LA ROCHE, J., LONG, S.P., OSBORNE, B. a, PLATT, T., PRENTICE, I.C., RAVEN, J. a, SCHLESINGER, W.H., SMETACEK, V., STUART, V., SATHYENDRANATH, S., THOMAS, R.B., VOGELMANN, T.C., WILLIAMS, P., WOODWARD, F.I. **Primary productivity of planet earth: biological determinants and physical constraints in terrestrial and aquatic habitats.** Global Change Biology, v. 7, n. 8, p. 849–882, 2001.
- HEIMANN, M. **Global Contemporary of the Review by as Ago Seen and a Century Cycle Hogbom Carbon Arrhenius.** Ambio, v. 26, n. 1, p. 17–24, 1997.
- IPCC, 2014: **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- JOKIEL, P. L.; JURY, C. P.; KUFFNER, I. B. **Coral Calcification and Ocean Acidification.** Coral Reefs at the Crossroads, 7–45. doi:10.1007/978-94-017-75670_2, 2016.
- KERR, R., GOYET, C., da CUNHA, L.C., ORSELLI, I.B.M., LENCINA-AVILA, J.M., MENDES, C.R.B., CARVALHO-BORGES, M., MATA, M.M., TAVANO, V.M. **Carbonate system properties in the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula (February 2015): II. Anthropogenic CO₂ and seawater acidification.** Deep-Sea

- Research Part II: Topical Studies in Oceanography, v. 149, n. February 2015, p. 182–192, 2018.
- KLEYPAS, J. A., BUDDEMEIER, R.W., ARCHER, D., GATTUSO, J.-P.P., LANGDON, C., OPDYKE, B.N. **Geochemical Consequences of Increased Atmospheric Carbon Dioxide on Coral Reefs**. Science, v. 284, p. 118–120, 1999.
- KLEYPAS, J.; LANGDON, C. **Overview of CO₂-induced Changes in Seawater Chemistry**. Global Biogeochem. Cycles, v. 14, p. 639–654, 2000.
- LANGDON, C., BROECKER, W.S., HAMMOND, D.E., GLENN, E., FITZSIMMONS, K., NELSON, S.G., PENG, T.-H., HAJDAS, I., BONANI, G. **Effect of elevated CO₂ on the community metabolism of an experimental coral reef**. Global Biogeochemical Cycles, v. 17, n. 1, p. 1–14, 2003.
- MAUGENDRE, L., GATTUSO, J.P., POULTON, A.J., DELLISANTI, W., GAUBERT, M., GUIEU, C., GAZEAU, F. **No detectable effect of ocean acidification on plankton metabolism in the NW oligotrophic Mediterranean Sea: Results from two mesocosm studies**. Estuarine, Coastal and Shelf Science, p. 1–11, 2015.
- MCLAUGHLIN, K., WEISBERG, S., DICKSON, A., HOFMANN, G., NEWTON, J., ASELTIME-NEILSON, D., BARTON, A., CUDD, S., FEELY, R., JEFFERDS, I., JEWETT, E., KING, T., LANGDON, C., MCAFEE, S., PLESCHNER-STEELE, D., STEELE, B. **Core principles of the California Current Acidification Network: linking chemistry, physics, and ecological effects**. Oceanography, v. 28, n. 2, p. 160–169, 2015.
- MILLERO, F. J. **Chemical Oceanography**. 2 ed. Marine science series, USA. 469p., 1996.
- MILLERO, F. J. **The pH of estuarine waters**. Limnology and Oceanography, v. 31, n. 4, p. 839–847, 1986.
- MILLERO, F. J.; HERSHEY, J. P.; FERNANDEZ, M. **The pK* of TRISH⁺ in Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄ brines-pH scales**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, n. 3, p. 707–711, 1987.
- MILLERO, F. **The marine inorganic carbon cycle**. Chemical Reviews, v. 107, n. 2, p. 308–341, 2007.
- MIRANDA, L. **Forma da Correlação T-S de Massas de Água das Regiões Costeira e Oceânica entre o Cabo de São Tomé (RJ) e a Ilha de São Sebastião (SP)**. Boletim do Instituto Oceanográfico, São Paulo, 33(2): 105-119, 1985.
- MONTEIRO, N. S. C. **Inventário do Sistema Carbonato nas Massas de Água Neríticas e Oceânicas da Bacia entre Sergipe e Alagoas**. Dissertação (Mestrado em Dinâmica dos Oceanos e da Terra). Instituto de Geociências/UFF. Niterói, p. 64, 2015.
- MOREIRA, D.L.; CARNEIRO, M.E.R.; SILVA, A.P.; SCHWAMBORN, R. **Ambiente Pelágico da Bacia de Sergipe - Alagoas**. In.: Caracterização Ambiental da Bacia de

- Sergipe e sul de Alagoas (Org. Maria Eulália Rocha Carneiro). Coleção Projeto Marseal, Livro 3, 579p. 2019.
- PENDLETON, L., COMTE, A., LANGDON, C., EKSTROM, J.A., COOLEY, S.R., SUATONI, L., BECK, M.W., BRANDER, L.M., BURKE, L., CINER, J.E., DOHERTY, C., EDWARDS, P.E.T., GLEDHILL, D., JIANG, L.Q., VAN HOOIDONK, R.J., TEH, L., WALDBUSSER, G.G., RITTER, J. **Coral reefs and people in a high-CO₂ world: Where can science make a difference to people?** PLoS ONE, v. 11, n. 11, p. 1–21, 2016.
- PEREZ, F. F.; FRAGA, F. **A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination.** Marine Chemistry, v. 21, n. 2, p. 169–182, 1987.
- PETERSON, R. G.; STRAMMA, L. **Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean.** Progress in Oceanography, v. 26, p. 1–73, 1991.
- RAMOS E SILVA, C. A. **Oceanografia Química.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 195 p. 2011.
- RAMOS E SILVA, C. A., DAVALOS, P., SILVA, M.P., MIRANDA, L.B., CALADO, L. **Variability and Transport of Inorganic Carbon Dioxide in a Tropical Estuary.** Journal of Oceanography and Marine Science, v. 5, n. 1, p. 1–11, 2017a.
- RAMOS E SILVA, C. A., SENEZ, T.M., FONSECA, E.M., RIBEIRO, H.M., NETO, J.A.B., DAMASCENO, R. **Acidificação dos Oceanos em um Sopro: Prática Educacional para Construção de Conhecimento das Mudanças Globais.** Experiências em Ensino de Ciências, v. 12, p. 49–65, 2017b.
- RAMOS E SILVA, C. A.; LIU, X.; MILLERO, F. J. **Solubility of siderite (FeCO₃) in NaCl solutions.** Journal of Solution Chemistry, v. 31, n. 2, p. 97–108, 2002.
- REID, J. L. **On the Total Geostrophic Circulation of the South Pacific Ocean: Flow Patterns, Tracers and Transports.** Progr. Oceanogr., v. 23, p. 149–244, 1989.
- RIBAS-RIBAS, M., RÉROLLE, V.M.C., BAKKER, D.C.E., KITIDIS, V., LEE, G.A., BROWN, I., ACHTERBERG, E.P., HARDMAN-MOUNTFORD, N.J., TYRRELL, T. **Intercomparison of carbonate chemistry measurements on a cruise in northwestern European shelf seas.** Biogeosciences, v. 11, n. 16, p. 4339–4355, 2014.
- RIDGWELL, A.; ZEEBE, R. E. **The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system.** Earth and Planetary Science Letters, n. 234, p. 299–315, 2005.
- RIEBESELL, U, FABRY, V.J., HANSSON, L., GATTUSO, J. P. **Guide to Best Practices for Ocean Acidification Research and Data Reporting.** Report of international research workshop on best practices for ocean acidification research (19-21 November 2008 in Kiel, Germany), p. 260, 2010.

- SILVA, A. C. DA; ARAÚJO, M.; BOURLES, B. **Variação Sazonal da Estrutura de Massas de Água na Plataforma Continental do Amazonas e Área Oceânica Adjacente.** Revista Brasileira de Geofísica. v. 23, n. 2, p. 145–157, 2005.
- SILVA, L. C. C. **Estudo Das Massas D'água e da Circulação Geostrófica na Região Sudeste da Bacia Do Brasil.** Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Oceânica). COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, p. 115, 2006.
- SILVEIRA, I. C. A. **O sistema Corrente do Brasil na Bacia de Campos, RJ.** Tese (Livre Docente). Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 160, 2007.
- SILVEIRA, I. C. A., SCHMIDT, A.C.K., CAMPOS, E.J.D., GODOI, S.S., IKEDA, Y. **A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira.** Brazilian Journal of Oceanography, v. 48, n. 2, p. 171–183, 2000.
- SOUZA, M. F. L. *et al.* **Ciclo do Carbono: Processos Biogeoquímicos, Físicos e interações entre compartimentos na Baía de Todos os Santos.** Revista Virtual de Química, v. 4, n. 5, p. 566–582, 2012.
- STRAMMA, L.; ENGLAND, M. **On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean.** Journal of Geophysical Research, v. 104, n. C9, p. 863–883, 1999.
- STRAMMA, L.; FISCHER, J.; REPPIN, J. **The North Brazil Undercurrent.** Deep-Sea Research Part I, v. 42, p. 773–795, 1995.
- STRAMMA, L.; PETERSON, R. G. **The South Atlantic Current.** American Meteorological Society, v. 20, p. 846–859, 1990.
- STRAMMA, L.; SCHOTT, F. **The mean flow field of the tropical Atlantic Ocean.** Deep-Sea Research, v. 46, p. 279–303, 1999.
- SUNDAY, J. M., FABRICIUS, K.E., KROEKER, K.J., ANDERSON, K.M., BROWN, N.E., BARRY, J.P., CONNELL, S.D., DUPONT, S., GAYLORD, B., HALL-SPENCER, J.M., KLINGER, T., MILAZZO, M., MUNDAY, P.L., RUSSELL, B.D., SANFORD, E., THIYAGARAJAN, V., VAUGHAN, M.L.H., WIDDICOMBE, S., HARLEY, C.D.G. **Ocean acidification can mediate biodiversity shifts by changing biogenic habitat.** Nature Climate Change, v. 7, n. 1, p. 81–85, 2017.
- SVERDRUP, H. U.; JOHNSON, M. W.; FLEMING, R. H. **The oceans, their physics, chemistry and general biology.** Modern Asia Editions. p. 1087, 1942.
- TOMCZAK, M. & GODFREY, J. S. **Regional Oceanography: An Introduction,** Elsevier, New York, 422 pp. 1994.
- TRUJILLO, A. P.; THURMAN, H. V. **Essentials of Oceanography.** p. 551, 2011.
- TSUCHIYA, M.; TALLEY, L. D.; MCCARTNEY, M. S. **Water-mass distributions in the western South Atlantic; A section from South Georgia Island (54S) northward across the equator.** Journal of Marine Research, v. 52, n. 1, p. 55–81, 1994.

- UNFCCC - **United Nations Framework Convention on Climate Change**. Disponível em: <<https://unfccc.int/topics/land-use/workstreams/land-use--land-use-change-and-forestry-lulucf>>. Acesso em 01 de outubro de 2019.
- VAN DEN BERG, C. M. G.; ROGERS, H. **Determination of alkalinities of estuarine waters by a two-point potentiometric titration**. Marine Chemistry, v. 20, p. 219–226, 1987.
- WEISS, R. F. **Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas**. Marine Chemistry, v. 2, n. 3, p. 203–215, 1974.
- WOLF-GLADROW, D. A., ZEEBE, R.E., KLAAS, C., KÖRTZINGER, A., DICKSON, A.G. **Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes**. Marine Chemistry, v. 106, p. 287–300, 2007.
- ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. **CO₂ in Seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Chapter 1 Equilibrium**. Elsevier Oceanography Series, v. 65, p. 1–341, 2001.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Descrever o sistema carbonato nas massas de água do Oceano Atlântico Sul por meio da quantificação das variáveis pH, alcalinidade total, temperatura e salinidade, auxiliando no entendimento do comportamento do sistema carbonato na Água Tropical (AT), Água Central do Atlântico Sul (ACAS), Água Intermediária Antártica (AIA) e Água Profunda do Atlântico Norte – Superior (APAN-S).

2.2. Objetivos Específicos

- Inventariar as massas de água e o sistema carbonato no Oceano Atlântico Sul (Artigos 1 e 2);
- Descrever a utilização do sistema carbonato na identificação das massas de água (Artigo 2);
- Propor a implantação de um programa de monitoramento em áreas de ressurgência e em áreas de exploração de petróleo (Artigos 1, 2 e 3).

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Artigo 1: Inventário das massas de água e o sistema carbonato (acidificação dos oceanos) no Atlântico Sul

Ocean & Coastal Management (a ser submetido)

Inventário das massas de água e o sistema carbonato (acidificação dos oceanos) no Atlântico Sul

Nicole S. Caliman Monteiro^a, Carlos A. Ramos e Silva^{a,b,c*}, Luciana Miranda Cavalcante^d, Waldemar Tavares Junior^d, Maria E. Rocha Carneiro^d, Flavo E. Soares de Souza^e, Carlos A. Borges Garcia^f, Raimundo Damasceno^c, Anderson A. Rocha^c

^aPrograma de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói/RJ, Caixa postal: 106051, CEP 24230-971, Brasil.

^bDepartamento de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói/RJ, CEP 59075-970, Brasil.

^cNúcleo de Estudos em Biomassa e Gerenciamento de Água (NAB), Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói/RJ, CEP 24210-330, Brasil.

^dCentro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21941-598, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

^eEscola Agrícola de Jundiaí, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba/RN, CEP 59280-000, Brazil.

^fPrograma de Pós-Graduação em Recursos Hídricos (PRORH), Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão/SE, CEP 49.100-000, Brasil.

*Autor para correspondência

E-mail: caugusto_99@yahoo.com

Contato: +55 21 99591040

Esse artigo busca inventariar pela primeira vez o sistema carbonato em cinco massas de água na área *inshore* e *offshore* brasileira, no oceano Atlântico Sul, através da modelagem termodinâmica. E, procura desenvolver e implantar um programa de monitoramento da acidificação dos oceanos nessas massas de água, através de alguns parâmetros do sistema carbonato, como pH, AT, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} , Ω_{Arag} . Amostras de água, durante o período chuvoso, foram coletadas na plataforma e no talude continental, abrangendo uma distância entre 8 a 365 km da linha da costa e profundidades entre 5 a 1,799 m. Nossas análises indicaram que modelos empíricos utilizados para obter as concentrações de cálcio, boro total e alcalinidade total apresentaram pequenas diferenças em relação aos valores obtidos analiticamente. Além disso, a especiação e as concentrações do sistema carbonato ($[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} e Ω_{Arag}) obtidas pelas concentrações empíricas não diferiram significativamente daquelas obtidas analiticamente. Por outro lado, o pH e os parâmetros $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} e Ω_{Arag} variaram significativamente nas diferentes massas de água.

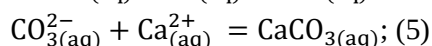
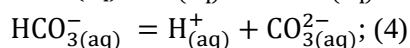
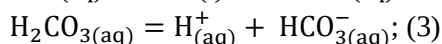
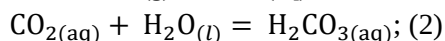
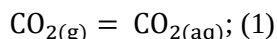
Palavras-chave: acidificação dos oceanos, monitoramento da acidificação, dióxido de carbono, análises espaciais, Atlântico Sul.

1. Introdução

Fontes, fluxos, mecanismos de transporte e transformação do dióxido de carbono (CO_2) são questões importantes no campo da oceanografia. O CO_2 inorgânico pode exibir grande variabilidade espacial e temporal dentro da mesma massa de água. O CO_2 presente na água do mar pode ter sua origem na atmosfera ou na degradação da matéria orgânica (nativa ou alóctone). A queda nos valores de pH promovidos pela concentração de CO_2 dissolvido na água do mar leva à diminuição das concentrações de carbonato ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{HCO}_3^-$). Esse processo é chamado de acidificação dos oceanos (AO) (Dickson, 2010; Cai *et al.*, 2011). Espera-se que a AO diminua a capacidade dos organismos marinhos (isto é, cocolitóforos, corais, foraminíferos, peixes ósseos) de sintetizar carbonato de cálcio, aumentando a concentração de íons H^+ na água do mar (Cyronak *et al.*, 2016). Além disso, os impactos da acidificação são importantes para prever futuras mudanças climáticas e respostas à biota marinha (Pendleton *et al.*, 2016; Réveillac *et al.*, 2015; Fabry *et al.*, 2009). Esforços têm sido feitos para implantar um programa coordenado de monitoramento de acidificação para permitir uma melhor compreensão da AO também nos dias atuais (Garcia *et al.*, 2015; McLaughlin *et al.*, 2015).

A construção de uma rede de monitoramento da acidificação dos oceanos requer o monitoramento dos principais parâmetros químicos (*i.e.*, pH e AT) que permitam a determinação do estado de saturação da aragonita (Ω) e a descrição completa do sistema

carbonato com incerteza máxima de $\pm 0,2$ (McLaughlin *et al.*, 2015). Os parâmetros que podem ser mensurados para esse objetivo são definidos, no equilíbrio, através de uma série de reações que ocorrem quando o CO_2 se dissolve na água do mar (Ramos e Silva, 2011; Ramos e Silva *et al.*, 2017b; c).



Dados referente à AO (pH, AT, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, ρCO_2 , Ω_{Calc} , Ω_{Arag}) também são necessários para fornecer (providenciar) testes científicos para validar os modelos globais e regionais de CO_2 entre a interface oceano-atmosfera. Estudos práticos da AO permitiram pouco progresso nessa direção. As principais dificuldades para implementar um programa de monitoramento de acidificação coordenado são: 1 - falta de uma base de dados do sistema de carbonato costeiro e de ecossistemas costeiros (espacial e temporal), 2 - falta de padronização nas determinações do pH e da AT e 3 - transparência na precisão dos polinômios responsáveis por gerar os dados do sistema carbonato (Garcia *et al.*, 2015; McLaughlin *et al.*, 2015; Millero, 2010; Millero *et al.*, 2006).

O objetivo desse estudo foi inventariar, pela primeira vez, e elucidar os processos físico-químicos responsáveis pela especiação e a concentração do sistema carbonato em massas de água no oceano Atlântico Sul na costa brasileira, como: **1-** Água Tropical (AT: temperatura = $27,37 - 28,26^\circ\text{C}$; salinidade = $36,44 - 37,55 \text{ g/kg}$), **2-** Água Central do Atlântico Sul (ACAS: temperatura = $13,33 - 15,59^\circ\text{C}$; salinidade = $35,41 - 35,78 \text{ g/kg}$), **3-** Água Intermediária Antártica (AIA: temperatura = $4,12 - 5,59^\circ\text{C}$, salinidade = $34,53 - 34,93 \text{ g/kg}$), **4-** Água Intermediária Antártica e Água Profunda do Atlântico Norte (AIA/APAN: temperatura = $3,89 - 4,37^\circ\text{C}$, salinidade = $34,70 - 35,13 \text{ g/kg}$) e **5-** Água Profunda do Atlântico Norte (APAN: temperatura = $3,56 - 4,28^\circ\text{C}$, salinidade = $35,09 - 35,13 \text{ g/kg}$). Além disso, verificar o comportamento dos parâmetros que compõem o sistema carbonato, utilizando o Programa de Análises Químicas Marinhas (AQM) e gerar um banco de dados para o monitoramento nas áreas oceânicas do Brasil sob influência da exploração de petróleo. Fraser & Ellis (2009) apontam três atividades oriundas da exploração de petróleo capaz de afetar o meio ambiente como a perfuração dos poços, a água produzida e os derramamentos acidentais. A água produzida pode influenciar a

99 qualidade da água e do sedimento e, consequentemente, impactar o ambiente bentônico
100 e, de forma indireta, os peixes (Fraser & Ellis, 2009).

101 2. Materiais e métodos

102 2.1 Área de estudo e amostragem

103 Foram investigadas 34 estações durante o cruzeiro na Bacia de Sergipe-Alagoas,
104 localizada na plataforma continental e talude, no nordeste do Brasil, em uma extensão de
105 350 km na direção NE-SW, cobrindo o estado de Sergipe e o sul do estado de Alagoas,
106 separados pelo rio São Francisco (Tabela 1 e Figura 1). O rio São Francisco tem 2.863
107 km de extensão, possui uma Bacia hidrográfica de 639.219 km² (Medeiros *et al.*, 2007;
108 Medeiros *et al.*, 2014).

Tabela 1. Identificação das 34 estações encontradas em cada transecto com sua respectiva distância entre parênteses (km), em relação à linha de costa.

TRANSECTO			
A	B	C	D
1 (8)	19 (340)	39 (6)	58 (335)
2 (21)	23 (219)	40 (14)	62 (216)
3 (25)	27 (116)	41 (25)	66 (97)
4 (30)	29 (86)	42 (29)	68 (68)
8 (83)	33 (34)	43 (36)	72 (30)
10 (127)	35 (19)	47 (81)	73 (23)
14 (247)	36 (12)	49 (111)	74 (19)
18 (365)	37 (8)	53 (230)	75 (12)
	38 (4)	57 (349)	

A: Transecto 1; B: Transecto 2; C: Transecto 3; D: Transecto 4.

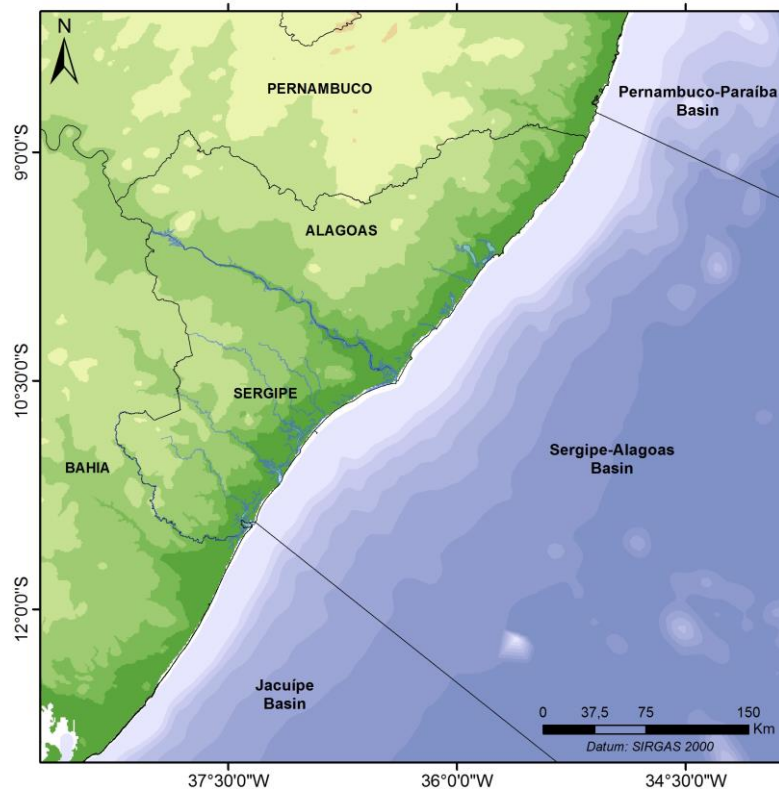


Figura 1. Localização da área de estudo (Bacia de Sergipe-Alagoas).

A plataforma continental adjacente à foz do rio São Francisco varia entre 20 e 50 km e as quebras da plataforma ocorrem em profundidades de 40 a 80 m, onde predominam as massas de água, águas costeiras e a água tropical (Knoppers *et al.*, 1999).

As amostras de água foram coletadas na estação chuvosa em maio de 2014 (média 127 mm - INMET, 2014), ao longo de quatro transectos principais (A, B, C e D) (Figura 2). Os perfis foram feitos em cada estação de coleta de acordo com isóbatas das massas de água (1 - Água Tropical - AT, 2 - Água Central do Atlântico Sul - ACAS, 3 - Água Intermediária Antártica - AIA e 4 - Águas Profundas do Atlântico Norte - APAN) que caracterizam o atual sistema no Atlântico Sul (Figura 2).

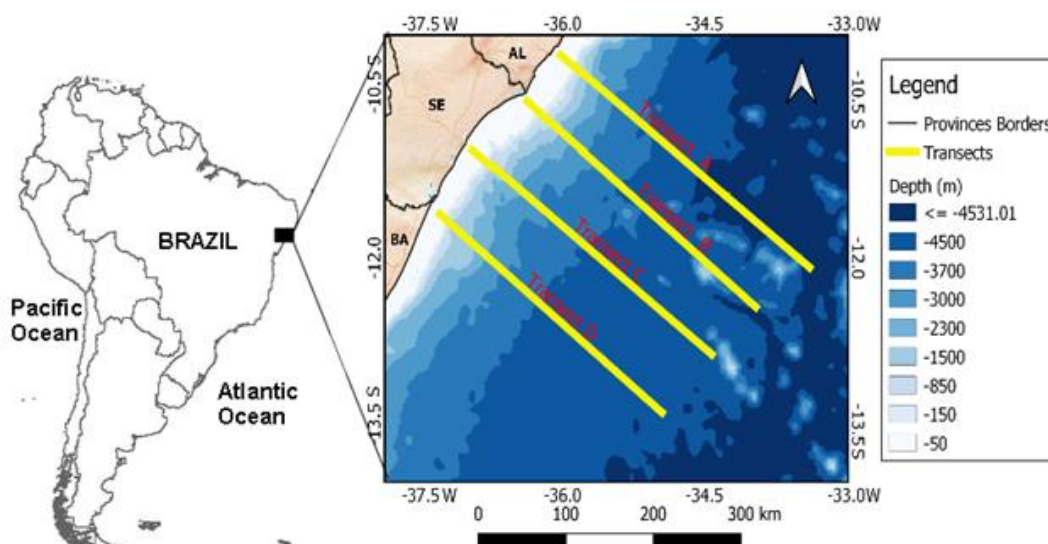


Figura 2. Transectos de amostragem.

A Tabela 2 abaixo apresenta os limites termohalinos e a faixa de profundidade em que as amostras foram coletadas, em comparação com a espessura das massas de água encontradas por Silveira (2007), em estudo realizados na Bacia de Campos.

Tabela 2. Limites termohalinos e espessuras das massas de água.

Massa d'água	Temperatura (°C)	Salinidade (g/kg)	Profundidade de coleta (m)	Espessura massa d'água (m) Silveira (2007)
AM	27,91	35,56	4,3	-
AT	27,37 - 28,26	36,44 - 37,55	4 - 21	0 - 142
ACAS	13,33 - 15,59	35,41 - 35,78	202 - 299	142 - 567
AIA	4,12 - 5,59	34,53 - 34,93	598 - 1250	567 - 1060
AIA/APAN-S	3,89 - 4,37	34,70 - 35,13	999 - 1650	1060 - 1300
APAN-S	3,56 - 4,28	35,09 - 35,13	1398 - 1899	1300 - 3260

Para cada estação de coleta, diferentes profundidades de amostragem foram definidas com o intuito de coletar informações a respeito das massas de água presente na região. Informação obtidas a partir do CTD (diagrama T x S) contribuíram para a definição da interface entre as diferentes massas de água (Tabela 3).

Tabela 3. Estações de amostragem do primeiro cruzeiro oceanográfico e as profundidades reais das amostras. As coordenadas geográficas estão em UTM (zonas 24S e 25S). Datum - SIRGAS 2000.

Estação	Latitude	Longitude	Prof. Local (m)	Profundidade Real - por massa d'água					
				AM	AT	ACAS	AIA	AIA/APAN-S	APAN-S
1	8874909,03	826100,24	24	-	5	-	-	-	-
2	8867122,51	836239,63	39	-	5/20	-	-	-	-
3	8864461,76	839915,74	446	-	5/20	250	-	-	-
4	8861398,47	844066,63	1220	-	5/20	250	750	-	-

Tabela 3. Estações de amostragem do primeiro cruzeiro oceanográfico e as profundidades reais das amostras. As coordenadas geográficas estão em UTM (zonas 24S e 25S). Datum - SIRGAS 2000.

Estação	Latitude	Longitude	Prof. Local (m)	Profundidade Real - por massa d'água					
				AM	AT	ACAS	AIA	AIA/ APAN-S	APAN-S
8	8829868,7	885692,39	3344	-	5/20	250	700/1250	1650	-
10	8802782,46	921258,18	3927	-	4/20	250	800	1249	1649
14	8730230,69	1016193,84	4595	-	5/20	202	698	1502	1851
18	8657256,33	1110670,31	4928	-	6/19	252	706	1260	1667
19	8619260,86	1048594,62	4367	-	5/20	251	603	1248	1699
23	8694160,29	955821,47	4396	-	6/20	252	705	1262	1666
27	8759407,59	874288,21	3766	-	5/20	251	800	1250	1598
29	8777973,80	850967,11	3203	-	4/20	250	705	1252	1899
33	8810626,53	810281,39	1320	-	5/19	255	752	-	-
35	8816900,95	796186,12	803	-	4/21	249	-	-	-
36	8823008,61	792725,53	556	4	20	-	-	-	-
37	8826463,32	790084,23	115	-	4/20	-	-	-	-
38	8828659,53	787261,97	43	-	4	-	-	-	-
39	8780724,72	722876,31	25	-	5	-	-	-	-
40	8776376,79	728803,07	33	-	4/19	-	-	-	-
41	8769423,32	738055,50	76	-	4/20	-	-	-	-
42	8767430,67	740802,04	710	-	6/20	250	696	-	-
43	8762956,44	746727,12	1725	-	5/20	250	749	1400	-
47	8736108,21	782428,53	2944	-	5/20	251	748	1200	1797
49	8718203,16	806225,23	3434	-	5/20	251	601	1298	1749
53	8646273,52	901152,69	4294	-	4/20	250	801	1300	1398
57	8573909,61	995627,10	4412	-	4/20	251	598	1249	1799
58	8515644,70	938395,65	4445	-	4/20	251	650	1350	1800
62	8590015,84	845799,47	4274	-	4/20	250	651	1249	1650
66	8663960,94	752622,12	3283	-	5/21	250	648	1249	1747
68	8682385,25	729276,27	2890	-	5/20	299	648	999	1747
72	8705411,99	700062,15	1664	-	4/20	251	750	1245	-
73	8709962,88	694189,94	575	-	5/20	252	-	-	-
74	8712380,80	691070,95	73	-	5/19	-	-	-	-
75	8716849,40	685370,07	35	-	4	-	-	-	-

AM – Água de Mistura; AT - Água Tropical; ACAS - Água Central do Atlântico Sul; AIA - Água Intermediária Antártica; APAN-S - Água Profunda do Atlântico Norte – Superior.

126 Amostrs de água foram coletadas em cada transecto, totalizando seis isóbatas (5 m,
127 20 m, 250 m, 700 m, 1250 m e 1650 m) de acordo com as massas de água. Os transectos
128 foram distribuídos latitudinalmente à linha de costa, evitando-se áreas com obstáculos
129 (plataformas de petróleo, dutos, poços, etc).

130 Todas as amostras de água foram coletadas a bordo do Navio Oceanográfico R/V
131 Seward Johnson, fornecido pela Petrobras, no período de 10 a 21 de maio de 2014. Para
132 as coletas foi utilizada uma rosette, com CTD acoplado, com capacidade para 24 garrafas

oceanográficas. As garrafas utilizadas foram do tipo Niskin e Go Flo, marca General Oceanics.

A salinidade absoluta, em g/kg, foi obtida a partir da condutividade elétrica medida pelo CTD acoplado e da Equação Termodinâmica da Água do Mar – TEOS 2010 (McDougall & Barker, 2011). A salinidade absoluta é o mais acurado parâmetro criado para a aproximação da salinidade real do ambiente, pois diferentemente dos outros parâmetros de salinidade (condutividade e salinidade prática) considera também os sais não eletrolíticos por meio do uso de algoritmos baseados em conhecimento da composição da água do mar local, parcela desconsiderada anteriormente. O uso deste parâmetro foi usado para análises do sistema carbonato.

A alcalinidade total foi determinada imediatamente após a coleta da água em frascos tipo DBO de 300 mL de (Kimble) (DOE, 1994). A determinação foi seguida pelo cálculo por meio de um sistema de titulação em célula termoestabilizada aberta, de acordo com as recomendações de Van Den Berg & Rogers (1987). A precisão e a exatidão da AT foram calculadas a partir do padrão de referência Dickson (Lote #104) para água do mar, adaptado para o AQM que também foi utilizado para facilitar os cálculos (Ramos e Silva *et al.*, 2017a). Foram tituladas 5 réplicas do padrão e obtido o percentual de recuperação de 95% do valor esperado (Tabela 4).

Tabela 4. Alcalinidade Total medida por titulação potenciométrica a partir de cinco réplicas do padrão de referência Dickson (Lote #134). $AT_{\text{ESPERADA}} = 2222,61 \mu\text{mol/kg}$.

Dados	AT
Média	2108 $\mu\text{mol/kg}$
Erro absoluto	-115
Erro relativo	-5
C. V. (%)	1,66
Volume da Amostra	50 mL

C. V. = coeficiente de variação.

O pH foi determinado *in situ* a partir da água coletada de acordo com a metodologia mencionada por Ramos e Silva *et al.* (2002). A solução interna do eletrodo de pH combinado foi preenchida com NaCl 0,7 mol/kg- H_2O para reduzir o potencial de junção líquida. A força eletromotriz (fem) do eletrodo foi relacionada à concentração molal do próton $[\text{H}^+]$ por

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln[\text{H}^+] \text{ (equação 1)}$$

onde E^o é o potencial padrão do eletrodo. O valor de E^o foi determinado pela titulação de uma solução HCl 0,179 mol/L produzida em uma solução de NaCl (Ramos e

Silva *et al.*, 2002). Todos os valores de pH foram medidos à 25° C para evitar um efeito da temperatura na determinação do pH (Perez & Fraga, 1987). Posteriormente, os valores de pH foram corrigidos para temperatura ambiente no momento da amostragem pelo programa AQM (Ramos e Silva *et al.*, 2017a; b; c).

A concentração total de cálcio (Ca) e boro (B) foi obtida por equações desenvolvidas por Millero (1996; 2001), utilizando o programa AQM. Um instrumento MIP OES (4200 MP-AES da Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, EUA) também foi utilizado na determinação de Ca e B. Curvas analíticas externas foram preparadas, a partir de padrões monoelementares de cada elemento (1000 mg/L, VH[®]), compreendendo uma faixa de concentração entre 0,1 e 10 mg/L em matriz aquosa.

Todos os parâmetros do sistema do CO₂ inorgânico (CO₂, CO₃²⁻, HCO₃⁻, DIC, pCO₂, Ω_{Calc} e Ω_{Arag}) foram calculados usando a constante (K) de dissociação do sistema carbonato, que é definida abaixo (Ramos e Silva *et al.*, 2010):

- $\ln k_B^*$ - (Dickson, 1990);
- $\ln k_{Si}^*$ - (Millero, 2001);
- $\ln k_1^*(H_3PO_4)$ - (Yao & Millero, 1995);
- $\ln k_2^*(H_2PO_4^-)$ - (Yao & Millero, 1995);
- $\ln k_3^*(HPO_4^{2-})$ - (Yao & Millero, 1995);
- $\ln k_2^*(CO_3^{2-})$ - (Roy *et al.*, 1993).

As concentrações aquosas de dióxido de carbono e a pressão parcial do CO₂ foram calculadas usando uma série de medições obtidas das variáveis ambientais (temperatura, salinidade, pH e AT) e a partir da constante termodinâmica e estequiométrica K (pk₁^o, pk₂^o, pk₁^{*} e pk₂^{*}) conforme definido por Millero *et al.* (2006). O programa AQM também foi utilizado para facilitar os cálculos, que é uma versão do MS Excel muito comum e fácil de usar.

3. Resultados e discussão

3.1 Diagrama TxS

Informações a respeito dos parâmetros temperatura e salinidade são fundamentais para a determinação das massas de água, por serem variáveis conservativas (Silva, 2006). No presente estudo, as massas de água foram caracterizadas em profundidades pré-determinadas, não considerando toda espessura de cada massa (Figura 3). Deste modo, é possível perceber uma variação existente nos nossos valores de temperatura e de

191 salinidade em relação aos demais autores citados na Tabela 5. Além disso, a Água
192 Circumpolar Superior (ACS) não foi abordada neste trabalho devido à complexidade para
193 sua definição, como concentração de oxigênio e de nutrientes para diferenciação desta
194 massa de água em relação às massas sobrejacente (AIA) e subjacente (APAN) (Silveira,
195 2007).

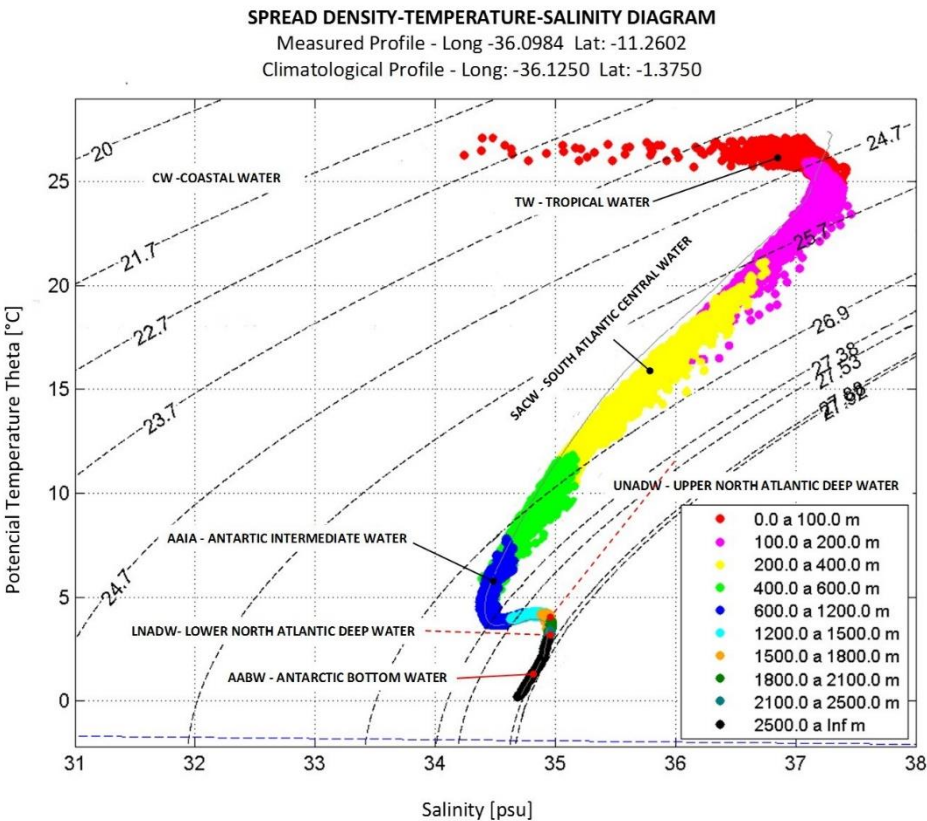


Figura 3. Diagrama T-S, indicando as diferentes massas de água.

196

Tabela 5. Valores de temperatura (°C) e salinidade (g/kg) característicos das massas de água.

Temperatura (°C)	Salinidade (g/kg)	Fonte
AT		
27,37 - 28,36	36,44 - 37,55	Presente Estudo
> 20,00	> 36,17	(Emílsson, 1961)
> 20,00	> 36,37	(Silveira, 2007)
> 18,00	> 36,17	(Silva <i>et al.</i> , 2005)
20,00 - 27,00	-	(Stramma & Schott, 1999)
ACAS		
13,33 – 15,59	35,42 - 35,78	Presente Estudo
5,00 - 20,00	34,46 - 36,17	(Tomczak & Godfrey, 1994)
8,72 - 20,00	34,82 - 36,37	(Silveira, 2007)
6,00 - 20,00	34,76 - 36,17	(Silveira <i>et al.</i> , 2000)
10,00 - 20,00	35,16 - 36,17	(Emílsson, 1961)
6,00- 18,00	34,81 - 36,17	(Sverdrup <i>et al.</i> , 1942)
5,95 - 18,35	34,68 - 36,57	(Silva <i>et al.</i> , 2005)

Tabela 5. Valores de temperatura (°C) e salinidade (g/kg) característicos das massas de água.

Temperatura (°C)	Salinidade (g/kg)	Fonte
AIA		
4,12 – 5,59	34,53 - 34,93	Presente Estudo
3,46 - 8,72	34,58 - 34,82	(Silveira, 2007)
3,00 - 7,00	< 34,81	(Sverdrup <i>et al.</i> , 1942)
4,92 - 5,90	34,64 - 34,94	(Silva <i>et al.</i> , 2005)
APAN		
3,56 – 4,37	35,09 - 35,13	Presente Estudo
3,00 - 4,00	34,76 - 35,16	(Silveira <i>et al.</i> , 2000)
2,04 - 3,31	34,75 - 35,03	(Silveira, 2007)

Observando a perfilagem, a estação 36 (transecto B), localizada à 12 km da costa, apresentou valor de salinidade na camada superficial (4,3 m) abaixo dos valores esperados para AT (> 36.37 g/kg; Silveira, 2007), possivelmente devido a influência da descarga fluvial. Essa amostra foi considerada como água de mistura (AM). O termo AM, utilizado nesse estudo, é referente a mistura de água costeira/corpos hídricos doces com a massa de água AT.

3.2 Sistema Carbonato

3.2.1 Valores calculados x valores analisados: Ca , B , CO_2 , CO_3^{2-} , Ω_{Calc} , Ω_{Arag} , AT e DIC

Um teste de influência de matriz foi conduzido, no qual foi constatado que, tanto o sinal de boro, como o de cálcio, não apresentavam diferença significativa nas matrizes de água ultrapura e na solução de NaCl de 500 mg/L.

Nossos valores analisados e calculados nas diferentes massas de água variaram abaixo de 5% para o cálcio (Ca^{2+}) e entre 7,03% a 18,94% para boro total (B_T), respectivamente (Tabela 6). Nessa etapa da validação dos valores calculados pelo programa AQM para o Ca^{2+} fica evidente que esse procedimento pode ser recomendado para estudos do sistema carbonato envolvendo essas massas de água estudadas. Essa variação na determinação do cálcio (analisado e calculado) não afeta os valores do sistema carbonato (Tabela 7). Apesar do B_T calculado apresentar uma variação de 18,94% para o valor analisado, é também recomendado seu uso nessas massas de água, uma vez que os valores do sistema carbonato variam muito pouco quando calculados com o B_T calculado, $< 1\%$, ver Tabela 7.

Tabela 6. Concentração média de cálcio (Ca^{2+}) e de boro total (B_T) nas amostras de água de 34 estações. Os primeiros valores são as medias, seguidas pelo desvio padrão. As concentrações foram obtidas analiticamente por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas e calculado pelo programa AQM. Os valores calculados foram obtidos a partir da salinidade absoluta (g/kg).

Massas de água						
	AM	AT	ACAS	AIA	AIA/ APAN-S	APAN-S
Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) ^(c)	10664	11210 ± 63	10716 ± 33	10417 ± 26	10540 ± 28	10587 ± 3
Ca^{2+} ($\mu\text{mol/L}$) ^(a)	10180	11168 ± 199	10570 ± 221	10203 ± 163	10287 ± 154	10303 ± 227
ER (%)	4,75	0,38	1,39	2,10	2,46	2,76
B_T ($\mu\text{mol/L}$) ^(c)	410	410 ± 0	412 ± 0	412 ± 0	412 ± 0	412 ± 0
B_T ($\mu\text{mol/L}$) ^(a)	357	383 ± 23	362 ± 26	347 ± 26	353 ± 36	352 ± 36
ER (%)	14,91	7,03	13,77	18,94	16,86	16,99
	*n = 1	*n = 63	*n = 24	*n = 22	*n = 18	*n = 15

ER = erro relativo. n = número de amostras. c = calculado. a = analisado.

218

Tabela 7. Variação nos parâmetros do sistema carbonato, em função dos valores máximos (b; d) e mínimos (a; c) encontrados para Ca^{2+} e B_T , respectivamente. A variação foi verificada pelo programa AQM, mantendo constantes as variáveis de entrada no programa como temperatura (25° C), salinidade (35 g/kg), pH (8,0 mol/kg) e AT (2300 $\mu\text{mol/kg}$).

	AT ($\mu\text{mol/kg}$)	ATN ($\mu\text{mol/kg}$)	Ω_{Calc}	Ω_{Arag}	CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/kg}$)	DIC ($\mu\text{mol/kg}$)	CO_2 ($\mu\text{mol/kg}$)
Ca^{2+} (a)	2243	2243	4,98	3,28	209	1915	11,91
Ca^{2+} (b)	2243	2243	5,21	3,44	209	1915	11,91
$\Delta\%$ (b-a)	0,00	0,00	4,41	4,65	0,00	0,00	0,00
B_T (c)	2243	2243	5,03	3,31	211	1931	12,00
B_T (d)	2243	2243	4,99	3,29	209	1914	11,90
$\Delta\%$ (d-c)	0,00	0,00	-0,80	-0,91	-0,86	-0,86	-0,83

(a) = 10180 $\mu\text{mol/L}$. (b) = 10664 $\mu\text{mol/L}$. (c) = 321 $\mu\text{mol/L}$. (d) = 413 $\mu\text{mol/L}$. ATN = Alcalinidade Total Normalizada.

219 3.2.2 Salinidade Prática (psu) x Salinidade Absoluta (g/kg): CO_2 , CO_3^{2-} , Ω_{Calc} , Ω_{Arag} ,
220 Alcalinidade Total Normalizada (ATN) e DIC

221 A salinidade absoluta (g/kg) é o mais acurado parâmetro criado para a aproximação
222 da salinidade real do ambiente (McDougall & Barker, 2011), embora a salinidade prática
223 (psu) tenha sido usada por vários pesquisadores para gerar valores do sistema carbonato
224 (Ramos e Silva *et al.*, 2017a; b; c; Réveillac *et al.*, 2015; Dickson *et al.*, 2007). Para
225 avaliar o efeito dessas duas escalas de salinidade nos valores do sistema carbonato
226 (obtidos a partir da alcalinidade total analítica), nas massas de água estudadas, alimentamos
227 o programa AQM com a salinidade em psu e em g/kg (Tabela 8).

Tabela 8. Efeito da salinidade prática (psu) e da salinidade absoluta (g/kg) ao gerar os parâmetros do sistema carbonato obtidos a partir da alcalinidade total (analítica) no Programa AQM (Ramos e Silva, 2011, Ramos e Silva *et al.*, 2017a; b; c). (ver metodologia).

Massas de Água						
	AM	AT	ACAS	AIA	AIA/APAN-S	APAN-S
AT ($\mu\text{mol/kg}$) ^(psu)	2232	2290 ± 44	2219 ± 14	2197 ± 10	2205 ± 10	2213 ± 19
AT ($\mu\text{mol/kg}$) ^(g/kg)	2232	2289 ± 44	2219 ± 14	2197 ± 10	2205 ± 10	2213 ± 19
ER (%)	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
ATN ($\mu\text{mol/kg}$) ^(psu)	2282	2230 ± 43	2266 ± 12	2310 ± 9	2292 ± 11	2291 ± 19
ATN ($\mu\text{mol/kg}$) ^(g/kg)	2265	2212 ± 43	2248 ± 12	2292 ± 9	2274 ± 11	2273 ± 19
ER (%)	0,76	0,81	0,80	0,79	0,79	0,79
Ω_{Calc} (psu)	5,57	5,88 ± 0,27	3,34 ± 0,27	1,98 ± 0,28	1,74 ± 0,16	1,74 ± 0,13
Ω_{Calc} (g/kg)	5,95	5,81 ± 0,27	3,31 ± 0,26	1,95 ± 0,28	1,72 ± 0,16	1,72 ± 0,13
ER (%)	-6,34	1,20	0,91	1,54	1,16	1,16
Ω_{Arag} (psu)	3,71	3,92 ± 0,18	2,15 ± 0,17	1,25 ± 0,18	1,1 ± 0,10	1,10 ± 0,08
Ω_{Arag} (g/kg)	3,96	3,87 ± 0,18	2,12 ± 0,17	1,23 ± 0,18	1,09 ± 0,10	1,09 ± 0,08
ER (%)	-6,36	1,29	1,42	1,63	0,92	0,92
CO ₃ ²⁻ ($\mu\text{mol/kg}$) ^(psu)	236	242 ± 11	139 ± 11	82 ± 12	72 ± 6	73 ± 5
CO ₃ ²⁻ ($\mu\text{mol/kg}$) ^(g/kg)	253	241 ± 11	138 ± 11	81 ± 12	72 ± 6	72 ± 5
ER (%)	-6,91	0,41	0,72	1,23	0,00	1,39
DIC ($\mu\text{mol/kg}$) ^(psu)	1931	1861 ± 44	2037 ± 20	2167 ± 20	2164 ± 19	2162 ± 19
DIC ($\mu\text{mol/kg}$) ^(g/kg)	1997	1845 ± 43	2020 ± 20	2149 ± 20	2146 ± 19	2144 ± 19
ER (%)	-3,27	0,87	0,84	0,84	0,84	0,84
CO ₂ ($\mu\text{mol/kg}$) ^(psu)	11	10 ± 1	19 ± 2	31 ± 5	35 ± 3	34 ± 3
CO ₂ ($\mu\text{mol/kg}$) ^(g/kg)	10	10 ± 1	18 ± 2	31 ± 5	34 ± 3	34 ± 3
ER (%)	12,95	0,00	5,56	0,00	2,94	0,00
	*n = 1	*n = 63	*n = 24	*n = 22	*n = 18	*n = 15

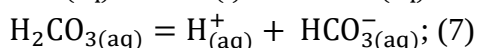
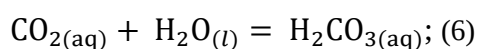
(psu) = salinidade prática. (g/kg) = salinidade absoluta.

Ficou evidente nesse processo que a salinidade absoluta (g/kg) deve ser usada nos cálculos do sistema carbonato, principalmente, para especiação e concentração do carbonato, onde o efeito da salinidade pode gerar um erro de até 6% nas diferentes massas de água, exceção foi observada para AM onde a variação ficou entre 0,8 e 13%. De acordo com McDougall & Barker (2011), ao utilizar a metodologia de TEOS 2010 (Equação Termodinâmica da Água do Mar), é necessário calcular a salinidade absoluta antes dos demais parâmetros oceanográficos, pois todas as propriedades termodinâmicas serão função desta salinidade.

3.3 Inventário do sistema carbonato e a elucidação dos processos físico-químicos responsáveis pela especiação e pela concentração do sistema carbonato

3.3.1 pH, ATN e DIC

Os valores de pH e de ATN diferiram nas diferentes massas de água estudadas (coeficiente de variação = 1,13% e 1,92%, respectivamente). As Figuras 4a e 4b mostram uma queda nos valores de pH, na sequência que se segue: AT > ACAS > AIA > AIA/APAN < APAN. O menor valor de pH foi encontrado na AIA/APAN (7,83) e o maior na AT (8,02). A queda nos valores de pH é um resultado do próton liberado a partir da reação do CO₂ com a água, formando bicarbonato (Ramos e Silva *et al.*, 2017b).



As massas de água estudadas apresentam sua capacidade tampão (capacidade da água de manter estável seu pH à medida que se adiciona ácido) bem acima da sua capacidade tampão mínima, quando a razão AT/DIC = 1. Essa capacidade tampão mínima ocorre em valores de pH aproximadamente 7,5 (Egleston *et al.*, 2010), onde as concentrações de carbonato são baixas. Nesse estudo todos valores de pH estavam acima de 7,8. As concentrações da ATN nas cinco massas de água estudadas ficaram na faixa de 2200 µmol/kg. Por outro lado, os valores do DIC entre as massas de água apresentaram um coeficiente de variação de 7%, variando entre 1845 µmol/kg (AT) e 2020 µmol/kg (ACAS). Nossos dados mostraram uma evidência no aumento do DIC nas massas de água mais profundas com o aumento das concentrações de HCO₃⁻ e de CO₂ (r = 0,95; r = 1,00; p < 0,05, respectivamente) (Figuras 4a,b). As concentrações médias de HCO₃⁻ e de CO₂ aumentaram com a profundidade, respectivamente: AT = 1594 µmol/kg e 10 µmol/kg; ACAS = 1864 µmol/kg e 18 µmol/kg; AIA = 2037 µmol/kg e 31 µmol/kg; AIA/APAN = 2040 µmol/kg e 34 µmol/kg; APAN = 2038 µmol/kg e 34 µmol/kg. Esse aumento nas concentrações do HCO₃⁻ e de CO₂ com a profundidade possivelmente está relacionado a decomposição da matéria orgânica e atividade respiratória (Chester, 1990).

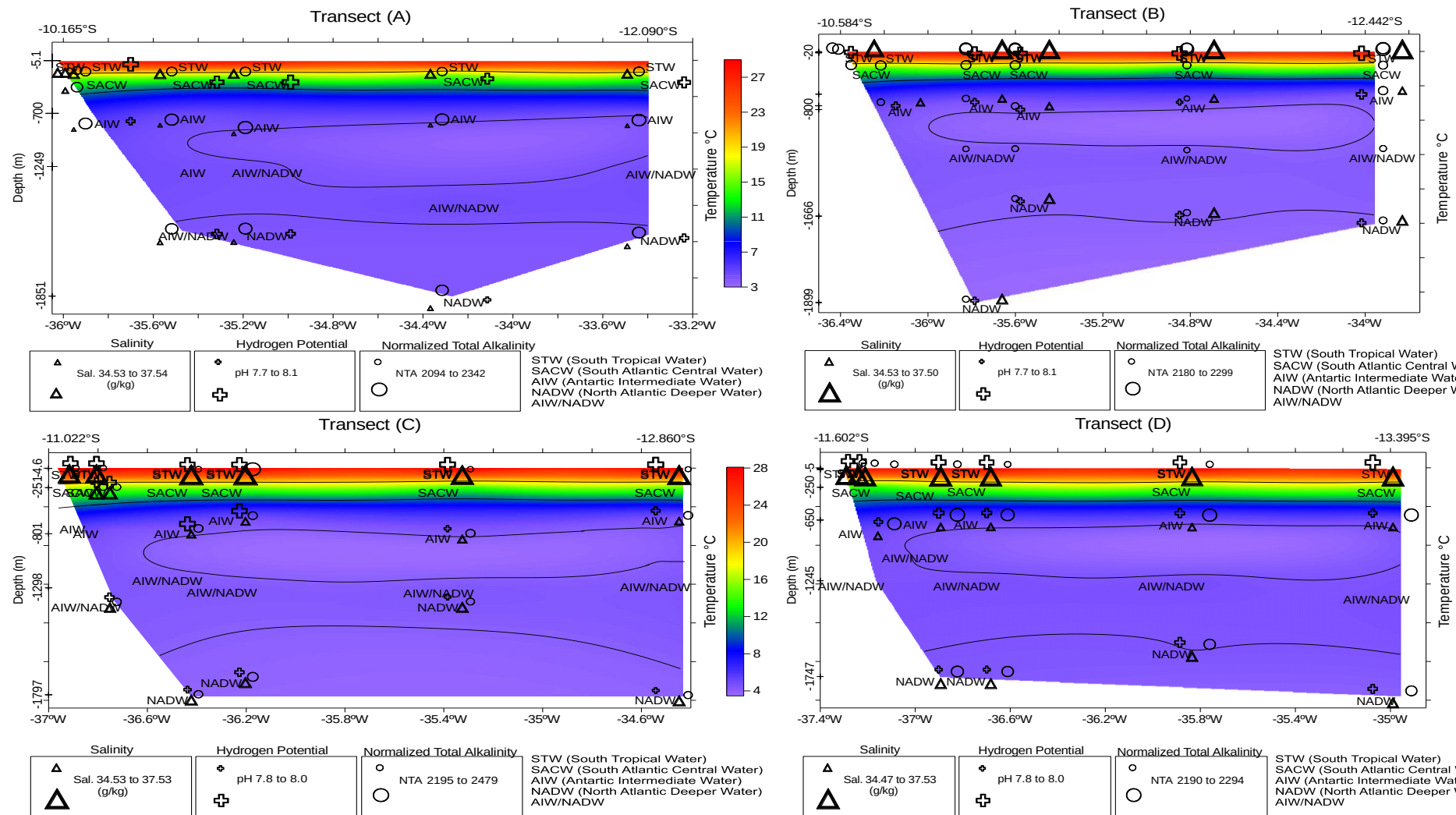


Figura 4a. Salinidade, pH e Alcalinidade Total Normalizada nos transectos de amostragem a partir da plataforma interna para o talude continental. (A) 8 km a 83 km de extensão, (B) 4 a 86 km, (C) 6 a 36 km e (D) 12 a 30 km, até a planície abissal de (A) 83 km a 365 km de extensão, (B) 86 a 340 km, (C) 36 a 349 km, e (D) 30 a 335 km.

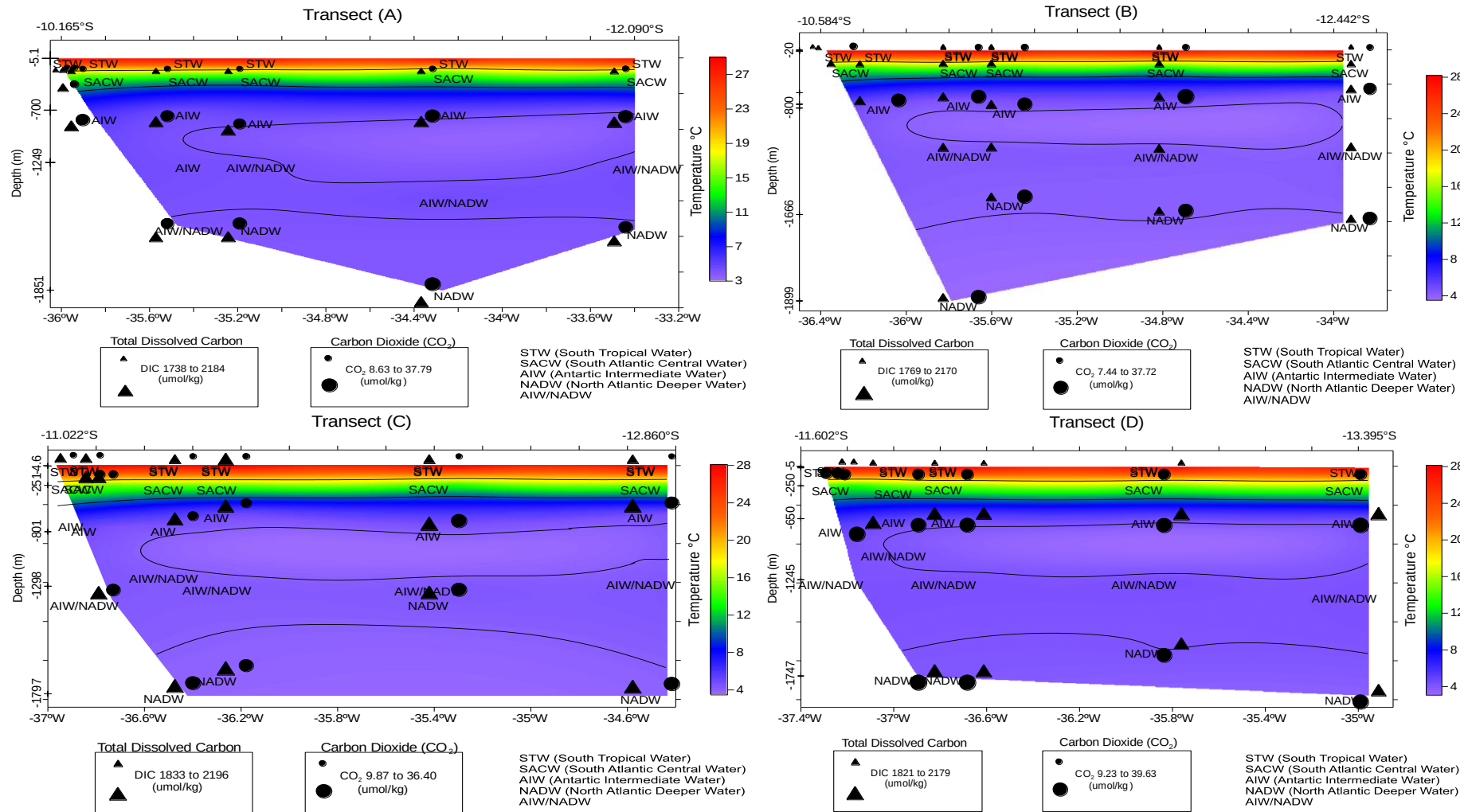
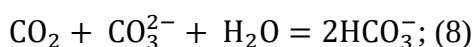


Figura 4b. Dióxido de Carbono e Carbono Inorgânico Dissolvido Total nos transectos de amostragem a partir da plataforma interna para o talude continental. (A) 8 km a 83 km de extensão, (B) 4 a 86 km, (C) 6 a 36 km e (D) 12 a 30 km, até a planície abissal. (A) 83 km a 365 km de extensão, (B) 86 a 340 km, (C) 36 a 349 km, e (D) 30 a 335 km.

3.3.2 Estado de saturação

O estado de saturação da calcita (Ω_{Calc}) e da aragonita (Ω_{Arag}) variou entre as massas de água. Os maiores valores foram observados na AT e na ACAS para ambos os minerais, respectivamente: $\Omega_{\text{Calc}} = 5,8$, $\Omega_{\text{Arag}} = 3,9$ e $\Omega_{\text{Calc}} = 3,3$, $\Omega_{\text{Arag}} = 2,1$. A partir da AIA os valores caíram quase à metade ($\Omega_{\text{Calc}} = 2,0$ e $\Omega_{\text{Arag}} = 1,2$) (Figura 4c). O aumento nas concentrações de CO_2 é o principal responsável por esse cenário, uma vez que resulta no aumento do ácido carbônico e, conseqüentemente, na liberação de H^+ . À medida que o carbonato é consumido na água do mar pela reação abaixo, resulta na diminuição do estado de saturação do carbonato (Egleston *et al.*, 2010).



Vários autores têm relacionado o estado de saturação (Ω) com a capacidade de calcificação dos organismos, devido à queda da disponibilidade de CO_3^{2-} (Takahashi, 2004; Feely *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2012). Além disso, experimentos evidenciam uma correlação positiva entre a taxa de calcificação e o Ω , o que direciona a uma ideia errônea que a $[\text{CO}_3^{2-}]$ influencia a taxa de calcificação (Fabry *et al.*, 2008; Kleypas & Yates, 2009).

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{ps}}}; (9)$$

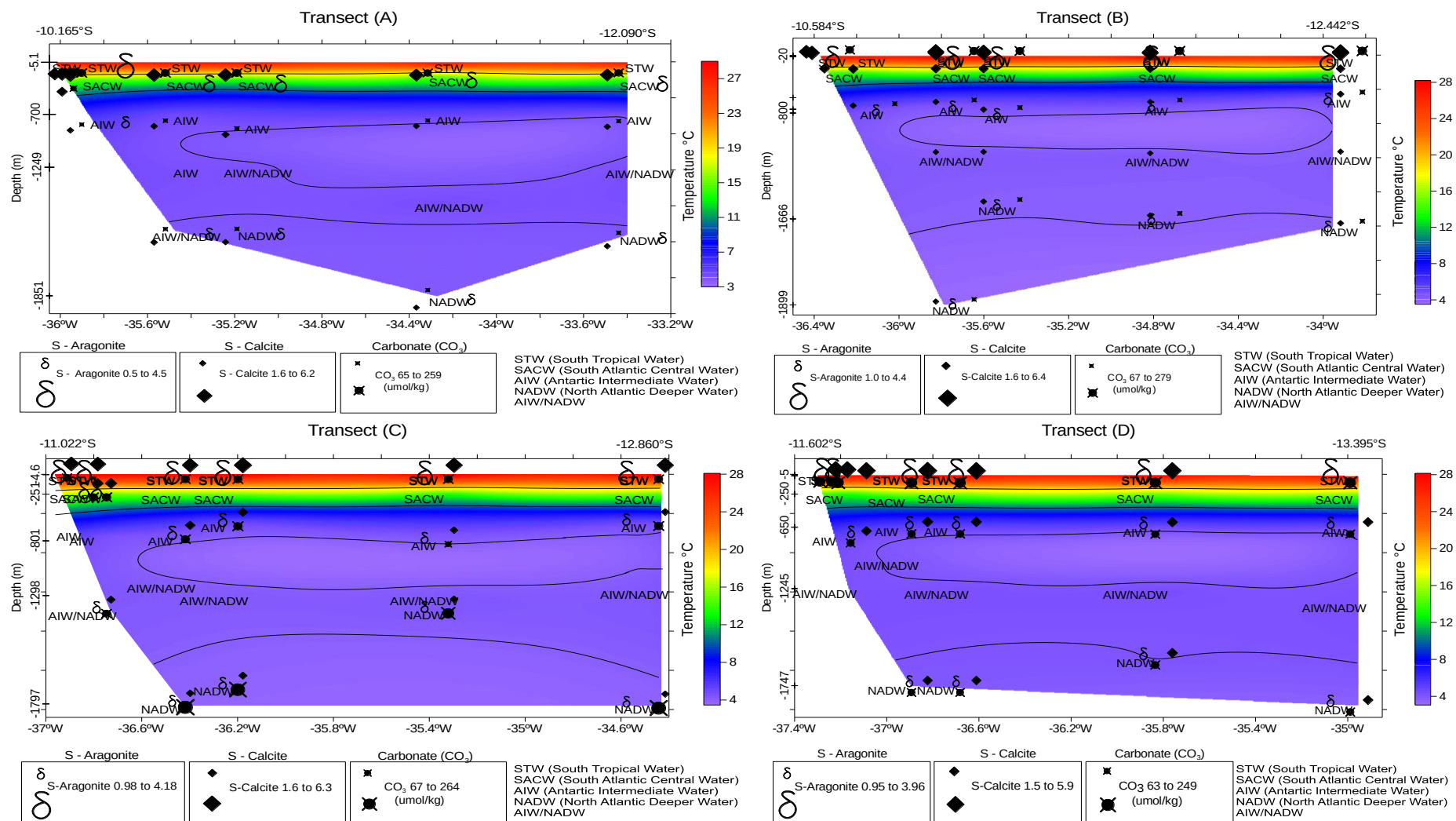
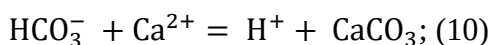


Figura 4c. S-Aragonita, S-Calcita e Carbonato nos transectos de amostragem a partir da plataforma interna para o talude continental. (A) 8 km a 83 km de extensão, (B) 4 a 86 km, (C) 6 a 36 km e (D) 12 a 30 km, e até a planície abissal. (A) 83 km a 365 km de extensão, (B) 86 a 340 km, (C) 36 a 349 km, e (D) 30 a 335 km.

Pesquisas recentes sugerem que o Ω da água do mar não controla a taxa de calcificação (fluido calcificante). Ou seja, não podemos vincular, simplesmente, a disponibilidade de carbonato (afetada pelo decréscimo dos valores de pH) à taxa de calcificação. É importante ressaltar que até o momento não foi encontrado nenhum transportador de CO_3^{2-} nos organismos calcificadores (por exemplo, cocolitoforídeos). Por outro lado, existe ampla evidência de transportadores de HCO_3^- . O bicarbonato dentro do fluido calcificante propicia a formação de carbonato de cálcio.



As reações envolvendo a formação de carbonato de cálcio são dependentes do gradiente eletroquímico (H^+) entre o meio marinho e o tecido dos organismos (Allemand *et al.*, 2011; Taylor *et al.*, 2012; Cyronak *et al.*, 2016), bem como ao Ω (alto) favorável no fluido citoplasmático.

Pelo exposto acima, o pH é uma medida magistral pela sua importância na participação em diversas reações em equilíbrio químico (concentração de próton), permitindo a especiação e a quantificação do sistema carbonato com baixo custo e alta precisão (Marion *et al.*, 2011; Bockmon & Dickson, 2015).

4. Metas futuras e conclusões

O presente inventário do sistema carbonato nas cinco massas de água na Bacia sedimentar marinha de Sergipe-Alagoas mostrou um cenário bem definido entre essas massas em relação ao pH, Ω , $[\text{CO}_3^{2-}]$, DIC e $[\text{CO}_2]$. O comportamento desses parâmetros ao longo do tempo é ainda uma incógnita, tornando-se necessária amostragens sazonais para confrontar os valores em cada massa de água estudada. Mantendo uma constância, esses parâmetros podem ser usados para o monitoramento da qualidade de água e serem implantados em outras áreas de exploração de petróleo, e até mesmo no pré-sal, uma vez que o processo de extração offshore de petróleo e gás, pode ocasionar diversos impactos ambientais (Fraser & Ellis, 2009).

O estudo também mostrou que o programa AQM pode ser usado em estudos futuros para o monitoramento da qualidade de água do sistema carbonato sem a necessidade de análises químicas, uma vez que a variação entre os valores encontrados e analisados ficaram abaixo de 5%, o que torna o trabalho bastante ágil e com baixo custo, reduzindo as determinações para algumas variáveis ambientais: temperatura, salinidade e pH. Em relação a salinidade sugerimos o uso da escala absoluta (g/kg), onde o efeito da salinidade pode gerar um erro de até 6% nas diferentes massas de água.

Finalizando, recomendamos o desenvolvimento de modelos específicos de pH (em função da temperatura), para cada massa de água, considerando suas propriedades físico-químicas. Dessa forma, a partir da temperatura e da salinidade será possível obter todos os parâmetros do sistema carbonato para o monitoramento da qualidade da água com baixo custo e com uma precisão aceitável.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PETROBRAS/CENPES, idealizadora do Projeto MARSEAL, o qual este faz parte, pelo apoio logístico e de recursos para as campanhas, que possibilitaram a coleta e análise das amostras.

Referências

- Allemand D, Tambutte´ E, Zoccola D, Tambutte´ S. Coral calcifi- cation, cells to reefs. In: Dubinsky Z, Stambler N (eds), 2011. Coral reefs: an ecosystem in transition. New York; Springer Press pp 119–150.
- Bockmon, E.E., Dickson, A.G., 2015. An inter-laboratory comparison assessing the quality of seawater carbon dioxide measurements. Mar. Chem. 171, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.02.002>.
- Cai, W.J., Hu, X., Huang, W.J., Murrell, M.C., Lehrter, J.C., Lohrenz, S.E., Chou, W.C., Zhai, W., Hollibaugh, J.T., Wang, Y., Zhao, P., Guo, X., Gundersen, K., Dai, M., Gong, G.C., 2011. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. Nat. Geosci. 4, 766–770. <https://doi.org/10.1038/ngeo1297>.
- Chester R., 1990. Marine Geochemistry. London: Unwin Hyman Ltd, p. 698.
- Cyronak, T., Schulz, K.G., Jokiel, P.L., 2016. The Omega myth: what really drives lower calcification rates in an acidifying ocean. ICES J. of Marine Sci. 73, 558–562. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsv075>.
- Dickson A.G., 2010. The carbon dioxide system in seawater: equilibrium chemistry and measurements. Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting. (Riebesell U, Fabry V.J, Hansson L, Gattuso J.P, Eds.): 17-40., Luxembourg: Publications Office of the European Union.
- Dickson, A.G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. Deep Sea Res. 37, 755 – 766.

- Dickson, A.G., Sabine, C.L., Christian, J.R., 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements. PICES Spec. Publ. 3, 191.
- DOE., 1994. In: Dickson, A.G., Goyet, C. (Eds.), Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water Version 2. ORNL/CDIAC-74.
- Egleston, E.S., Sabine, C.L., Morel, F.M.M., 2010. Revelle revisited: Buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity. *Global Biogeochem. Cycles* 24, 1–9. <https://doi.org/10.1029/2008GB003407>
- Emílsson, I., 1961. The shelf and coastal waters off southern Brazil. *Bol. do Inst. Ocean.* 11, 101–112. <https://doi.org/10.1590/S0373-55241961000100004>
- Fabry, V.J., McClintock, J.B., Mathis, J.T., Grebmeier, J.M., 2009. Ocean acidification at high latitudes: the bellwether. *Oceanography* 22, 160–171. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.105>
- 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., Hernandez-Ayon, J.M., Ianson, D., Hales, B., 2008. Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf. *Science*. 320, 1490–1492. <https://doi.org/10.1126/science.1155676>
- Fraser, G.S. & Ellis, J., 2009. The Canada-Newfoundland Atlantic Accord Implementation Act: Transparency of the environmental management of the offshore oil and gas industry. *Marine Policy*, 33: pp. 312-316.
- Garcia, H., Cosca, C., Kozyr, A., Mayorga, E., Chandler, C., Thomas, R., O’Brien, K., Appeltans, W., Hankin, S., Newton, J., Gutierrez, A., Gattuso, J.-P., Hansson, L., Zweng, M., Pfeil, B., 2015. Data management strategy to improve global use of ocean acidification data and information. *Oceanography* 25, 226–228. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.45>
- Gazeau, F., Parker, L.M., Comeau, S., Gattuso, J.P., O’Connor, W.A., Martin, S., Pörtner, H.O., Ross, P.M., 2013. Impacts of ocean acidification on marine shelled molluscs. *Mar. Biol.* 160, 2207–2245. <https://doi.org/10.1007/s00227-013-2219-3>
- INMET. Boletim Agroclimatológico Mensal - Maio 2014. v. 48, n. 05, p. 42, 2014.
- Kleypas, J.A., Yates, K.K., 2009. Coral reefs and ocean acidification. *Oceanography* 22, 108–117. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.101>
- Knoppers, B., Ekau, W., Figueiredo, A.G., 1999. The coast and shelf of east and northeast Brazil and material transport. *Geo-Marine Lett.* 19, 171–178. <https://doi.org/10.1007/s003670050106>

- Kroecker, K.J., R.L. Kordas, R.N. Crim, Singh, G.G., 2010. Meta-analysis reveals negative yet variable effects of ocean acidification on marine organisms, *Ecology Letters* 13 (11): 1419–1434.
- Marion, G.M., Millero, F.J., Camões, M.F., Spitzer, P., Feistel, R., Chen, C.T.A., 2011. pH of seawater. *Mar. Chem.* 126, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.04.002>
- McDougall, T.J., Barker, P.M., 2011. Getting started with TEO-10 and the Gibbs Seawater (GSW) Oceanographic Toolbox 28.
- McLaughlin, K., Weisberg, S., Dickson, A., Hofmann, G., Newton, J., Aseltine-Neilson, D., Barton, A., Cudd, S., Feely, R., Jefferds, I., Jewett, E., King, T., Langdon, C., McAfee, S., Pleschner-Steele, D., Steele, B., 2015. Core principles of the California Current Acidification Network: linking chemistry, physics, and ecological effects. *Oceanography* 28, 160–169. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.39>
- Medeiros, P.R.P., Knoppers, B.A., Santos Júnior, R.C., 2007. Aporte Fluvial E Dispersão De Matéria Particulada Em Suspensão Na Zona Costeira Do Rio São Francisco (Se/Al). *Geochim. Bras.* 21, 212–231.
- Medeiros, P.R.P., Santos, M.M., Cavalcante, G.H., de Souza, W.F.L., Silva, W.F., 2014. Características ambientais do Baixo São Francisco (AL/SE): efeitos de barragens no transporte de materiais na interface continente-oceano. *Geochim. Bras.* 28, 65–78. <https://doi.org/10.5327/Z0102-9800201400010007>
- Millero F. J., 1996. *Chemical Oceanography*. 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL.
- Millero, F., 2010. Carbonate constants for estuarine waters: *Marine and Freshwater Research*, v. 61, 139–142.
- Millero, F.J., 2001. *Physical Chemistry of Natural Waters*. Wiley-Interscience.
- Millero, F.J., 2006. *Chemical Oceanography*, third ed. CRC Press, Boca Raton.
- Pendleton, L., Comte, A., Langdon, C., Ekstrom, J.A., Cooley, S.R., Suatoni, L., Beck, M.W., Brander, L.M., Burke, L., Cinner, J.E., Doherty, C., Edwards, P.E.T., Gledhill, D., Jiang, L.Q., Van Hooijdonk, R.J., Teh, L., Waldbusser, G.G., Ritter, J., 2016. Coral reefs and people in a high-CO₂ world: Where can science make a difference to people? *PLoS One* 11, 1–21. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0164699>
- Perez, F.F., Fraga, F., 1987. A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Mar. Chem.* 21, 169–182.
- Ramos e Silva, C. A. *Oceanografia Química*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 195 p. 2011.
- Ramos e Silva, C.A., Davalos, P., Silva, M.P., Miranda, L.B., Calado, L., 2017a. Variability and Transport of Inorganic Carbon Dioxide in a Tropical Estuary. *J. Oceanogr. Mar. Sci.* 5, 1–11.

- Ramos e Silva, C.A., Dávalos, P.B., da Silveira Lobo Sternberg, L., Soares de Souza, F.E., Constantino Spyrides, M.H., Lucio, P.S., 2010. The influence of shrimp farms organic waste management on chemical water quality. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 90, 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.08.014>
- Ramos e Silva, C.A., Liu, X., Millero, F.J., 2002. Solubility of siderite (FeCO_3) in NaCl solutions. *J. Solution Chem.* 31, 97–108. <https://doi.org/10.1023/A:1015275618138>
- Ramos e Silva, C.A., Senez, T.M., Fonseca, E.M. da, Ribeiro, H.M., Neto, J.A.B., Damasceno, R., 2017b. Acidificação dos Oceanos em um Sopro: Prática Educacional para Construção de Conhecimento das Mudanças Globais. *Experiências em Ensino Ciências* 12, 49–65.
- Ramos e Silva, C.A., Sternberg, L.S.L., Dávalos, P.B., Souza, F.E.S., 2017c. The impact of organic and intensive farming on the tropical estuary. *Ocean Coast. Manag.* 141, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2017.03.010>
- Réveillac, E., Lacoue-Labarthe, T., Oberhänsli, F., Teyssié, J.L., Jeffree, R., Gattuso, J.P., Martin, S., 2015. Ocean acidification reshapes the otolith-body allometry of growth in juvenile sea bream. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 463, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2014.11.007>
- Roy, R.N., Roy, L.N., Vogel, K.M., Moore, C.P., Pearson, T., Good, C.E., Millero, F.J., Campbell, D.M., 1993. Determination of the ionization constants of carbonic acid in seawater. *Mar. Chem.* 44, 249 – 268.
- Silva, A.C. da, Araújo, M., Bourles, B., 2005. Variação Sazonal da Estrutura de Massas de Água na Plataforma Continental do Amazonas e Área Oceânica Adjacente 23, 145–157.
- Silva, L. C. C. 2006. Estudo das Massas D'água e da Circulação Geostrófica na Região Sudeste da Bacia do Brasil. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Oceânica). COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, p. 115.
- Silveira, I.C.A. da, 2007. O sistema Corrente do Brasil na Bacia de Campos, RJ. Tese (Livre Docente). Inst. Ocean. Univ. São Paulo. São Paulo 160.
- Silveira, I.C.A. Da, Schmidt, A.C.K., Campos, E.J.D., Godoi, S.S. De, Ikeda, Y., 2000. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. *Brazilian J. Oceanogr.* 48, 171–183. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592000000200008>
- Smith, H.E.K., Tyrrell, T., Charalampopoulou, A., Dumousseaud, C., Legge, O.J., Birchenough, S., Pettit, L.R., Garley, R., Hartman, S.E., Hartman, M.C., Sagoo, N., Daniels, C.J., Achterberg, E.P., Hydes, D.J., 2012. Predominance of heavily calcified coccolithophores at low CaCO_3 saturation during winter in the Bay of Biscay. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109, 8845–8849. <https://doi.org/10.1073/pnas.1117508109>
- Stramma, L., England, M., 1999. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 104, 863–883.

- Stramma, L., Schott, F., 1999. The mean flow field of the tropical Atlantic Ocean. *Deep. Res.* 46, 279–303. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00109-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00109-X)
- Sverdrup, H.U., Johnson, M.W., Fleming, R.H., 1942. *The oceans, their physics, chemistry and general biology*. Modern Asia Editions. 1087p.
- Takahashi, T., 2004. The fate of industrial carbon dioxide. *Science* (80-.). 305, 352–353. <https://doi.org/10.1126/science.1100602>
- Taylor, A.R., Brownlee, C., Wheeler, G.L., 2012. Proton channels in algae: Reasons to be excited. *Trends Plant Sci.* 17, 675–684. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2012.06.009>
- Tomczak, M. & Godfrey, J. S. 1994. *Regional Oceanography: An Introduction*, 422 pp., Elsevier, New York.
- Van Den Berg, C.M.G., Rogers, H., 1987. Determination of alkalinities of estuarine waters by a two-point potentiometric titration. *Mar. Chem.* 20, 219–226. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90073-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90073-9)
- Yao, W., Millero, F.J. 1995. The chemistry of the anoxic waters in the Framvaren Fjord, Norway. *Aquat. Geochem.* 1:53-88.

3.2. Artigo 2: Variação sazonal do sistema carbonato em cinco massas de água no Atlântico Sul- Brasil

Frontiers in Marine Science (a ser submetido)

Variação sazonal do sistema carbonato em cinco massas de água no Oceano Atlântico Sul- Brasil

Nicole S. Caliman Monteiro^a, Carlos A. Ramos e Silva^{a,b,c*}, Luciana Miranda Cavalcante^d, Waldemar Tavares Junior^d, Maria E. Rocha Carneiro^d, Flavo E. Soares de Souza^e, Carlos A. Borges Garcia^f, Raimundo Damasceno^c

^aPrograma de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói/RJ, Caixa postal: 106051, CEP 24230-971, Brasil.

^bDepartamento de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói/RJ, CEP 59075-970, Brasil.

^cNúcleo de Estudos em Biomassa e Gerenciamento de Água (NAB), Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói/RJ, CEP 24210-330, Brasil.

^dCentro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21941-598, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

^eEscola Agrícola de Jundiaí, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba/RN, CEP 59280-000, Brazil.

^fPrograma de Pós-Graduação em Recursos Hídricos (PRORH), Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão/SE, CEP 49.100-000, Brasil.

*Autor para correspondência

E-mail: caugusto_99@yahoo.com

Contato: +55 21 99591040

Resumo

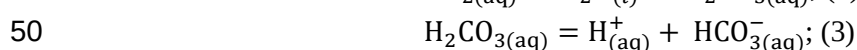
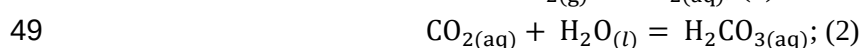
Alterações no sistema carbonato da água do mar, promovidas pela dissolução do dióxido de carbono, reduzem o pH da água, podendo acarretar a ocorrência de processos como a “acidificação dos oceanos”. O presente estudo visa realizar um inventário do sistema carbonato e entender a variação temporal que ocorre nas massas de água da Bacia de Sergipe-Alagoas (NE/Brasil). Comparações realizadas entre as massas estudadas, permitiu perceber que, com o aumento da profundidade, as massas de água tendem a se tornar mais uniformes. Desde modo, sugere-se o estudo do sistema carbonato como instrumento a implantação de um programa de monitoramento da água, usando o sistema carbonato, em regiões onde há exploração de petróleo.

Palavras-chave: acidificação dos oceanos, massas de água, sistema carbonato, carbono inorgânico dissolvido.

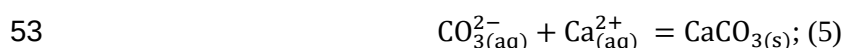
38 1. Introdução

39 As diversas atividades antrópicas e/ou naturais capazes de aumentar as
40 concentrações de dióxido de carbono (CO_2) no sistema marinho (Cai *et al.*, 2011; Chen
41 *et al.*, 2019) podem levar ao aumento das concentrações de prótons. Essa redução no
42 pH acarreta alteração no sistema carbonato oceânico, como uma redução nas
43 concentrações de íons carbonato ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{HCO}_3^-$), processo
44 conhecido como acidificação dos oceanos (Ridgwell & Zeebe, 2005; Feely *et al.*,
45 2008; McLaughlin *et al.*, 2015; Feely *et al.*, 2016; Zweng *et al.*, 2018).

46 De acordo com Dickson *et al.* (2007), Zeebe & Wolf-Gladrow (2001) e Millero
47 (2007), o sistema carbonato é representado pelo equilíbrio termodinâmico abaixo:



52 O íon carbonato pode reagir com o íon cálcio, formando o carbonato de cálcio:



54 A construção de uma rede de monitoramento da acidificação dos oceanos requer
55 o monitoramento dos principais parâmetros químicos (*i.e.*, pH e AT) que permitam a
56 determinação do estado de saturação da aragonita (Ω) e a descrição completa do
57 sistema carbonato com incerteza máxima de $\pm 0,2$ (McLaughlin, 2015).

58 O estudo do sistema carbonato pode contribuir com a distinção entre as
59 diferentes massas de água (Perez & Fraga, 1987). Desta forma, esse estudo tem como
60 objetivo entender a variação temporal nas massas de água presentes na região da Bacia
61 de Sergipe-Alagoas (NE/Brasil), fundamentado nos parâmetros que compõem a
62 especiação do sistema carbonato, a partir de duas variáveis mensuráveis, o pH e a
63 alcalinidade total (AT). Além disso, gerar um banco de dados para o monitoramento
64 nas áreas oceânicas do Brasil sob influência da exploração de petróleo. Fraser & Ellis
65 (2009) apontam que essas atividades antrópicas podem impactar os ambientes
66 bentônico e pelágico, uma vez que pode influenciar a qualidade da água e do sedimento
67 (Fraser & Ellis, 2009).

68 2. Materiais e Métodos

69 O estudo foi desenvolvido na Bacia sedimentar marinha de Sergipe - Alagoas
70 (Bacia de SE-AL), situada no nordeste do Brasil. Em sua margem continental, está
71 limitada ao norte pelas coordenadas $8^\circ 43' 50.96''\text{S}$ e $35^\circ 5' 23.74''\text{O}$ e ao sul pelas

coordenadas 11°26'31.70"S e 37°19'43.48"O. Na margem oceânica está limitada ao norte pela posição 10°10'1.84"S e 32° 0'33.26"O, e ao sul pela coordenada 13°34'36.99"S e 34°36'31.59"O, coincidindo com o limite da Zona Econômica Exclusiva (ZEE).

As coletas ocorreram entre os dias 10 e 21 de maio de 2014 (período chuvoso) e 13 e 26 de novembro de 2014 (período seco), com registros de 127 mm de chuva em maio e 44,3 mm em novembro (INMET, 2014a,b). Todo o esforço amostral foi realizado por meio de cruzeiros oceanográficos a bordo do Navio Oceanográfico R/V Seward Johnson.

Foram estabelecidas 34 estações, cobrindo o estado de Sergipe e o sul do estado de Alagoas, distribuídas em quatro transectos transversais à linha de costa, determinadas pelas isóbatas 5 m, 20 m, 250 m, 700 m, 1250 m e 1650 m (Figura 1). Informações das estações a respeito do posicionamento geográfico, distância da costa, profundidade local e de coleta, encontram-se no Apêndice A.

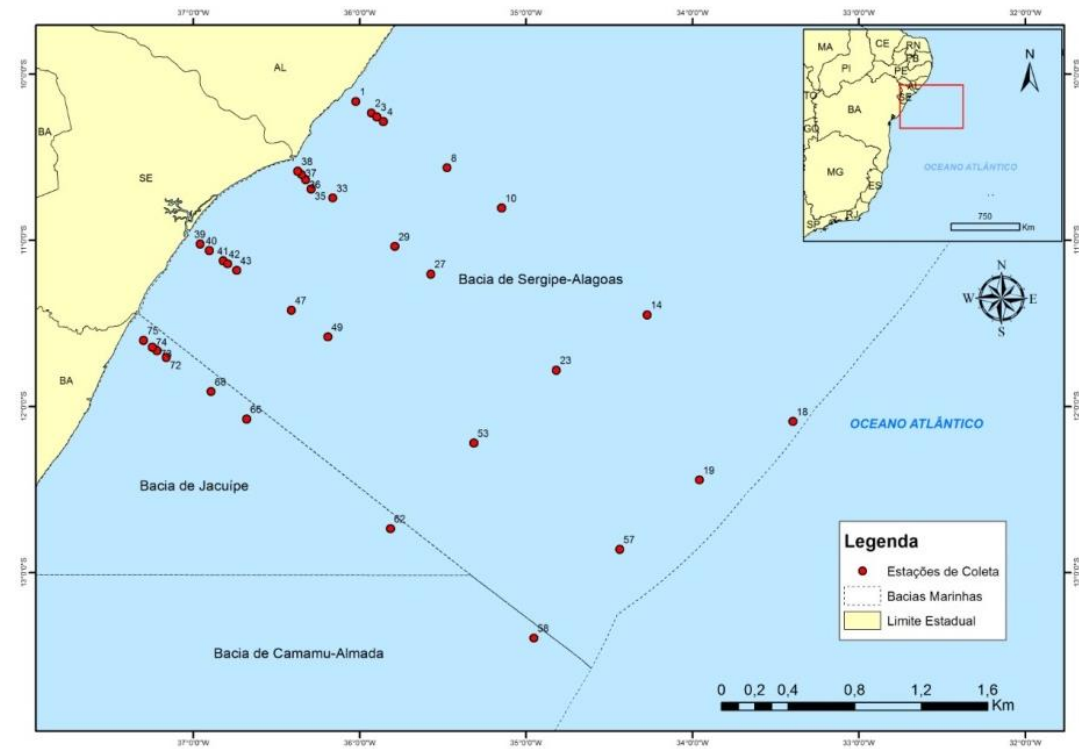


Figura 1. Posicionamento das estações de coleta na Baía de SE - AL, para o estudo das massas de água e do sistema carbonato, nos períodos chuvoso e seco.

Para as coletas de amostras de água foi utilizada uma rosette, com CTD acoplado, com capacidade para 24 garrafas oceanográficas. As garrafas utilizadas foram do tipo Niskin e Go Flo, marca General Oceanics.

A salinidade absoluta, em g/kg, foi obtida a partir da condutividade elétrica medida pelo CTD acoplado e da Equação Termodinâmica da Água do Mar – TEOS 2010 (McDougall & Barker, 2011). A salinidade absoluta foi usada para obter a especiação e a concentração do sistema carbonato a partir do Programa de Análises Químicas Marinhas (AQM) (Ramos e Silva *et al.*, 2017a).

A alcalinidade total (AT) foi determinada imediatamente após a coleta da água em frascos tipo DBO de 300 mL de (Kimble) (DOE, 1994). A determinação foi seguida pelo cálculo por meio de um sistema de titulação em célula termoeletrificada aberta, de acordo com as recomendações de Van den Berg & Rogers (1987). A precisão e a exatidão da AT foram calculadas a partir do padrão de referência Dickson (Lote #104) para água do mar, adaptado para o programa AQM que também foi utilizado para facilitar os cálculos (Ramos e Silva *et al.*, 2017a). Foram tituladas 5 réplicas do padrão e obtido o percentual de recuperação de 95% do valor esperado.

O pH foi determinado *in situ* a partir da água coletada de acordo com a metodologia mencionada por Ramos e Silva *et al.* (2002). A solução interna do eletrodo de pH combinado foi preenchida com NaCl 0,7 mol/kg para reduzir o potencial de junção líquida. A força eletromotriz (fem) do eletrodo foi relacionada à concentração molal do próton $[H^+]$ por

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln[H^+] \text{ (equação 1)}$$

onde E^o é o potencial padrão do eletrodo. O valor de E^o foi determinado pela titulação de uma solução HCl 0,179 mol/L produzida em uma solução de NaCl (Ramos e Silva *et al.*, 2002). Todos os valores de pH foram medidos à 25 ° C para evitar um efeito da temperatura na determinação do pH (Perez & Fraga, 1987). Posteriormente, os valores de pH foram corrigidos para temperatura ambiente no momento da amostragem pelo programa AQM (Ramos e Silva *et al.*, 2017a,b,c).

As análises dos íons cálcio e boro total foram realizadas por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido por microondas (MPAES, Agilent modelo 4100), preparadas a partir de padrões monoelementares de cada elemento (1000 mg/L, VHGR[®]) e diluídas em torno de 500 mg/L de NaCl.

A análise da distribuição normal dos dados (Shapiro-Wilk) e os testes de variância não-paramétrico de Mann-Whitney e Kruskal-Wallis, devido a constatação da não normalidade dos dados, foram aplicados para verificar diferenças

121 estatisticamente significativas ($p < 0,05$) relacionadas às distintas condições sazonais
122 (chuvosa e seca), para cada massa de água.

123 **3. Resultados e discussão**

124 *3.1 Identificação das massas de água por meio do diagrama T-S*

125 Os dados de temperatura e salinidade pelo CTD, permitiu o desenvolvimento de
126 um diagrama T-S, a fim de identificar as massas de água presentes na Bacia de SE-
127 AL: Água de Mistura (AM), Água Tropical (AT), Água Central do Atlântico Sul
128 (ACAS), Água Intermediária Antártica (AIA) e Água Profunda do Atlântico Norte –
129 Superior (APAN-S) (Figura 2).

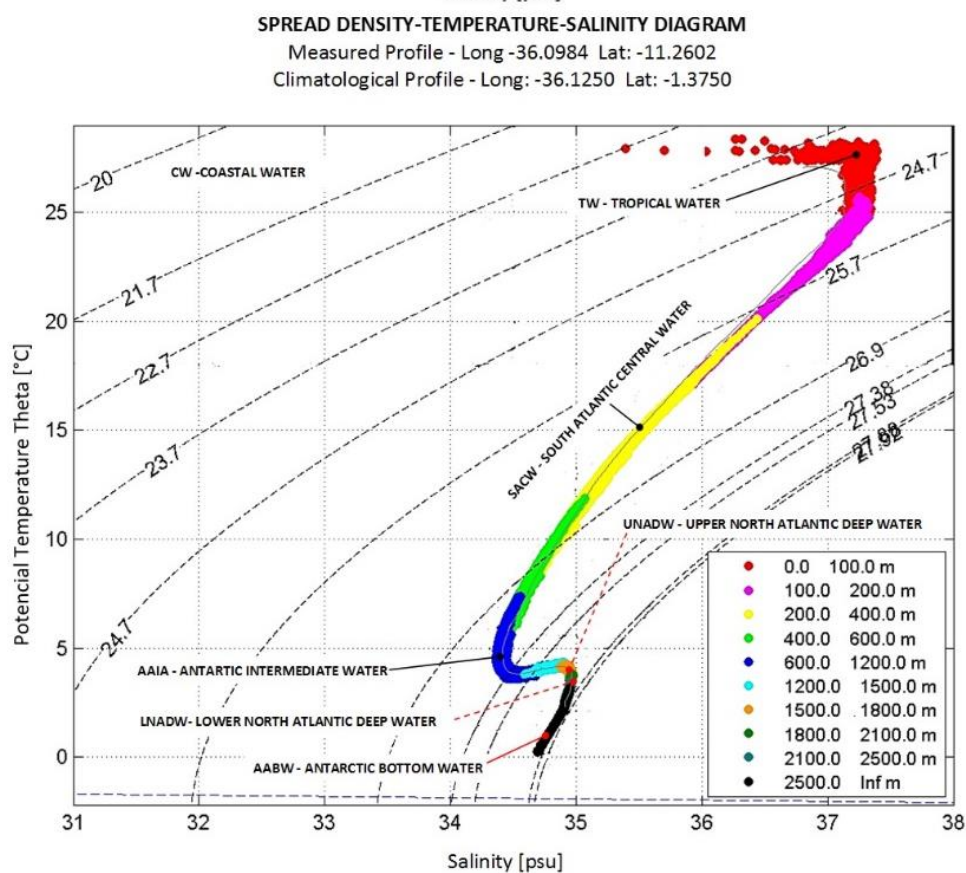
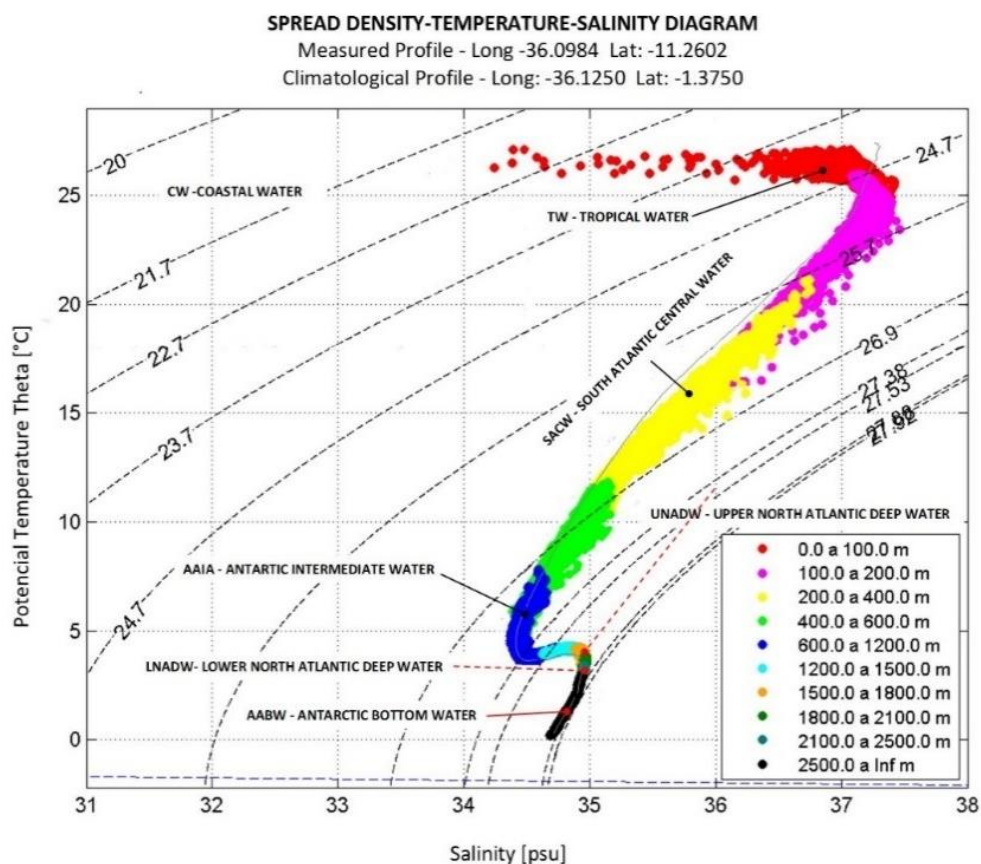


Figura 2. Diagramas T-S, ilustrativos das massas de água presentes na Bacia de SE-AL, referentes aos períodos chuvoso (acima) e seco (abaixo), respectivamente.

A massa de água ACS não foi abordada no presente estudo por possuir características intermediárias entre as massas AIA e APAN, necessitando de informações complementares como a concentração de oxigênio e nutrientes para sua identificação (Silveira, 2007).

Além disso, as estações 36, no período chuvoso e 38, no período seco, apresentaram características distintas para a massa de água AT, com valores de salinidade mais baixos (35,56 g/kg - chuvoso e 35,62 g/kg - seco) do que os apresentados pela literatura > 36 g/kg (Emilsson, 1961; Silveira, 2007 e Silva *et al.*, 2005). Por este motivo, esta massa foi identificada como água de mistura (AM).

Os parâmetros temperatura e salinidade apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) para a massa de água mais superficial, em ambos os períodos. No entanto, os valores encontrados apresentaram pequenas variações para os períodos chuvoso e seco ($\leq 6,05\%$ para a temperatura e $< 1\%$ para a salinidade) (Tabela 1) e são condizentes com a literatura (salinidade > 36 g/kg e temperatura > 20° C, Silveira, 2007).

As massas de água mais profundas (ACAS, AIA, AIA-APAN-S, APAN-S) não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre as estações seca e chuvosa para a temperatura, enquanto a salinidade apresentou diferenças significativa nas massas ACAS e AIA. Contudo, as variações entre os períodos foi pequena (máxima de 0,52%), além de estar de também estar de acordo com outras bibliografias (Silveira, 2007; Silva *et al.*, 2005; Sverdrup *et al.*, 1942).

3.2 Inventário do Sistema Carbonato na Bacia de Sergipe-Alagoas

A Tabela 1 apresenta os parâmetros do sistema carbonato para cada uma das massas de água encontradas na Bacia de SE-AL.

Tabela 1. Resumo dos parâmetros do sistema carbonato encontrados nas massas de água da Bacia de SE-AL, em valores médios e desvio padrão ($\pm DP$), referentes aos períodos chuvoso e seco, respectivamente e a variação (Δ), em porcentagem (%), entre os períodos. Onde, *n corresponde o n amostral nos períodos chuvoso/seco, respectivamente.

Parâmetros	AM	AT	ACAS	AIA	AIA/ APAN-S	APAN-S
Temp. (°C)	27,91	27,80 $\pm$ 0,25	14,47 $\pm$ 0,73	4,67 $\pm$ 0,39	4,21 $\pm$ 0,14	3,89 $\pm$ 0,17
	26,32	26,51 $\pm$ 0,44	14,96 $\pm$ 1,16	4,77 $\pm$ 0,54	4,12 $\pm$ 0,14	3,83 $\pm$ 0,23
Δ (%)	6,05	4,87	3,31	2,10	2,06	1,61

Tabela 1. Resumo dos parâmetros do sistema carbonato encontrados nas massas de água da Bacia de SE-AL, em valores médios e desvio padrão ($\pm$ DP), referentes aos períodos chuvoso e seco, respectivamente e a variação (Δ), em porcentagem (%), entre os períodos. Onde, *n corresponde o n amostral nos períodos chuvoso/seco, respectivamente.

Parâmetros	AM	AT	ACAS	AIA	AIA/ APAN-S	APAN-S
Sal. Absoluta (g/kg)	35,56	37,33 $\pm$ 0,20	35,60 $\pm$ 0,11	34,58 $\pm$ 0,08	34,97 $\pm$ 0,09	35,13 $\pm$ 0,01
	35,62	37,06 $\pm$ 0,26	35,79 $\pm$ 0,21	34,57 $\pm$ 0,02	34,87 $\pm$ 0,13	35,12 $\pm$ 0,03
	0,18	0,72	0,52	0,01	0,30	0,03
pH (mol/kg)	8,00	8,02 $\pm$ 0,02	7,95 $\pm$ 0,04	7,88 $\pm$ 0,06	7,83 $\pm$ 0,04	7,84 $\pm$ 0,03
	8,03	8,02 $\pm$ 0,02	7,92 $\pm$ 0,04	7,83 $\pm$ 0,01	7,80 $\pm$ 0,02	7,81 $\pm$ 0,01
	0,33	0,05	0,38	0,63	0,45	0,30
ATN (μmol/kg)	2264	2212 $\pm$ 43	2248 $\pm$ 12	2292 $\pm$ 9	2274 $\pm$ 11	2273 $\pm$ 19
	2325	2258 $\pm$ 17	2284 $\pm$ 14	2334 $\pm$ 7	2325 $\pm$ 11	2309 $\pm$ 8
	2,61	2,01	1,58	1,78	2,17	1,56
Ω_{Calc}	5,51	5,81 $\pm$ 0,27	3,31 $\pm$ 0,26	1,95 $\pm$ 0,28	1,72 $\pm$ 0,16	1,72 $\pm$ 0,13
	5,64	5,34 $\pm$ 0,25	3,05 $\pm$ 0,33	1,72 $\pm$ 0,09	1,58 $\pm$ 0,06	1,60 $\pm$ 0,05
	2,39	8,84	8,23	13,77	9,42	7,65
Ω_{Arag}	3,67	3,87 $\pm$ 0,18	2,12 $\pm$ 0,17	1,23 $\pm$ 0,18	1,09 $\pm$ 0,1	1,09 $\pm$ 0,08
	3,74	3,54 $\pm$ 0,17	1,96 $\pm$ 0,21	1,08 $\pm$ 0,05	0,99 $\pm$ 0,04	1,01 $\pm$ 0,03
	1,90	9,33	8,07	13,75	9,45	7,66
CO_3^{2-} (μmol/kg)	235	241 $\pm$ 11	138 $\pm$ 11	81 $\pm$ 12	72 $\pm$ 6	72 $\pm$ 5
	242	235 $\pm$ 10	135 $\pm$ 14	74 $\pm$ 3	68 $\pm$ 3	70 $\pm$ 1
	2,87	2,41	1,82	9,21	6,20	3,83
HCO_3^- (μmol/kg)	1670	1594 $\pm$ 45	1864 $\pm$ 28	2037 $\pm$ 27	2040 $\pm$ 21	2038 $\pm$ 19
	1717	1660 $\pm$ 24	1909 $\pm$ 35	2096 $\pm$ 11	2102 $\pm$ 13	2082 $\pm$ 6
	2,74	3,94	2,40	2,83	2,95	2,11
DIC (μmol/kg)	1915	1845 $\pm$ 43	2020 $\pm$ 20	2149 $\pm$ 20	2146 $\pm$ 19	2144 $\pm$ 19
	1969	1905 $\pm$ 19	2065 $\pm$ 25	2206 $\pm$ 10	2208 $\pm$ 13	2188 $\pm$ 7
	2,74	3,18	2,17	2,58	2,80	2,00
CO_2 (μmol/kg)	11	10 $\pm$ 1	18 $\pm$ 2	31 $\pm$ 5	34 $\pm$ 3	34 $\pm$ 3
	11	11 $\pm$ 1	20 $\pm$ 3	35 $\pm$ 2	38 $\pm$ 2	37 $\pm$ 1
	0,01	7,48	7,97	12,11	10,45	7,19
*n = 1/1 *n = 63/63 *n = 24/24 *n = 22/21 *n = 18/18 *n = 15/16						

No geral, a temperatura e a salinidade estiveram de acordo com os valores encontrados na literatura, nas massas de água encontradas na Bacia de SE-AL (Silveira, 2007; Silva *et al.*, 2005; Silveira *et al.*, 2000; Stramma & Schott, 1999; Stramma & England, 1999; Emilsson, 1961 e Sverdrup *et al.*, 1942).

Com a relação à massa de água superficial (AT), o presente estudo encontrou temperaturas variando de 27,37 e 28,36 °C, com média de 27,80 °C para o período

160 chuvoso e entre 25,18 a 27,07 °C, com média 26,51 °C para o período seco. Estudos
161 realizados no Campo de Piranema encontrou temperatura variando entre 26,5 a
162 28,3 °C, no período chuvoso e entre 23,8 e 27,0 °C, no período seco (Petrobras/BMA,
163 2005).

164 Com relação à salinidade, a Água Tropical apresentou valores entre 36,44 e
165 37,55 g/kg, com média 37,33 g/kg no período chuvoso e entre 35,75 e 37,35 g/kg, com
166 média 37,06 g/kg, no período seco. Já no estudo realizado por Petrobras/BMA (2005),
167 a salinidade variou de 31,65 a 38,38 g/kg no período chuvoso e de 33,76 a 37,58 g/kg,
168 no período seco.

169 Nas massas de água mais profundas, é possível perceber uma redução contínua da
170 temperatura ao longo da coluna d'água. Com relação a salinidade, esta redução ocorreu
171 até a massa de água AIA, aumentando a partir da massa AIA/APAN.

172 Com relação ao pH, a distribuição na água do mar superficial, apresentou valor
173 médio de $8,2 \pm 0,2$; tanto para a estação chuvosa, quanto para a seca. O mesmo ocorreu,
174 em ambas as estações, para a média encontrada ($8,2 \pm 0,1$) por Petrobras/BMA (2005).
175 Moreira *et al.* (2019) encontrou valores médios entre 8,20 e 8,14, para os períodos chuvoso
176 e seco, respectivamente. De acordo com Niencheski *et al.* (1999), o pH marinho oscila
177 em torno de 8,2. Desta forma, é possível inferir que a água superficial na Bacia de
178 SE- AL, apresentou-se bastante homogênea e em concordância com a literatura. Para as
179 demais massas de água, o pH apresentou redução nos valores médios até a AIA/APAN-S,
180 com menor valor médio na estação seca (7,80). González-Dávila *et al.* (2011), também
181 encontrou os baixos valores de pH para esta massa, variando entre 7,65 e 7,68. Para a
182 massa de água APAN, o mesmo autor encontrou um leve aumento, com $\text{pH} > 7,69$,
183 assim como é possível perceber neste estudo.

184 Os valores médios encontrados na superfície do oceano para o parâmetro
185 alcalinidade total foram 2212 e 2258 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ para as estações chuvosa e seca,
186 respectivamente. De acordo com Fine *et al.* (2016), a média global da AT é de
187 2298,9 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$. Ao longo da coluna d'água este parâmetro aumentou até a massa de
188 água AIA, reduzindo a partir da massa AIA/APAN-S. Para a massa de água APAN-S,
189 González-Dávila *et al.* (2011) encontraram valores de ATN em torno de
190 2355 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, enquanto o presente estudo encontrou valores médios de 2273 e
191 2309 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ para a mesma massa.

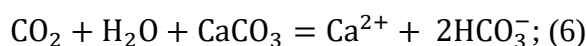
192 Na estação chuvosa, o carbono inorgânico dissolvido apresentou aumento nos
193 valores médios até a AIA (2149 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$), com leve redução a partir da massa

AIA/APAN-S. Na estação seca, os valores aumentaram continuamente até a massa de água AIA/APAN-S, reduzindo na APAN-S (2188 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$). González-Dávila *et al.* (2011) apresentaram valores de DIC para a massa de água AIA variando entre 2170 e 2185 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ e, para a massa APAN entre 2215 e 2225 $\mu\text{mol kg}^{-1}$).

Os valores de estado de saturação da calcita e aragonita encontrados neste estudo apresentaram redução contínua até a massa AIA/APAN-S, com leve aumento na APAN-S. Os estudos realizados por González-Dávila *et al.* (2011), apresentaram valores de estado de saturação da calcita ($\Omega_{\text{Calc}} = 2$) e aragonita ($\Omega_{\text{Arag}} = 1,2$) entre 500 e 600 m de profundidade. Próximo a esta profundidade (AIA), o presente estudo encontrou valores ligeiramente mais baixos, com valores médios de $\Omega_{\text{Calc}} = 1,95$ (chuvoso)/ $\Omega_{\text{Calc}} = 1,72$ (seco) e valores médios de $\Omega_{\text{Arag}} = 1,23$ (chuvoso)/ $\Omega_{\text{Arag}} = 1,08$ (seco).

3.2.1 Alcalinidade Total Normalizada (ATN), DIC e pH

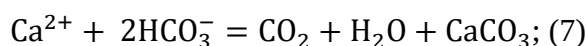
Em ambos os períodos, os valores encontrados para ATN aumentaram nas massas de água mais profundas (Tabela 1). Este comportamento pode ser explicado pela dissolução do carbonato de cálcio (CaCO_3), com liberação do íon HCO_3^- . Este processo ocorre ao longo da coluna d'água e é facilitado pelo aumento da pressão e diminuição dos valores de pH, em uma proporção de dois mols de ATN por mol de CaCO_3 (Millero, 2007), conforme a equação abaixo:



Além do aumento da ATN e do HCO_3^- , o aumento nas concentrações do DIC nas regiões mais profundas da coluna d'água também corrobora para este entendimento. O íon HCO_3^- é o principal componente do DIC e da AT, representando cerca de 87% e 77%, respectivamente (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001).

O DIC e a ATN também podem ter seus valores aumentados pela decomposição da matéria orgânica e da atividade respiratória e, este aumento está associado a redução da capacidade tampão da água do mar, possuindo como consequência a queda nos valores de pH em águas enriquecidas com CO_2 (Cai *et al.*, 2011; Krumins *et al.*, 2013).

Enquanto a dissolução contribui para o aumento, a precipitação do carbonato de cálcio contribui com a redução da ATN em 2 mol e do DIC em 1 mol (reação 7) (Albright *et al.*, 2013). Como foi possível observar na Tabela 1, os menores valores de ATN, DIC e HCO_3^- foram encontrados nas massas superficiais (AM e AT).



227 3.2.2 pH, CO_3^{2-} , Ω_{Calc} e Ω_{Arag}

228 Nas massas de água superficiais, em ambos os períodos (chuvoso e seco), o pH
229 apresentou valores acima de 8,00. Nesta mesma camada superficial foram encontrados
230 também os valores mais elevados para o Ω_{Calc} , variando de 5,34 a 5,81, para o Ω_{Arag} ,
231 com valores entre 3,54 e 3,87 e para a concentração do CO_3^{2-} (235 – 242 $\mu\text{mol/kg}$),
232 conforme é possível observar na Tabela 1.

233 No entanto, a Tabela 2 demonstra as variações dos parâmetros pH, Ω , CO_3^{2-} e
234 CO_2 , em porcentagem, ao longo da coluna d'água. Nesta tabela estão representadas
235 comparações, nos períodos chuvoso e seco, entre as massas de água mais superficiais
236 AM e AT, com a massa de água ACAS; entre a ACAS e a AIA, entre a AIA e a
237 AIA/APAN-S e entre as massas AIA-APAN-S e APAN-S.

Tabela 2. Comparação da variação (Δ), em porcentagem (%), entre as diferentes massas de água para pH, Ω , CO_3^{2-} e CO_2 , referentes aos períodos chuvoso e seco, respectivamente.

Parâmetros	AM/ACAS	AT/ACAS	ACAS/AIA	AIA/ AIA-APAN	AIA-APAN-S/ APAN-S
pH ($\mu\text{mol/kg}$)	0,6	0,8	1,0	0,6	0,1
	1,3	1,2	1,2	0,4	0,2
Ω_{Calc}	67	76	69	13	0,1
	85	75	78	9	1,5
Ω_{Arag}	73	83	72	13	0,1
	90	80	81	9	1,5
CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/kg}$)	70	75	69	13	0,2
	78	74	82	10	2,5
CO_2 ($\mu\text{mol/kg}$)	41	46	40	10	1,2
	45	46	43	9	4,9

238 O Ω_{Arag} apresentou a maior variação (90%) entre a massa superficial e a ACAS.
239 Ao traçar uma comparação entre a massa de água ACAS e a AIA, a concentração do
240 íon CO_3^{2-} apresentou variação máxima de 82%. Menores variações, entre 0,4 e 13%,
241 são percebidas ao confrontar as massas de água AIA e a AIA/APAN-S e, diferenças
242 ainda mais baixas, entre 0,1 e 4,9% ocorrem ao contrastar as massas AIA/APAN-S e
243 APAN-S (Tabela 2).

244 Neste caso, é possível perceber que as massas mais superficiais apresentam as
245 maiores variações, enquanto em regiões mais profundas, as massas de água tendem a
246 se tornar mais uniformes.

247 A grande variação para o Ω do carbonato de cálcio e da concentração do íon
248 CO_3^{2-} observados nas massas superficiais, podem ser explicados pela variação elevada,
249 da concentração do CO_2 (> 40%) (Tabela 2).

É possível notar que, apesar das elevadas variações entre as massas de água para os parâmetros Ω , CO_3^{2-} e CO_2 , o pH apresentou uma variação máxima de 1,3%, entre a massa superficial AM e a ACAS. Isto pode ser explicado pela capacidade do íon carbonato em reagir tanto com os ácidos, como com as bases presentes no oceano, tamponando assim, as variações de pH (Hemming & Hönisch, 2007).

Os valores médios encontrados para a concentração do CO_2 variaram entre 10 $\mu\text{mol/kg}$ (AT) e 38 $\mu\text{mol/kg}$ (AIA-APAN-S), enquanto que o maior valor médio do pH foi encontrado na massa superficial AM (8,03) e o menor, na massa AIA/APAN-S (7,80 mol/kg) (Tabela 1).

O aumento da dissolução do CO_2 promove uma redução no pH da água do mar (Sunday *et al.*, 2017), o qual é responsável por controlar Ω do carbonato de cálcio e influencia a concentração do íon CO_3^{2-} (Ramos e Silva *et al.*, 2017a).

A elevada redução nos valores do Ω_{Arag} , comparando-se as massas superficiais AM (3,67 e 3,74) ou AT (3,87 e 3,54), com as massas ACAS (2,12 e 1,96) e AIA (1,23 e 1,08), nos períodos chuvoso e seco, respectivamente, contribui para o entendimento de que processos como a acidificação e a dissolução do CaCO_3 estão ocorrendo ao longo da coluna d'água.

Previsões realizadas por Hartin *et al.* (2016) indicam que o estado de saturação da aragonita na superfície do oceano deve sofrer uma redução para 2,2 até o ano 2100, reduzindo até 1,4 em 2300.

4. Considerações Finais

O estudo do sistema carbonato, a partir de duas variáveis mensuráveis (*i.e.*, pH e AT), pode contribuir para a distinção entre as diferentes massas de água, devido ao comportamento característico das variáveis com o aumento da profundidade. Além disso, é possível compreender que as massas de água tendem a ser mais uniformes ao longo da coluna d'água.

A maneira como as variáveis do sistema carbonato se apresentam está relacionada aos processos biogeoquímicos, que ocorrem ao longo da coluna d'água devido à dissolução do dióxido de carbono na água dos oceanos. Dentre os processos, é possível citar a degradação da matéria orgânica, a respiração, a precipitação e a dissolução do carbonato de cálcio, a acidificação dos oceanos, dentre outros.

Informações a respeito do sistema carbonato também podem contribuir para a implantação de um programa de monitoramento da qualidade de água em áreas de exploração de petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PETROBRAS/CENPES, idealizadora do Projeto MARSEAL, o qual este faz parte, pelo apoio logístico e de recursos para as campanhas, que possibilitaram a coleta e análise das amostras.

Referências Bibliográficas

- Albright, R., Langdon, C., Anthony, K.R.N., 2013. Dynamics of seawater carbonate chemistry, production, and calcification of a coral reef flat, central Great Barrier Reef. *Biogeosciences* 10, 6747–6758. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6747-2013>
- Cai, W.J., Hu, X., Huang, W.J., Murrell, M.C., Lehrter, J.C., Lohrenz, S.E., Chou, W.C., Zhai, W., Hollibaugh, J.T., Wang, Y., Zhao, P., Guo, X., Gundersen, K., Dai, M., Gong, G.C., 2011. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. *Nat. Geosci.* 4, 766–770. <https://doi.org/10.1038/ngeo1297>
- Chen, Z., Li, Y., Liu, Z., Zheng, G., Xu, W., Yan, W., Yi, L., 2019. CH₄ and CO₂ Emissions From Mud Volcanoes on the Southern Margin of the Junggar Basin, NW China: Origin, Output, and Relation to Regional Tectonics. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 1–15. <https://doi.org/10.1029/2018JB016822>
- Dickson, A.G.; Sabine, C.L.; Christian, J.R., 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements. PICES Spec. Publ. 3 191.
- DOE., 1994. In: Dickson, A.G., Goyet, C. (Eds.), *Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water* Version 2. ORNL/CDIAC-74.
- Emílsson, I., 1961. The shelf and coastal waters off southern Brazil. *Bol. do Inst. Ocean.* 11, 101–112. <https://doi.org/10.1590/S0373-55241961000100004>
- Feely, R.A., Alin, S.R., Carter, B., Bednaršek, N., Hales, B., Chan, F., Hill, T.M., Gaylord, B., Sanford, E., Byrne, R.H., Sabine, C.L., Greeley, D., Juranek, L., 2016. Chemical and biological impacts of ocean acidification along the west coast of North America. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 183, 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.08.043>
- Feely, R.A., Sabine, C.L., Hernandez-Ayon, J.M., Ianson, D., Hales, B., 2008. Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf. *Science* (80). 320, 1490–1492. <https://doi.org/10.1126/science.1155676>

315 Fine, R. A., Willey, D. A., Millero, F. J., 2017. Global variability and changes in ocean
 316 total alkalinity from Aquarius satellite data, *Geophys. Res. Lett.*, 44, 261–267,
 317 doi:10.1002/2016GL071712

318 Fraser, G.S. & Ellis, J., 2009. The Canada-Newfoundland Atlantic Accord
 319 Implementation Act: Transparency of the environmental management of the
 320 offshore oil and gas industry. *Marine Policy*, 33: pp. 312-316.

321 González-Dávila, M., Santana-Casiano, J.M., Fine, R.A., Happell, J., Delille, B.,
 322 Speich, S., 2011. Carbonate system in the water masses of the Southeast Atlantic
 323 sector of the Southern Ocean during February and March 2008. *Biogeosciences*
 324 8, 1401–1413. <https://doi.org/10.5194/bg-8-1401-2011>

325 Hartin, C.A., Bond-Lamberty, B., Patel, P., Mundra, A., 2016. Ocean acidification
 326 over the next three centuries using a simple global climate carbon-cycle model:
 327 Projections and sensitivities. *Biogeosciences* 13, 4329–4342.
 328 <https://doi.org/10.5194/bg-13-4329-2016>

329 Hemming, N.G., Hönlisch, B., 2007. Boron Isotopes in Marine Carbonate Sediments
 330 and the pH of the Ocean. *Dev. Mar. Geol.* 1, 717–734.
 331 [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01022-6](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01022-6)

332 INMET. Boletim Agroclimatológico Mensal - Maio 2014. v. 48, n. 05, p. 42, 2014a.

333 INMET. Boletim Agroclimatológico Mensal - Novembro 2014. v. 48, n. 11, p. 41,
 334 2014b.

335 Krumins, V., Gehlen, M., Arndt, S., Van Cappellen, P., Regnier, P., 2013. Dissolved
 336 inorganic carbon and alkalinity fluxes from coastal marine sediments: model
 337 estimates for different shelf environments and sensitivity to global change.
 338 *Biogeosciences* 10, 371–398. <https://doi.org/10.5194/bg-10-371-2013>

339 McDougall, T.J., Barker, P.M., 2011. Getting started with TEO-10 and the Gibbs
 340 Seawater (GSW) Oceanographic Toolbox 28.

341 McLaughlin, K., Weisberg, S., Dickson, A., Hofmann, G., Newton, J., Aseltine-
 342 Neilson, D., Barton, A., Cudd, S., Feely, R., Jefferds, I., Jewett, E., King, T.,
 343 Langdon, C., McAfee, S., Pleschner-Steele, D., Steele, B., 2015. Core principles
 344 of the California Current Acidification Network: linking chemistry, physics, and
 345 ecological effects. *Oceanography* 28, 160–169.
 346 <https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.39>

347 Millero, F., 2007. The marine inorganic carbon cycle. *Chem. Rev.* 107, 308–341.
 348 <https://doi.org/10.1021/cr0503557>

349 Moreira, D. L.; Carneiro, M.E.R.; Silva, A.P.; Schwamborn, R. (orgs), 2019. Ambiente
 350 Pelágico da Bacia de Sergipe - Alagoas. *In.*: Caracterização Ambiental da Bacia

351 de Sergipe e sul de Alagoas (Org. Maria Eulália Rocha Carneiro). Coleção Projeto
352 Marseal, Livro 3, 579p.

353 Niencheski, L.F.; Baungarten, M.G.Z.; Roso, R.H.; Bastos, L.A.P., 1999. Avaliação
354 do Potencial Sustentável de Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva -
355 Revizee. Oceanografia química: levantamento bibliográfico e identificação do
356 estado atual do conhecimento. MMA/CIRM/FEMAR. 153p.

357 Perez, F.F., Fraga, F., 1987. A precise and rapid analytical procedure for alkalinity
358 determination. Mar. Chem. 21, 169–182.

359 Petrobras/BMA, 2005. EIA - Estudo de Impacto Ambiental. Atividade de Produção
360 Marítima Campo de Piranema – Bacia Sergipe/Alagoas. Rio de Janeiro, RJ.
361 Revisão 00, julho de 2005.

362 Ramos & Silva, C.A., Davalos, P., Silva, M.P., Miranda, L.B., Calado, L., 2017a.
363 Variability and Transport of Inorganic Carbon Dioxide in a Tropical Estuary. J.
364 Oceanogr. Mar. Sci. 5, 1–11.

365 Ramos & Silva, C.A., Senez, T.M., Fonseca, E.M. da, Ribeiro, H.M., Neto, J.A.B.,
366 Damasceno, R., 2017b. Acidificação dos Oceanos em um Sopro: Prática
367 Educacional para Construção de Conhecimento das Mudanças Globais.
368 Experiências em Ensino Ciências 12, 49–65.

369 Ramos & Silva, C.A., Sternberg, L.S.L., Dávalos, P.B., Souza, F.E.S., 2017c. The
370 impact of organic and intensive farming on the tropical estuary. Ocean Coast.
371 Manag. 141, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2017.03.010>

372 Ramos e Silva, C.A., Liu, X., Millero, F.J., 2002. Solubility of siderite (FeCO₃) in
373 NaCl solutions. J. Solution Chem. 31, 97–108.
374 <https://doi.org/10.1023/A:1015275618138>

375 Ridgwell, A., Zeebe, R.E., 2005. The role of the global carbonate cycle in the
376 regulation and evolution of the Earth system. Earth Planet. Sci. Lett. 299–315.
377 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.006>

378 Silva, A.C. da, Araújo, M., Bourles, B., 2005. Variação Sazonal da Estrutura de
379 Massas de Água na Plataforma Continental do Amazonas e Área Oceânica
380 Adjacente 23, 145–157.

381 Silveira, I.C.A. da, 2007. O sistema Corrente do Brasil na Bacia de Campos, RJ. Tese
382 (Livre Docente). Inst. Ocean. Univ. São Paulo. São Paulo 160.

383 Silveira, I.C.A. Da, Schmidt, A.C.K., Campos, E.J.D., Godoi, S.S. De, Ikeda, Y., 2000.
384 A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. Brazilian J. Oceanogr. 48,
385 171–183. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592000000200008>

386 Stramma, L., England, M., 1999. On the water masses and mean circulation of the
387 South Atlantic Ocean. J. Geophys. Res. 104, 863–883.

388 Stramma, L., Schott, F., 1999. The mean flow field of the tropical Atlantic Ocean.
389 Deep. Res. 46, 279–303. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00109-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00109-X)

390 Sunday, J.M., Fabricius, K.E., Kroeker, K.J., Anderson, K.M., Brown, N.E., Barry,
391 J.P., Connell, S.D., Dupont, S., Gaylord, B., Hall-Spencer, J.M., Klinger, T.,
392 Milazzo, M., Munday, P.L., Russell, B.D., Sanford, E., Thiagarajan, V.,
393 Vaughan, M.L.H., Widdicombe, S., Harley, C.D.G., 2017. Ocean acidification
394 can mediate biodiversity shifts by changing biogenic habitat. Nat. Clim. Chang.
395 7, 81–85. <https://doi.org/10.1038/nclimate3161>

396 Sverdrup, H.U., Johnson, M.W., Fleming, R.H., 1942. The oceans, their physics,
397 chemistry and general biology. Modern Asia Editions. 1087p.

398 Van Den Berg, C.M.G., Rogers, H., 1987. Determination of alkalinities of estuarine
399 waters by a two-point potentiometric titration. Mar. Chem. 20, 219–226.
400 [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90073-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90073-9)

401 Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. CO₂ in Seawater: equilibrium, kinetics,
402 isotopes. Chapter 1 Equilibrium. Elsevier Oceanogr. Ser. 65, 1–341.
403 [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(01\)80002-7](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(01)80002-7)

404 Zweng, R.C., Koch, M.S., Bowes, G., 2018. The role of irradiance and C-use strategies
405 in tropical macroalgae photosynthetic response to ocean acidification. Sci. Rep.
406 8, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27333-0>

407

APÊNDICE A

Tabela 1 - Estações de amostragem do primeiro cruzeiro oceanográfico, estação chuvosa, com suas respectivas distâncias em relação a linha de costa, em quilômetros, a profundidade local e a profundidade de coleta das amostras, em metros. Datum - SIRGAS 2000. (Zonas UTM 24S e 25S).

Estação	Coordenadas Geográficas (UTM)		Distância da Costa (km)	Profundidade local (m)	Profundidade de coleta (m)					
	Latitude	Longitude			AM	AT	ACAS	AIA	AIA/APAN-S	APAN-S
1	8874909,03	826100,24	8	24	-	5	-	-	-	-
2	8867122,51	836239,63	21	39	-	5/20	-	-	-	-
3	8864461,76	839915,74	25	446	-	5/20	250	-	-	-
4	8861398,47	844066,63	30	1220	-	5/20	250	750	-	-
8	8829868,70	885692,39	83	3344	-	5/20	250	700/1250	1650	-
10	8802782,46	921258,18	127	3927	-	4/20	250	800	1249	1649
14	8730230,69	1016193,84	247	4595	-	5/20	202	698	1502	1851
18	8657256,33	1110670,31	365	4928	-	6/19	252	706	1260	1667
19	8619260,86	1048594,62	340	4367	-	5/20	251	603	1248	1699
23	8694160,29	955821,47	219	4396	-	6/20	252	705	1262	1666
27	8759407,59	874288,21	116	3766	-	5/20	251	800	1250	1598
29	8777973,80	850967,11	86	3203	-	4/20	250	705	1252	1899
33	8810626,53	810281,39	34	1320	-	5/19	255	752	-	-
35	8816900,95	796186,12	19	803	-	4/21	249	-	-	-
36	8823008,61	792725,53	12	556	4	20	-	-	-	-
37	8826463,32	790084,23	8	115	-	4/20	-	-	-	-
38	8828659,53	787261,97	4	43	-	4	-	-	-	-
39	8780724,72	722876,31	6	25	-	5	-	-	-	-
40	8776376,79	728803,07	14	33	-	4/19	-	-	-	-
41	8769423,32	738055,50	25	76	-	4/20	-	-	-	-
42	8767430,67	740802,04	29	710	-	6/20	250	696	-	-
43	8762956,44	746727,12	36	1725	-	5/20	250	749	1400	-
47	8736108,21	782428,53	81	2944	-	5/20	251	748	1200	1797
49	8718203,16	806225,23	111	3434	-	5/20	251	601	1298	1749
53	8646273,52	901152,69	230	4294	-	4/20	250	801	1300	1398

Tabela 1 - Estações de amostragem do primeiro cruzeiro oceanográfico, estação chuvosa, com suas respectivas distâncias em relação a linha de costa, em quilômetros, a profundidade local e a profundidade de coleta das amostras, em metros. Datum - SIRGAS 2000. (Zonas UTM 24S e 25S).

Estação	Coordenadas Geográficas (UTM)		Distância da Costa (km)	Profundidade local (m)	Profundidade de coleta (m)					
	Latitude	Longitude			AM	AT	ACAS	AIA	AIA/APAN-S	APAN-S
57	8573909,61	995627,10	349	4412	-	4/20	251	598	1249	1799
58	8515644,70	938395,65	335	4445	-	4/20	251	650	1350	1800
62	8590015,84	845799,47	216	4274	-	4/20	250	651	1249	1650
66	8663960,94	752622,12	97	3283	-	5/21	250	648	1249	1747
68	8682385,25	729276,27	68	2890	-	5/20	299	648	999	1747
72	8705411,99	700062,15	30	1664	-	4/20	251	750	1245	-
73	8709962,88	694189,94	23	575	-	5/20	252	-	-	-
74	8712380,80	691070,95	19	73	-	5/19	-	-	-	-
75	8716849,40	685370,07	12	35	-	4	-	-	-	-

Legenda: AM – Água de Mistura; AT - Água Tropical; ACAS - Água Central do Atlântico Sul; AIA - Água Intermediária Antártica; APAN-S - Água Profunda do Atlântico Norte – Superior.

Tabela 2 - Estações de amostragem do segundo cruzeiro oceanográfico, estação seca, com suas respectivas distâncias em relação a linha de costa, em quilômetros, a profundidade local e a profundidade de coleta das amostras, em metros. Datum - SIRGAS 2000. (Zonas UTM 24S e 25S).

Estação	Coordenadas Geográficas (UTM)		Distância da Costa (Km)	Profundidade local (m)	Profundidade de coleta (m)					
	Latitude	Longitude			AM	AT	ACAS	AIA	AIA/APAN-S	APAN-S
1	826057,80	8874916,00	8	25	-	4	-	-	-	-
2	836208,20	8867217,00	21	40	-	4/20	-	-	-	-
3	839917,10	8864552,00	25	425	-	5/19	250	-	-	-
4	843995,90	8861454,00	30	1189	-	4/20	250	750	-	-
8	885646,00	8829943,00	82	3343	-	5/21	251	699	1051	1401
10	921254,50	8802883,00	127	3924	-	4/20	249	596	942	1435
14	1016204,60	8730335,00	247	4596	-	5/20	252	796	1096	1784
18	1109848,80	8658001,00	364	4920	-	5/20	249	745	1094	1880
19	1048540,00	8619250,00	339	4370	-	4/20	249	695	1338	1832
23	954512,40	8695705,00	219	4390	-	5/21	249	696	1041	1782

Tabela 2 - Estações de amostragem do segundo cruzeiro oceanográfico, estação seca, com suas respectivas distâncias em relação a linha de costa, em quilômetros, a profundidade local e a profundidade de coleta das amostras, em metros. Datum - SIRGAS 2000. (Zonas UTM 24S e 25S).

Estação	Coordenadas Geográficas (UTM)		Distância da Costa (Km)	Profundidade local (m)	Profundidade de coleta (m)					
	Latitude	Longitude			AM	AT	ACAS	AIA	AIA/APAN-S	APAN-S
27	874338,30	8759497,00	116	3775	-	4/20	299	646	1338	1783
29	850955,10	8778057,00	86	3204	-	5/20	300	695	992	1979
33	810182,40	8810598,00	34	1271	-	4/21	251	744	-	-
35	796235,10	8817077,00	19	832	-	5/20	249	-	-	-
36	792747,10	8823074,00	12	556	-	5/19	-	-	-	-
37	790188,60	8826504,00	7	94	-	5/22	-	-	-	-
38	787265,60	8828752,00	2	39	5	-	-	-	-	-
39	722878,60	8780926,00	6	25	-	4	-	-	-	-
40	728742,20	8776382,00	14	33	-	4/20	-	-	-	-
41	738060,60	8769520,00	23	77	-	5/20	-	-	-	-
42	740724,90	8767512,00	32	699	-	4/20	249	692	-	-
43	746691,90	8763053,00	40	1668	-	4/20	252	793	1148	-
47	782453,60	8736218,00	86	2939	-	4/20	250	745	1141	1783
49	806188,30	8718333,00	114	3430	-	5/20	249	695	1387	1783
53	901111,20	8646387,00	234	4300	-	5/21	250	596	1092	1782
57	996095,10	8574082,00	353	4398	-	4/20	250	647	1387	1782
58	938374,90	8515761,00	335	4440	-	5/20	249	695	1337	1783
62	845804,60	8590010,00	216	4273	-	5/20	300	744	1240	1782
66	752557,50	8664022,00	97	3271	-	4/20	250	646	1387	1782
68	729360,50	8682461,00	68	2898	-	4/20	248	645	1238	1782
72	700083,60	8705548,00	31	1590	-	5/21	298	794	1187	
73	694173,50	8710081,00	23	569	-	5/20	249	-	-	-
74	691124,10	8712473,00	19	72	-	5/20	-	-	-	-
75	685488,80	8716862,00	12	34	-	5	-	-	-	-

Legenda: AM – Água de Mistura; AT - Água Tropical; ACAS - Água Central do Atlântico Sul; AIA - Água Intermediária Antártica; APAN-S - Água Profunda do Atlântico Norte – Superior.

3.3. Artigo 3: Especiação do sistema carbonato e protocolo de medição para monitorar a acidificação dos oceanos no sistema de ressurgência de Cabo Frio, Oceano Atlântico Sul.

Estuarine, Coastal and Shelf Science (Submetido)

Manuscript Details

Manuscript number	ECSS_2019_525
Title	Speciation of carbonate system and measurement protocol to monitor ocean acidification in the Cabo Frio upwelling system, South Atlantic Ocean
Article type	Research Paper

Abstract

The any quantitative evaluation of the carbonate system represents one of the major challenges in the Sustainable Development Goals defined by the United Nations in 2015. As a way of advancing the understanding of this system, the present investigation studied the spatio-temporal dynamics of the carbonate system in the Cabo Frio upwelling and the effect of La Niña and El Niño in the upwelling phenomenon. Wind velocity and surface sea temperature (SST) data from the Cabo Frio (RJ) region were used for the physical characterization of the marine upwelling phenomenon. On the other hand, the Diadorim Oceanographic Research Ship, from the Brazilian Navy, collected water samples in January 20th 2016 using a Northeast/Southwest oriented transect. Total alkalinity, Oxygen content, pH, Calcium and Boron concentrations among other parameters were analyzed. All inorganic CO₂ systems (CO₂, CO₃²⁻, HCO₃⁻, DIC, pCO₂, ΩCalc and ΩArag) were calculated using carbonate system dissociation K. Aqueous carbon dioxide concentrations, CO₂ partial pressures, and CO₂ water/atmosphere fluxes were calculated using a number of measurements obtained from various environmental variables. Finally, obtained data were used to produce diagrams were spatial and temporal parameters variation were analyzed. Overall, the present study briefly presents original preliminary data about the complexity of the “acidification” caused by the Cabo Frio Upwelling in the carbonate system, since this issue in the studied areas interconnected to the El Niño and La Niña phenomena that affect the SST.

Keywords Carbonate system; monitoring protocol; upwelling; ocean acidification

Taxonomy Carbon Dioxide Ocean Storage, Chemical Oceanography

Corresponding Author Estefan Monteiro da Fonseca

Corresponding Author's Institution Universidade Federal Fluminense

Order of Authors Carlos Ramos e Silva, Livia Viana de Godoy Fernandes, Flavo Soares Elano, Humberto Marotta Ribeiro, Flavio da Costa Fernandes, Nicole Silva Caliman Monteiro, Estefan Monteiro da Fonseca, Raimundo Damasceno, Ludmila Caetano dos Santos, Anderson de Araújo Rocha, Carlos José Oliveira e Silva

Suggested reviewers Alex Bastos, Marcos Fernandez, Doris Veleda, Scott Doney

Submission Files Included in this PDF

File Name [File Type]

cover letter.doc [Cover Letter]

Highlights.docx [Highlights]

Artigo Cruzeiro-15.05.19 (1) (1).docx [Manuscript File]

Figure 1.Study area..tif [Figure]

Figure 2.Temperature of the longitudinal samples.tif [Figure]

Figure 3.Salinity of the longitudinal samples.tif [Figure]

Figure 4.Dissolved oxygen in the longitudinal samples.tif [Figure]

Figure 5. Wind velocity at quadrants SW and NE.tif [Figure]

Figure 6. Temperature Grid of the Surface.tif [Figure]

Figure 7. Q-Q plot showing that the distribution of the SST.tif [Figure]

Figure 8.Alkalinity and pH of the longitudinal samples.tif [Figure]

Figure 9. Calcite state of saturation(Ω_{Calcite}) and carbonate concentration.tif [Figure]

Figure 10. Temporal sampling of temperature °C.tif [Figure]

Figure 11. Temporal sampling.tif [Figure]

Figure 12. Temporal sampling.tif [Figure]

Table 1.docx [Table]

Table 2.docx [Table]

To view all the submission files, including those not included in the PDF, click on the manuscript title on your EVISE Homepage, then click 'Download zip file'.

Cover Letter

Estefan Monteiro da Fonseca
Universidade Federal Fluminense

Dear Dr. Editor,

I/We wish to submit a new manuscript entitled “Speciation of carbonate system and measurement protocol to monitor ocean acidification in the Cabo Frio upwelling system, South Atlantic Ocean” for consideration by the Ocean & Coastal management journal.

The present study evaluates the carbonate system and the influence of El Nino in the water acidification process, along the Cabo Frio front continental shelf, in order to understand the potential influence on the water column composition. Please address all correspondence concerning this manuscript to me at oceano25@hotmail.com.

Thank you for your consideration of this manuscript.

Sincerely,

Estefan Monteiro da Fonseca

Highlights

spatio-temporal dynamics of the carbonate system - Oceanographic Research Ship
Campaign - strong influence of the El Nino on the water quality dynamic - water
enrichment during upwelling affects carbonate system

Speciation of carbonate system and measurement protocol to monitor ocean acidification in the Cabo Frio upwelling system, South Atlantic Ocean

Carlos Augusto Ramos e Silva^{a,b,c,*}, Livia Viana de Godoy Fernandes^a, Flavo Soares Elano^d, Humberto Marotta^{c,e}, Flavio da Costa Fernandes^f, Nicole Silva Caliman Monteiro^a, Estefan Monteiro Fonseca^a, Raimundo Damasceno^c, Anderson Araújo Rocha^c, Ludmila Caetano dos Santos^g, Carlos José de Oliveira e Silva^c

^aPostgraduate Program in Dynamics of Oceans and Earth, Fluminense Federal University, Niterói/RJ, Code 24230-971, Brazil.

^bDepartment of Marine Biology, Fluminense Federal University (UFF), Niterói/RJ, Code 59075-970, Brazil.

^cCenter for Study of Water, Biomass and Oil (NAB), Fluminense Federal University, Niterói/RJ, Code 24210-330, Brazil.

^dAgricultural School of Jundiaí, Federal University of Rio Grande do Norte, Jundiaí District, Macaíba/RN, Code 59280-000, Brazil.

^eSedimentary and Environmental Processes Laboratory (LAPSA-UFF), Department of Geography, Graduate Program in Geography, Federal Fluminense University (UFF), Code 24210-346, Brazil.

^fAdmiral Paulo Moreira Marine Research Institute, Arraial do Cabo/RJ, Code 28930-000, Brazil.

^gEcosystems and Global Change Laboratory (LEMG-UFF)/International Laboratory of Global Change (LINCGlobal).

*Corresponding author

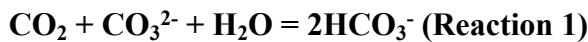
Email: caugusto_99@yahoo.com

Keywords: Carbonate system, monitoring protocol, upwelling, ocean acidification

1- Introduction

The increase of CO₂ in the atmosphere as a result of anthropic activities has reached very high levels in recent years, with 404 ppm being recorded by NOAA (2016). This record is startling considering that the highest value recorded in the last 800 thousand years (up to 1900) was 300 ppm (Lüthi et al., 2008, Siegenthaler et al., 2005). This increase of CO₂ in the atmosphere causes the process called ocean acidification (OA), which is the drop of pH due to the change of the equilibrium constants of the carbonate system. These are triggered by the increase of the anthropic CO₂ solubility in the sea water. The ocean coastal waters are naturally subjected to daily and even season and annual pH variations, which might be amplified by OA (Feely et al., 2008). When pH changes in sea water, it changes the speciation of the carbonate system (reducing the [CO₃²⁻] and increasing [CO₂] and [HCO₃⁻]), affects the photosynthesis, and the calcification of sea organisms creating, therefore, negative ecological, social, and economic impacts (Wolf et al., 2015).

The reduction in the amount of CO₃²⁻ available in the water will reduce the ocean capacity to remove the CO₂ released in the atmosphere by human activities. The absorption of H⁺ and CO₂ by CO₃²⁻ reduces the capacity of the superficial waters of retaining CO₂. As CO₃²⁻ lowers in the sea water (Reaction 1) there is a reduction in the carbonate saturation state (Ω) (Reaction 2). The Ω has been implied in the reduction of calcification of marine organisms. The sea animals that present carbonate structures such as skeletons, shells, spines, and the cae, are the most affected by OA (Watson, 2015, Hofmann et al. 2010).



$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / K_{ps} \text{ (Equation 1)}$$

The speciation and quantification of the carbonate system is one of the major challenges in the Sustainable Development Goals (SDG) defined by the United Nations in 2015 for the next 9 years (<https://www.unric.org/en/>). Among these challenges is the establishment of an analytical protocol and the implementation of a monitoring program for OA. The data obtained about the process of OA (pH, TA, [HCO₃⁻], [CO₃²⁻], [CO₂]_{aq}, pCO₂, Ω_{calc} , Ω_{arag}) are also important to provide scientific tests to validate regional and global models of CO₂ flow between the ocean-atmosphere interface. In practice, OA studies have presented little progress in this direction (Garcia et al, 2015; McLaughlin et al, 2015; Marion et al., 2011; Millero, 2010). The major difficulties related to the implementation of a monitoring program of OA in coastal and/or oceanic waters resides in the following facts: 1- lack of a carbonate system data bank; 2- lack of a protocol to determine pH and total

alkalinity (TA); 3- lack of transparency in the polynomial accuracy for the carbonate system data; 4- lack of a CO₂ flow data bank in coastal and oceanic waters.

Climatic phenomena such as La Niña and El Niño might affect the intensity of the upwelling caused by the rise of temperature in the superficial sea water (SST). These phenomena are not properly understood in the Cabo Frio upwelling areas as well as their implications in the carbonate saturation state.

As part of a broader study about the implementation of a protocol and monitoring program for the acidification of oceans in inshore and offshore areas in Brazil, such as 1- upwelling sites, 2- coral reefs, 3- oceanic islands, and 4- oil platforms, the present investigation has for the first time studied the spatio-temporal dynamics of the carbonate system in the Cabo Frio upwelling and the effect of La Niña and El Niño in the upwelling phenomenon.

2- Material and methods

2.1. Study site

The study site is located in the shore of the municipality of Arraial do Cabo, in the State of Rio de Janeiro, Brazil (Fig. 1), between the latitudes of 22°58' S and 23°06' S and the longitudes of 42°10' and 42° O. In this region, the orientation of the Brazilian shore changes in the NE-SW direction. In this way, the NE wind blows parallel to the coast, thus leading the superficial coastal water to move towards the open sea due to the Ekman transport (Silva et al., 2006). The phenomenon called Cabo Frio coastal upwelling brings to the surface the deepest, coldest and richest in nutrient waters (Valentin, 1984).

Fig. 1. Study area. The four water collection stations are represented within the map with the dots and respective symbols (1, 2, 3 and 4).

Three water masses are found on the shore of the Arraial do Cabo city up to 500 m deep. The Tropical Water (TW) mass is found in the outer side of the continental shelf, in the first 200 m, being characterized by temperatures above 20 °C and salinity above 36.0 psu (Emilsson, 1961; Silveira et al., 2000). The South Atlantic Central Water (SACW) mass, in the range of 200-500m, is characterized by temperatures below 18 °C and salinity between 34.6 – 36.0 psu (Silveira et al., 2000; Valentin, 1984). The SACW is a water mass rich in

178
179
180
181 nutrients that reaches the surface through the coastal Cabo Frio upwelling phenomenon
182 (Valentin, 1984; Campos et al., 2000). The Coastal Water (CW) mass is found in the inner
183 part of the continental shelf (Kampel, 2003). This water mass is the result of the mixture of
184 the waters originated in the continent with the TA and the SACW. The CA is characterized by
185 temperatures above 23°C and salinity bellow 34 psu (Castro and Miranda, 1998). The major
186 current present in the regionis the Brazil Current System (BC). This current acts until
187 approximately 500 m deep, carrying the TA and the SACW towards the south (Stramma and
188 England, 1999).

189
190 The climate in the study area is classified ashot semiarid (Barbiéri, 1975), providing
191 particular climate conditions that result in the increase of the regional evaporation and in a
192 reduced rainfall compared to the adjacent areas, yielding a particularly dry climate (Barbiéri,
193 1984).

201 202 *2.2. Wind velocity X Surface temperature of the sea*

203
204 Wind velocity and surface sea temperature (SST) data from the Cabo Frio (RJ) region,
205 organized in a temporal series, were used for the physical characterization of the marine
206 upwelling phenomenon. The daily averages of the wind velocity represented the NE (0-
207 45°direction) and SW (180° - 270° direction) quadrants, from September 2006 to December
208 2016. The data series of SST daily averages referred to the period between 1994 and 2016
209 (National Institute of Meteorology – www.inmet.gov.br). By its turn, the data series of SST
210 weekly averages referred to the period between 1994 and 2016 (data from the Admiral Paulo
211 Moreira Marine Research Institute – IEAPM).

212
213 The daily average wind velocity from the NE and SW quadrants were tabulated in a
214 paired way with the respective SST (Surface of Sea Temperature) data in order to obtain a
215 temporal series of daily wind velocity and SST averages from 2006 to 2016. In cases where
216 the data of average wind velocity did not have corresponding SST data in the temporal series,
217 the SST was estimated using the Kriging interpolation method. The estimate was obtained
218 from the interpolation of the SST data in a regular grid, where: (X) corresponded to the time
219 in days, (Y) to the time in years, and (Z) to the daily and annual SST (Isaaks and Srivastava,
220 1989). The Q-Q (quantile-quantile) relation was used to analyze the wind velocity, NE and
221 SW, compared to its respective SST (Gnanadesikan, 1977). The data were compared with the
222 El Niño and La Niña periods in order to check the influence of these events on wind velocity
223 and SST (NOAA, 2016). Trend curves were also obtained relating the average wind velocity
224 with the SST.
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236

2.3. Sampling design

The Diadorim Oceanographic Research Ship, from the Brazilian Navy, collected water samples in January 20th 2016 using a Northeast/Southwest oriented transect. The first station (1) was close to Boqueirão, between the Cabo Frio Island and the continent (Figure 1). The last station (4) was located 14 km from the coast, at the 100 m isobath. Table 1 presents all the stations used in this study, with the coordinates, distances from the coast, and the respective depths. The depths of the stations varied between 20 and 100 m.

Table 1. Localization and depth of stations(1, 2, 3, and 4) in a transect.

The campaign involve a two-scale analysis, one spatial scale along the stations 1 to 4 (Figure 1), perpendicular to the coast line. The second scale was temporal, in which the ship was anchored for 12 h in station 2. Both campaigns were performed in the same day.

In the spatial approach water was sampled from the surface (~ 3 m), between 6:30 h and 10:00 h (UTC time) using a pump adapted to a hose, without forming bubbles. The other water samples, below the surface, were collected through a Niskin bottle of 10 L for the middle (half of total depth) and bottom (~5 m above sea floor). Since each station has different depths, the middle and bottom values are specific for each station (Figure 1).

In the temporal approach in station 2, water from the surface was collect hourly (total of 12 samples), between 13:00 h to 01:00 h (UTCtime). In contrast, in the middle and deep depths,water samples were collected in alternate hours: 13, 15, 17, 21, 23, and1 h. There was no alternate sampling at 19 h.

2.4. Water sampling

In both the “spatial” and “temporal” samplings the CTD (Midas Valeport) was used for some water measurements, such as: temperature, depth, fluorimetry, and dissolved oxygen.

2.4. Analytical methods

The total alkalinity was determined in the water collected in 300mL BOD reagent bottles (Kimble) poisoned with mercuric chloride, HgCl₂, (DOE. 1995). This was followed by a calculation with an open cell titration system according to the recommendations of Van den Berg and Rogers (1987).

The pH was determined in situ from the water collected as described according to the methodology defined by Ramos e Silva et al. (2012). The inner electrolyte solution of the combination pH electrode was filled with 0.7 MNaCl to reduce the liquid junction potential. The emf of the electrode system was related to the molal concentration of the proton [HCl] by

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln [H^+] \text{ (Equation 2)}$$

where E^o is the apparent standard potential in the NaCl media. The values of E^o were determined by titrating each NaCl solution with 0.179M HCl (Ramos e Silva et al., 2002). All pH values were referred to 25°C to avoid a temperature effect of pH measurement (Pérez, 1987). Later, the pH values were corrected to enable environment temperature sampling.

Total concentration of calcium (Ca) and boron (B) were obtained through equations developed by Millero (1996; 2000) using DAO program (Ramos e Silva et al., 2017a,b,c). A MIP OES instrument (4200 MP-AES Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) was used in the determination of Ca and B.

Our analyzed and calculated B and Ca amounts in the water samples changed little, bellow 10% (Table 2).

Table 2. Calcium and boron concentration, in $\mu\text{mol/L}$, in the sea water at three depths: surface(s), middle (m), and bottom (b) at the four sampling stations.

All inorganic CO_2 systems (CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , DIC, ρCO_2 , Ω_{Calc} and Ω_{Arag}) were calculated using carbonate system dissociation K, which are defined below.

- $\ln k_B^*$ - (DICKSON, 1990).

- $\ln k_{\text{Si}}^*$ - (MILLERO, 2000).

- $\ln k_1^* (\text{H}_3\text{PO}_4)$ – (YAO and MILLERO, 1994).

- $\ln k_2^* (\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ - (YAO and MILLERO, 1994).

- $\ln k_3^* (\text{HPO}_4^{2-})$ - (YAO and MILLERO, 1994).

- $\ln k_2^* (\text{CO}_3^{2-})$ – (ROY et al., 1993).

Aqueous carbon dioxide concentrations, CO_2 partial pressures, and CO_2 water/atmosphere fluxes were calculated using a number of measurements obtained from various environmental variables (temperature, salinity, pH and TA), and from thermodynamic

and stoichiometric K (pk_1^0 , pk_2^0 , pk_1^* e pk_2^*) as defined by Millero et al. (2006). The AQM program was also used to facilitate the calculations (Ramos e Silva et al., 2017a,b,c).

The procedures described above were obtained with the AQM program (Ramos e Silva et al., 2017), which is a very ordinary and simple-to-use MS Excel version.

2.4.2. Air-sea CO₂ fluxes

The CO₂ formulation flux between oceans and the atmosphere is defined between aqueous CO₂ and saturated CO₂, as shown below:

$$F_{CO_2} = k_T [CO_{2water} - CO_{2saturated}] \text{ (Equation 3)}$$

CO₂ and saturated CO₂ are components that characterize the “balance” of the flux equation (eq. 3), and were determined in this study using the AQM program.

Wind velocity has a significant effect on the gas transfer equation. The relationship between gas exchange and wind velocity can have non-linear effects on the calculation of the gas transfer velocities for particular measurements of wind velocity, which will depend on the sampling design of the wind velocity (Ramos e Silva et al., 2017).

The most important parameter in the gases transfer velocity equation in terms of the function with wind velocity is based on the gaseous exchange coefficient (k_T in cm/h):

$$k_T = 0.31 \times u^2 \times \left[\frac{Sc}{660} \right] - 0.5 \text{ (Equation 4)}$$

where u is the wind velocity module at 10 m from the surface in ms^{-1} , Sc is the Schmidt number of CO₂ in seawater (Jähne et al., 1987a and 1987b), and 660 is the Sc value in seawater at 20°C.

The Schmidt number is defined as the water kinematic viscosity divided by a gas diffusion coefficient, defined by a polynomial.

$$Sc = A - BT + CT^2 - DT^3 \text{ (Equation 5)}$$

The K shown above are defined by Wanninkhof (1992).

The k_T calculation (eq. 4) takes into consideration the fact that the wind velocity (u) has a fundamental quadratic dependence for the CO₂ flux calculation. Normally, the wind velocity sampling for the k_T calculation takes the climatological average into account at 10 m above the water surface (Wanninkhof 1992). However, such a procedure can include an error that is related to the average wind incompatibility and the CO₂ sampling “*in situ*.” Moreover, the fact that the 10 m-above-water-surface wind velocity reading may produce an inaccurate result due to the orographic wind-average induced by vegetation should also be taken into consideration. Accordingly, the closer to the water surface the wind velocity measurements are taken, the more significant the wind effect on the Sc will be (Ramos e Silva et al., 2017).

3. Results and discussion

3.1. Longitudinal samples

3.1.1. Temperature, salinity, and dissolved oxygen

Figures 2, 3, and 4 show the physic-chemical data obtained in the 4 stations. The lowest temperatures were always recorded at the bottom of each station, varying from 13.9° C (station 2) and 14.7°C (station 1). Near the study area, in the outer side of the continental shelf, the Current of Brazil flows south. In the first 500 m there are two water masses, the upper TW and the lower SACW between 142 and 567 m deep (Stramma and England, 1999). The TW is characterized by temperatures above 20°C and salinity higher than 36.0 psu. The SACW is characterized by temperatures between 6°C and 20°C and salinity between 34.6 and 36.0 psu (Silveira et al., 2000; Miranda, 1985). There is also the less salty CW, close to the coast (Silveira et al., 2000). That is, the SACW is less cold and less salty than the TW, which explains the recorded values. Close to the coast the water upwelled with lower temperatures and salinities, as well as in the bottom along the data sampling stations. At the surface of stations 3 to 4, water temperatures vary from 22.2°C to 25.7°C and the salinity was higher than 36.0psu. At the surface of station 1, the closest to the coast, the temperature was 18.2°C and the salinity was 35.59, that is, temperature and salinity lower than 20°C and 36.0 psu, typically found in the SACW. Therefore, the SACW was also observed in stations 2, 3, and 4 at intermediary depths, where temperatures varied from 15.4°C to 16.0°C and the salinity from 35.55 to 35.74 psu. The SACW was observed at the bottom in all stations. With the increasing distance from the coast, from station 2 on (~5 km from the coast), temperature and salinity increased in the surface, characterizing the Tropical Water.

Figure 2. Temperature of the longitudinal samples from the surface, middle, and bottom of the water column.

Figure 3. Salinity of the longitudinal samples from the surface, middle, and bottom of the water column.

Salinity has not presented great variations between stations and depths. The highest values were recorded at the surface of each station, varying from 35.59 (station 1) to 36.37

psu (station 2) and the lowest values recorded at the bottom, varying from 35.39 (station 2) and 35.41 psu (station 4). Temperature, by its turn, presented a significant variation between stations and depths. The highest temperatures were recorded at the surface of each station, varying from 18.2°C (station 1) to 25.7°C (station 4), see Fig 3.

In all stations, the highest DO concentrations were observed at the surface (193 to 216 $\mu\text{mol/L}$) and the lowest at the bottom (180 to 196 $\mu\text{mol/L}$) (Fig. 4). The DO is higher between 10 and 20 m depth and from station 2 on (~5 Km from the coast), near the zone of mixture of the TW and the SACW water masses. The SACW is a water mass that comes from the bottom of the ocean. At these depths, respiration predominates over production (Milici et al., 2016; Raven et al., 2005), making this water rich in organic carbon, inorganic carbon, and nutrients (Valentin, 1992). Therefore, when SACW upwells close to the surface it brings a water rich in CO_2 , nutrients, and poor in O_2 . At the surface, the increase of oxygen solubility in the water is favored by photosynthesis and the gas exchange with the atmosphere (Fig.4).

Figure 4. Dissolved oxygen in the longitudinal samples from the surface, middle and bottom of the water column.

3.1.2. Wind Dynamics and Surface of the Sea Temperature

The temporal series of the wind velocity in the NE and SW directions from Sept/2006 to Dec/2016 showed an increase of wind velocity in both quadrants from 2010 on (Fig 5). Such situation occurred in periods in which the SST was lower, tending to reduce from 2010 to 2016, resulting in higher wind velocities in NE and SW. In addition, weak El Niño and La Niña events were observed in 2012 and 2013, being considered normal years or years with no events, and there was also an increase in the intensity of the Cabo Frio/RJ upwelling from 2010 to 2016. The upwelling might be identified by the lower SST than the other periods of the temporal series (Figs. 5 and 6).

Figure 5. Wind velocity at quadrants SW and NE (blue line) with the respective variation of sea surface temperature (SST) at the Cabo Frio/RJ upwelling area (circle with vertical bar in red), showing the average temperature and the standard deviation between 09/2006 and 12/2013, according to mild (Weak), and moderate to strong (Mod. To Str.) El Niño and La Niña events.

Figure 6. Temperature Grid of the Surface of Sea Temperature (SST) at the Cabo Frio (RJ) upwelling obtained by Kriging the SST data from 1995 to 2016. The adjacent spots in blue (cold) represent a longer term and intensity of the upwelling phenomenon. The adjacent blots in red (hot) represent a longer term and intensity of temperature anomalies. The ellipse shows the SST in the period corresponding to the sampling stations. The hachured dots rectangle shows the period in which there was an increase of magnitude in the winds from 2010 to 2013, corresponding to the events of a mild La Niña (Weak); and from 2006 to 2010, corresponding to the events of mild to strong (Mod. To Str.) winds.

In contrast, before 2010, the moderate to strong El Niño and La Niña events, affected the Cabo Frio/RJ upwelling phenomenon, reducing its intensity, resulting in the rise of temperature (SST) as a result in the reduction of the wind velocity (Figs. 5 and 6). Elias (2009) have also observed that the patterns of intensity of the Cabo Frio/RJ upwelling in a larger time scale such as, for example, El Niño periods, are responsible for changes in winds favorable to the upwelling process, changing their pattern, and thus generating reflexes in the process of local upwelling. This has also noted that the Cabo Frio upwelling phenomenon is related to the frequency of El Niño and La Niña events, causing alterations of the SST and the wind dynamics over the seasons of the year. These changes affect the pattern of nutrient transport and dispersal from the bottom to the surface of the upwelling area.

In the sampling period of January 2016, the temperatures of the sea surface were rising (average from 20° to 22° C) due to the occurrence of a strong El Niño from the end of 2015 to the beginning of 2016, resulting also in a decrease of the average wind velocity from 10m/s to 8 m/s (Figs. 5 and 6). This observation was confirmed by the average temperatures recorded at the surface of each sampling station in this work, showing that for the initial months of 2016 there was a trend of rising temperature and reduction of wind velocity, but with a lower intensity compared to the period between 2006 and 2010, when the SST was varying above the average from 22°C to 24°C.

When the El Niño and La Niña events are weak or absent (normal years) the SST is colder and the wind velocity is higher, resulting in an increase of the Cabo Frio/RJ upwelling (Figs. 5 and 6). The term of the more moderate El Niño and La Niña events have shown to reduce the upwelling intensity, resulting in an increase of the SST and a reduction in the velocity of the NE and SW winds (Figs. 5 e 6). This relation between SST and Wind velocity might be confirmed by the comparison between the wind velocity and SST quantiles in the form of a Q-Q plot dispersion graph. This statistical test shows that the variables (Wind velocity x SST) present a similar behavior in both wind directions (NE and SW) ($R^2_{NE} = 0.99$

and $R^2_{sw}=0.94$). Further, the trend curves obtained by linear regression show that the lower the SST the higher is the wind velocity (Fig. 7).

Figure 7. Q-Q plot showing that the distribution of the SST and Wind Velocity data from 2006 to 2013 are very similar both in the SW ($R^2=0.87$) and NE ($R^2=0.98$) directions in the Cabo Frio (RJ) upwelling area. The red line represents the curve of distribution of the SST and Wind Velocity quantiles, with the blue dots representing the winds with SW direction and the green ones the winds with NE direction. Two trend curves (green line for NE and blue line for SW) of wind intensity were adjusted based on the scatterplots of the distributions, showing that when the SST lowers the wind velocity increases in both directions

The series of SST data of this study (Fig. 6) and the El Niño and La Niña events, which have interfered in the wind pattern of the Cabo Frio/RJ area (Fig. 5), might be related to the lunar nutation movement. The most detectible effect is the water imprisonment in a nodal cycle in each hemisphere due to the change of the gravity barycenter between the moon and the Earth (Yasuda, 2018). This cycle of 18.6 years has coincided between 1994 and 2010 with the imprisonment of warm waters in the South Hemisphere, reducing the frequency of the Cabo Frio/RJ upwelling and increasing the El Niño and La Nina effect upon the upwelling. From 2010 on, the upwelling frequency becomes more intense, with a reduction and a higher variance of the SST due to the imprisonment of the waters in the North Hemisphere due to the change in the gravity barycenter caused by the lunar nutation movement.

In the other years of the temporal series, starting from 2010, there was exceptionally a higher variation in the SST and in the wind velocity (Fig. 6). Analogous effects of these recent changes in upwelling systems have been described by Xue et al. (2016) explaining the aragonite saturation state in the monsoon areas of Indonesia.

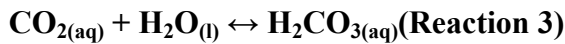
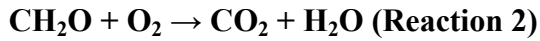
3.1.3. Carbonate system

Figure 8 shows that the pH does not exhibit a well-defined pattern in the depth gradient neither within each stations nor between stations. The average pH value between the stations varied from 7.93 to 7.96. In contrast, the total alkalinity (TA) exhibited higher values in all stations at the surface ($2.587 - 2.614 \mu\text{mol/kg}$), with the highest concentration at

station 3 (2614 $\mu\text{mol/kg}$) (Fig 8). Apparently $[\text{CO}_3^{2-}]$ contributes significantly to TA in the stations ($R = 0.95$; $p < 0.05$).

Figure 8. Alkalinity and pH of the longitudinal samples from the surface, middle, and bottom of the water column.

The highest average HCO_3^- concentration, recorded in station 1 (2.018 $\mu\text{mol/kg}$), apparently contributes strongly to the DIC values in this station (2.203 $\mu\text{mol/kg}$) ($R = 0.92$; $p < 0.05$). Part of $[\text{HCO}_3^-]$ in station 1, was explained by the highest pCO_2 , generated by the decomposition of the organic matter of natural origin that resulted from the upwelling (Coelho-Souza et al., 2012; Guenther et al., 2008), according to the following reactions:



The SACW is also a source of HCO_3^- for station 1 through the upwelling phenomenon. The Ω_{Calcite} , $\Omega_{\text{Aragonite}}$, and CO_3^{2-} values were higher in each station at the surface, such as: $C_{\text{calcite}} = 4.80 - 5.48$; $A_{\text{aragonite}} = 3.10 - 3.63$, and $\text{CO}_3^{2-} = 189$ to $216 \mu\text{mol/kg}$. (Fig. 9). The mixture of the water masses, favored by the bathymetry of the bottom, apparently results in the high values of the carbonate system of the superficial waters. The SACW, richer in nutrients compared to the other water masses of the area (Coelho-Souza et al., 2012), fosters the photosynthetic activity that affects the equilibrium constants of the carbonate system (Ramos e Silva et al., 2017), favoring high values in the carbonate saturation state and in the carbonate and TA concentration. The balanced reactions 4 and 5 show the carbonate system reactions.

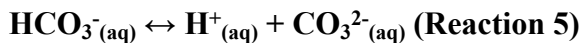


Figure 9. Calcite state of saturation (Ω_{Calcite}) and carbonate concentration ($\mu\text{mol/kg}$) of the longitudinal samples from the surface, middle, and bottom of the water column.

The El Niño and La Niña events might strongly affect the parameters of the carbonate system, since these parameters are directly and indirectly influenced by the SACW. The direct influence occurs by means of the bicarbonate transportation by the SACW and the indirect

influence is possibly due to the nutrient transportation carried out by the SACW that foster the photosynthetic activity in the superficial waters (Reactions 4 and 5), removing CO₂ from the water. It is important to mention that in the sampling period (Jan/2016), the El Niño was intense, affecting the upwelling phenomenon and favoring a trend of increase in the SST, with a reduction of the velocity of NE and SW winds. This is an opposite scenario to that found before 2010, in which the SST averages were higher and the wind velocity lower than in the following years (Figs. 5, 6, and 7).

The carbonate system values discussed previously have revealed that the study area presents a low corrosive effect unlike other upwelled waters, with low pH values (<7.80) and low carbonate saturation state values (< 1.0). This is due to the mixture of water masses (SACW and TW) and to the low upwelling intensity as a result of the decrease in the velocity of NE winds (Figs. 5 e 6) five days before sampling, characterizing the influence of a strong El Niño effect upon the Cabo Frio/RJ upwelling system.

3.2. Temporal samples

In the time series, the effect of the presence or absence of solar light upon the parameters of the carbonate system over 12 h was not clear in station 2 (70 m deep) as shown in Figs. 10, 11, and 12. The average values of pH, TA, DIC, pCO₂, and Ω_C were very similar between day and night samples, being respectively pH = 7.96/7.97; TA = 2626/2632 μmol/kg; DIC = 2231/2215 μmol/kg; pCO₂ = 523/518 μmol/kg; Ω_{Ca} = 4.6/4.6 e Ω_{Ar} = 3.0/3.0. This scenario was evident, for the scale of this sampling, in which the physical variables (temperature and salinity) were determinant in the behavior of the parameters of the carbonate system regarding the biological processes (respiration and photosynthesis). The distinct layers formed between TW (temperature above 20° C and salinity 36.0 psu) and SACW (temperature below 18° C and salinity between 34.6 and 36.0 psu) waters are shown in Fig. 10. The average parameters of the carbonate system of the superficial (TW) and deep (SACW) layers were distinct, being respectively pH = 7.99 and 7.94; TA = 2642 and 2624 μmol/kg; DIC = 2182 and 2284 μmol/kg; pCO₂ = 483 e 566 μmol/kg; Ω_{Ca} = 5.2 and 3.9; Ω_{Ar} = 3.4 and 2.6, and OD = 218 and 181 μmol/kg. The highest DIC values recorded in SACW are the result of the higher pCO₂ and HCO₃⁻ values (2026 – 2217 μmol/kg) (Figs. 11 and 12) already discussed in item 3.1.3. Reaction 1 explains the highest [HCO₃⁻] found in this water mass. The highest pCO₂ values recorded in SACW are due to the processes already discussed in item 3.1.3. The highest CO₃²⁻ concentration on the surface (189 – 202 μmol/kg) apparently contributes to the highest calcite and aragonite concentration values (Fig. 10, see Reaction

6). The calcite and aragonite saturation states were affected by the upwelling over 12 h. The highest carbonate saturation values at the surface (TW) were favored by the photosynthetic activity that increases the concentration of carbonate ion (see Reaction 1).

Figure 10. Temporal sampling of temperature °C (plume), salinity psu (contour), and aragonite (3D cube) and calcite (3D sphere) concentration. In the axes X in red is Time (daily), Y in green is Depth-m, and Z in yellow (Temperature - °C). Data obtained at 01:00 P.M. in 01/20/2016 and at 1:00 A.M. in 01/21/2016.

Figure 11. Temporal sampling of temperature °C (plume), TA (contour), and concentration of dissolved carbon – DIC $\mu\text{mol/kg}$ (3D cube) and bicarbonate HCO_3^- $\mu\text{mol/kg}$ (3D sphere). In the axes X in red is Time (hour), Y in green is Depth (m), and Z in yellow is Temperature (°C). Data obtained at 01:00 P.M. in 01/20/2016 and at 1:00 A.M. in 01/21/2016.

Figure 12. Temporal sampling of temperature °C (plume), pH (contour), and concentration of OD $\mu\text{mol/Kg}$ (3D sphere) and pCO_2 μatm (3D cube). In the axes X in red is Time (hour), Y in green is Depth (m), and Z in yellow is Temperature (°C). Data obtained at 01:00 P.M. in 01/20/2016 and at 1:00 A.M. in 01/21/2016.

The values of the carbonate system presented in this study reveal a very small corrosive effect of the SACW when compared to other areas, due to the El Niño and La Niña phenomena that affects the Cabo Frio/RJ upwelling, reducing its intensity (see item 3.1.2). Studies about the carbonate system performed in the South Atlantic (Sergipe/Alagoas Ocean Basin (Brazil)) have revealed more corrosive waters than SACW (250 m deep), with the following values: pH = 7.74 (mol/kg-sol); pCO_2 = 953 $\mu\text{mol/kg}$; Ω_{Ca} = 1.9; OD = 146 $\mu\text{mol/kg}$ e Ω_{Ar} = 1.2 (Ramos e Silva et al., in preparation). Xue et al. (2016) have shown the effect of upwelling events in the aragonite state of saturation, which have also presented lower values (2.97 – 3.44) than areas not affected by upwelling (4.45 – 3.57). Feely et al. (2008) have also investigated the corrosive effect of “acidified” upwelled waters upon the continental

shelf. The authors have discovered evidence of the corrosive effect of upwelled water, $\text{pH} < 7.75$ e $\Omega_{\text{Ar}} < 1.0$.

Recently, coastal areas have been attracting a great deal of attention due to CO_2 fluxes. These investigations have yielded a lot of information about these CO_2 flows since they were motivated by attempts to understand: the effect of CO_2 in the climate change and ocean acidification, and the role coastal areas play in CO_2 sequestration. Regardless of its motivations, the values generated by these CO_2 flows are accurate in terms of the interface between water and air (Ramos e Silva et al., 2017). The average CO_2 flow to atmosphere was $0.12 \text{ mmol/m}^2/\text{day}$. This flow is quite low when compared to the Caravelas estuary ($5 - 1.377 \text{ mmol/m}^2/\text{day}$) (Borges et al., 2004, Ramos e Silva et al., 2017) and to those found in upwelling waters in the coast of Chile ($1.6 - 2.19 \text{ mmol/m}^2/\text{day}$) (Lefèvre et al., 2002).

Overall, the present study briefly presents original preliminary data about the complexity of the “acidification” caused by the Cabo Frio Upwelling in the carbonate system, since this issue in the studied areas is interconnected to the El Niño and La Niña phenomena that affect the SST. Therefore, the implementation of seasonal studies with protocols that use more sensitive analytical techniques based on the parameters of the carbonate system, providing greater accuracy at a lower cost (Ramos e Silva et al., in preparation), are required along the Brazilian coast.

Conclusion

As a result of the climate changes the El Niño and La Niña phenomena might become more prevalent in the future, affecting more intensely the Cabo Frio Upwelling. Therefore, interdisciplinary studies are required with the implementation of a specific protocol for acidification studies over a temporal and seasonal scale in order to understand the effects upon the biota and to generate input data to climate change models.

Acknowledgments

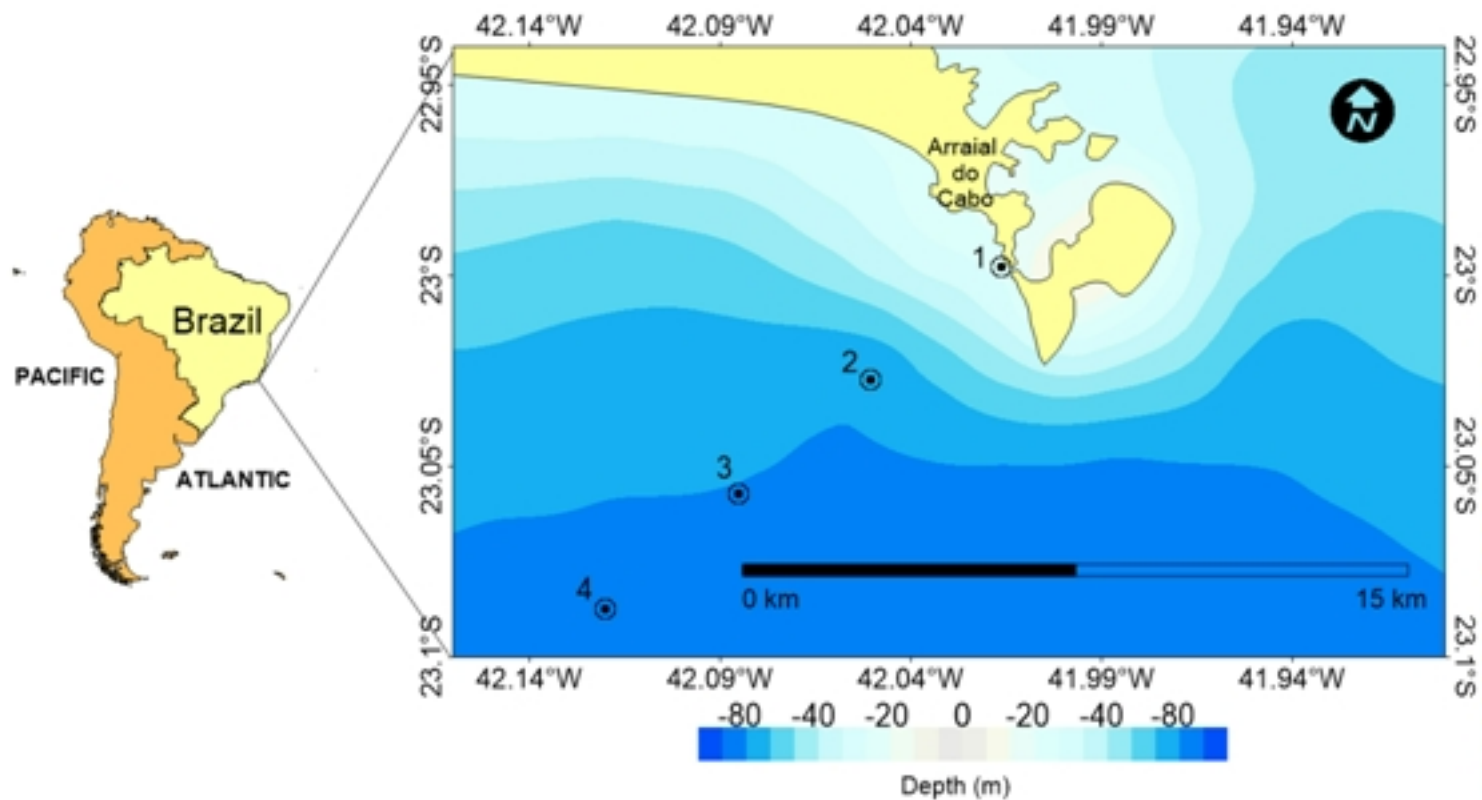
To the Admiral Paulo Moreira Marine Research Institute (IEAPM).

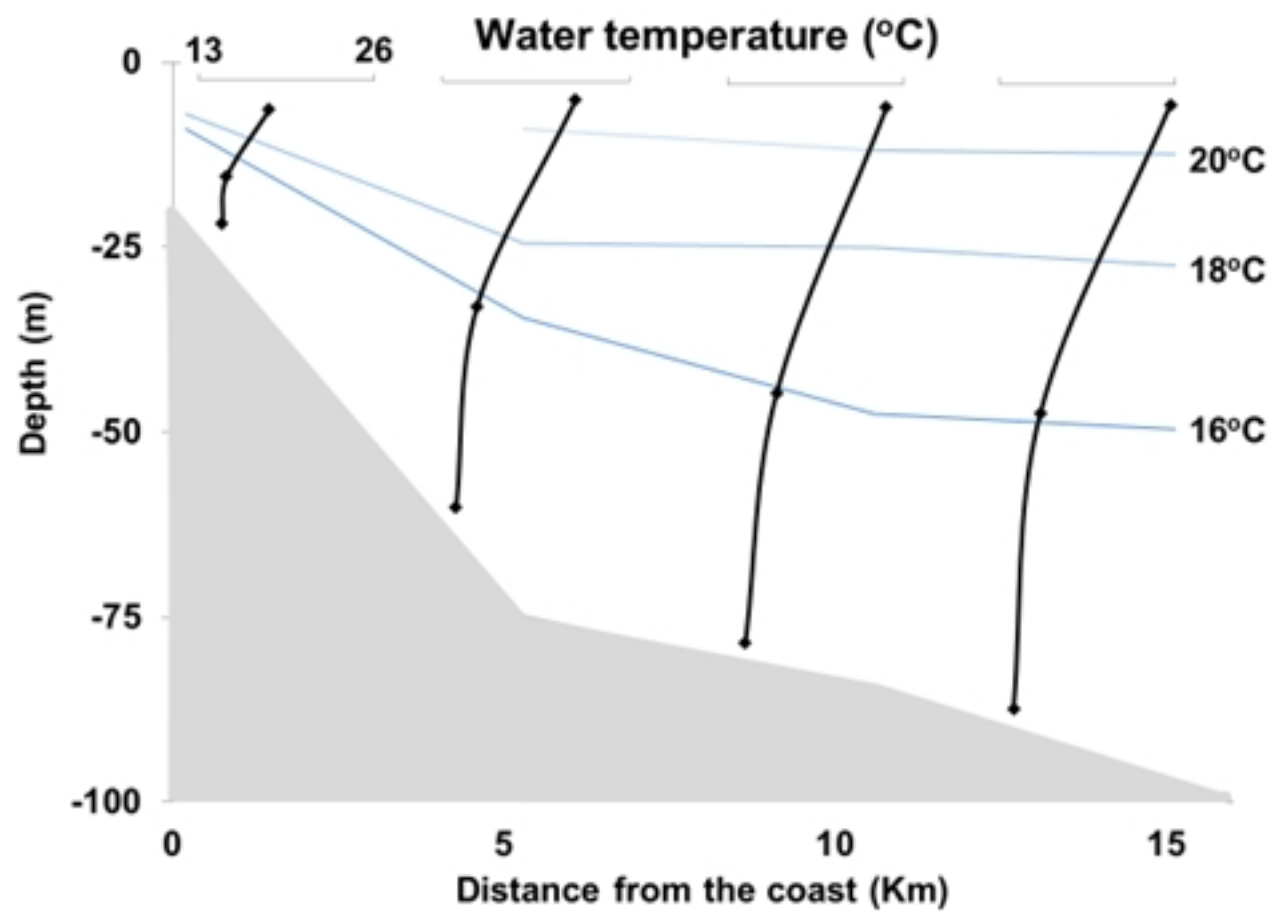
References

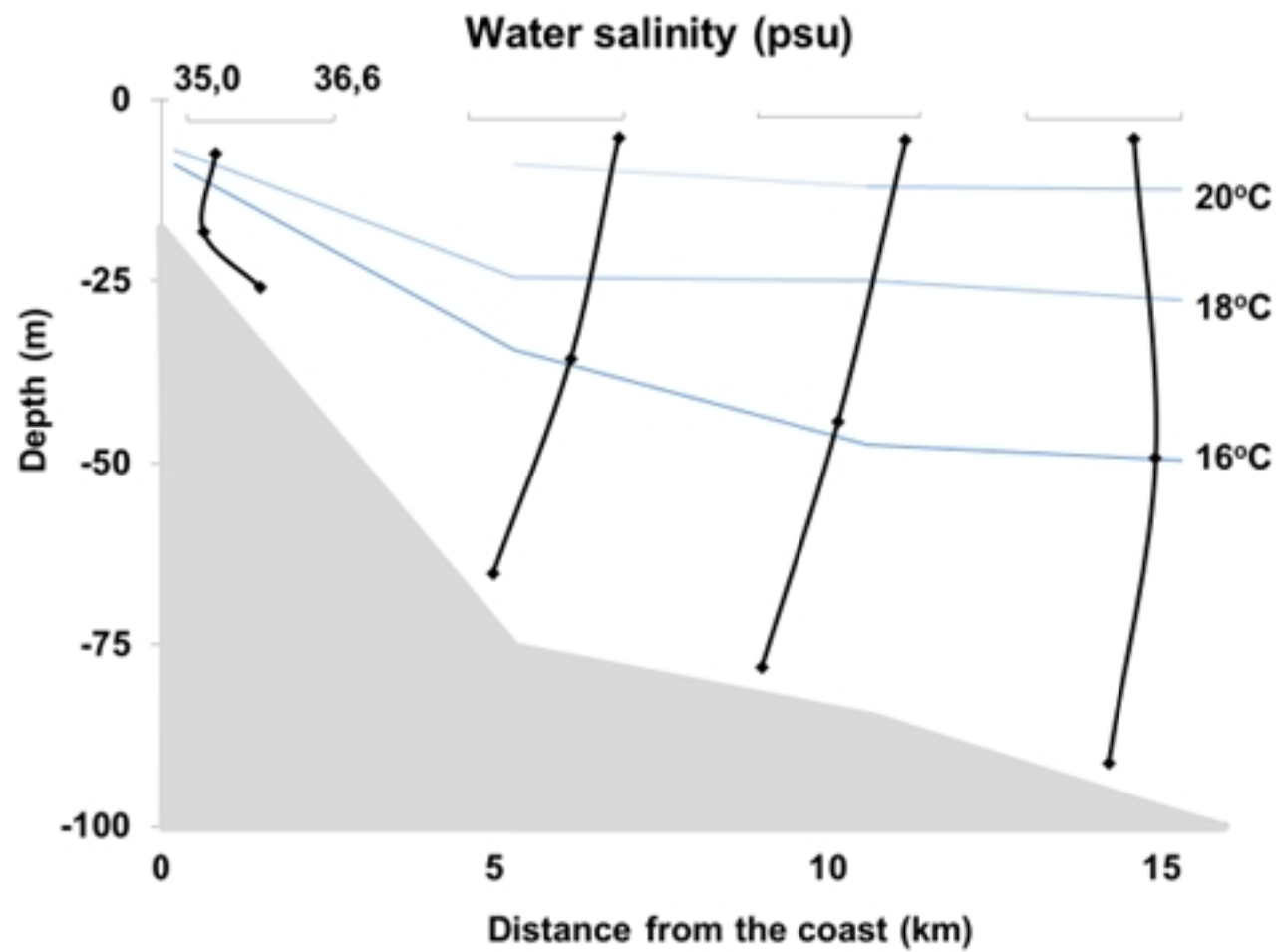
Barbiéri, E. B., 1975 Ritmo climático e extração de sal em Cabo Frio. Revista Brasileira de Geografia 4, p. 23–109.

- Barbiéri, E. B., Cabo Frio e Iguaba Grande, dois microclimas distintos a um curto intervalo espacial. In: LACERDA, L. D. (Ed.). Restingas: origem, estrutura, processos. Niterói: CEUFF, 1984. p. 477.
- Campos, E. J. D., Velhote, D., Siveira, I. C. A., 2000. Shelf break upwelling driven by Brazil Current cyclonic. *Geophysical Research Letter* 27(6), 751–754.
- Castro, B. M., Miranda, L. B., 1998. Physical Oceanography of the Western Atlantic Continental Shelf Located Between 4°N and 34°S. *The sea* 11(1). 209–251, 1998.
- Coelho-Souza, S. A., López, M. S., Guimarães, J. R. D., Coutinho, R., Candella, Nader R.. 2012. Biophysical Interactions in the Cabo Frio Upwelling System , Southeastern Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography* 60(3), 353–365.
- Dickson, A. G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273. 15 to 318 . 15 K. *Deep-Sea Research* 37(5), 755–766.
- Emilsson, I., 1961. The shelf and coastal waters off southern brazil. *Boletim do Instituto Oceanográfico* 11(2) 101–112.
- Guenther, M., Gonzalez-Rodriguez, E., Carvalho W. F. 2008. Plankton trophic structure and particulate organic carbon production during a coastal downwelling-upwelling cycle. *Marine Ecology Progress Series*, 363, 109–119,.
- Kampel, M., 2003. Estimativa da produção primária e biomassa fitoplanctônica através de sensoriamento remoto da cor do oceano e dados in situ na costa sudeste brasileira. [s.l.] Universidade de São Paulo.
- Milici, M. Deng Z.L., Tomasch, J, Decelle, J, Wos-Oxley M.L., Wang H, Jáuregui R., Plumeier I, Giebel H.A., Badewien T.H., Wurst M., Pieper D.H., Simon M., Wagner-Döbler I., 2016.. Co-occurrence analysis of microbial taxa in the Atlantic ocean reveals high connectivity in the free-living bacterioplankton. *Frontiers in Microbiology* 649 (1–20).
- Millero F.J, Jia-Zhong, Fiola Z. S., Sotolongo, S., Roy R. N., Lee, K., Mane, S. 1993. The use of buffers to measure the pH of seawater. *Marine Chemistry*, 44 143–152.
- Millero, F. J., 2000. The physical chemistry natural waters. [s.l.] Wiler-Interscience Series in Geochemistry, 2000.
- Miranda, L. B. DE, 1985. Forma da correlação T-S de massas de água das regiões costeira e oceânica entre o Cabo de São Tomé (RJ) e a Ilha de São Sebastião (SP), Brasil. *Boletim do Instituto Oceanográfico* 33(2) 105–119.
- NOAA. Annual Mean Growth Rate for Mauna Loa, Hawaii. Disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gr.html>>.

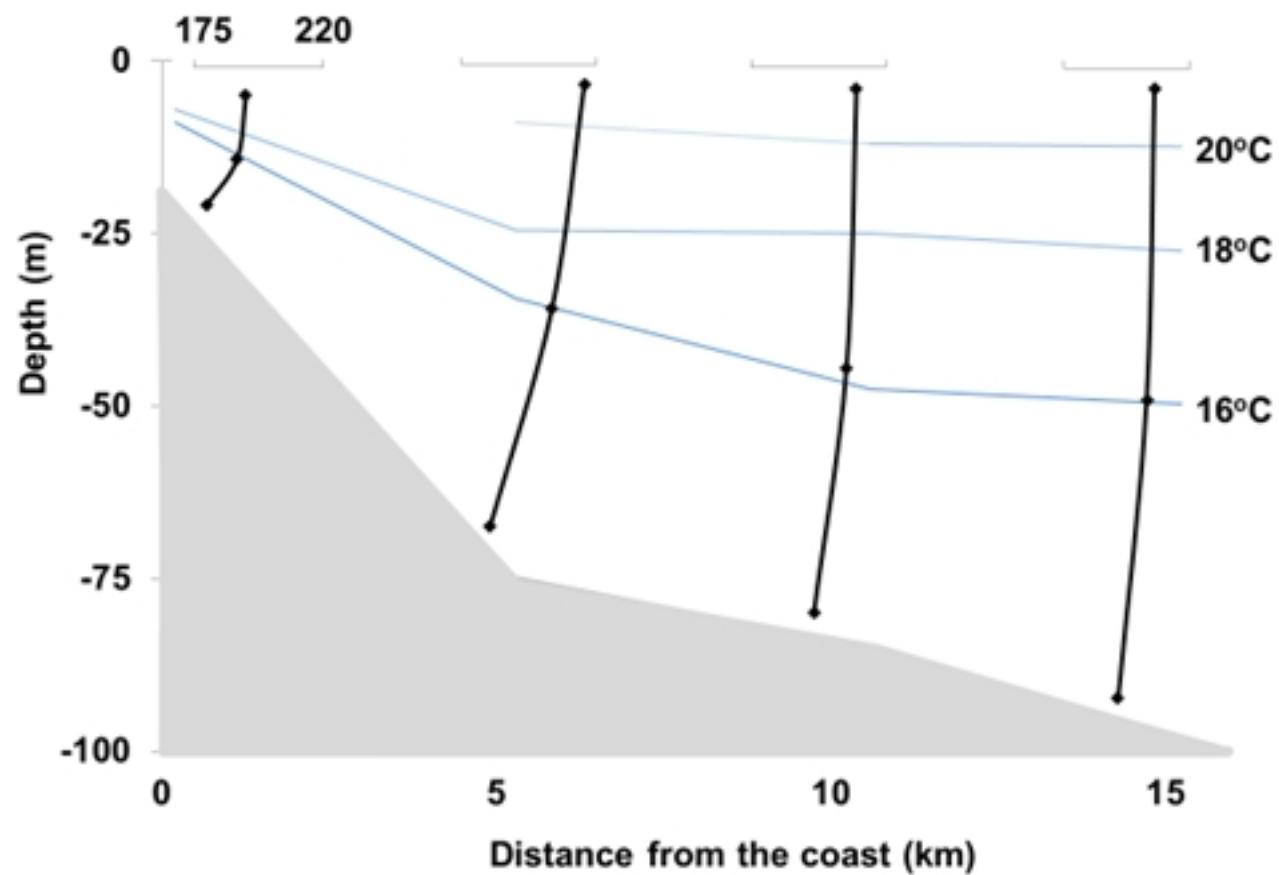
- Perez, F. I. Z. F., Fraga, F., 1987. The pH measurements in seawater on the NBS scale. *Marine Chemistry* 21, 315–327.
- Ramos e Silva, C. A., Senez, T.M., Fonseca, E.M., Ribeiro, H.M., Baptista Neto, J.A., Damasceno, R. 2017. Acidificação dos oceanos em um sopro: Prática educacional para construção de conhecimento das mudanças globais. *Revista Experiências em Ensino de Ciências (EENCI)*, v. 12, n. 7, p. 1–25, 2017a.
- Ramos e Silva, C. A., Davalos P.B., Silva, M.P., Miranda, L.B. 2017. Variability and Transport of Inorganic Carbon Dioxide in a Tropical Estuary. *Journal of Oceanography and Marine Research* 5(1) 155.
- Ramos e Silva, C. A., Sternberg L. da S. L., Dávalos, P. B., Souza F. E. S. de . 2017. The impact of organic and intensive farming on the tropical estuary. *Ocean & Coastal Management*, 141, 55–64,.
- Ramos e Silva, C. A., Liu, X., Millero, F. J., 2002. Solubility of Siderite (FeCO_3) in NaCl Solutions. *Journal of Solution Chemistry* 31(2) 97–108.
- Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hoegh-Guldberg, O., Liss, P.S., Riebesell, U., Sheperd, J, Turley., C., Watson, A . Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide. *The Royal Society*, n. June, p. 1–68, 2005.
- Silveira, I., C. A. da, S., Kersten A. C., Campos, E. J. D., Godoi, S. S. de,, Ikeda, Y. 2000. A Corrente do Brasil ao Largo da Costa Leste Brasileira. *Revista Brasileira Oceanográfica*, v. 48, n. 2, p. 171–183, 2000.
- Stramma, L., England, M., 1999. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH* 104(9), 20863–20883.
- Valentin, J. L., 1984. Analyse des paramètres hydrobiologiques dans la remontée de Cabo Frio (Brésil). *Marine Biology*, 82(3), 259–276.
- Valentin, J. L. 1992. Modeling of the vertical distribution of marine primary biomass in the Cabo Frio upwelling region. *Journal of th Brazilian Association for the Advancement of Science* 44 (2/3), 178–183.
- Van Der Berg, C. M. G., Rogers, H. 1987. Determination of alkalinities of estuarine waters by a two-point potentiometric titration. *Marine Chemistry* 20, 219–226.
- Xue, L., Wang H., Jiang L., Cai W.. 2015. Aragonite saturation state in a monsoonal upwelling system off Java, Indonesia. *Journal of Marine Systems*, v. 153, 10–17.
- Yao, W., Millero, F. J. 1995. The Chemistry of the Anoxic Waters in the Framvaren Fjord , Norway. *Aquatic Geochemistry* 1, 53–88.

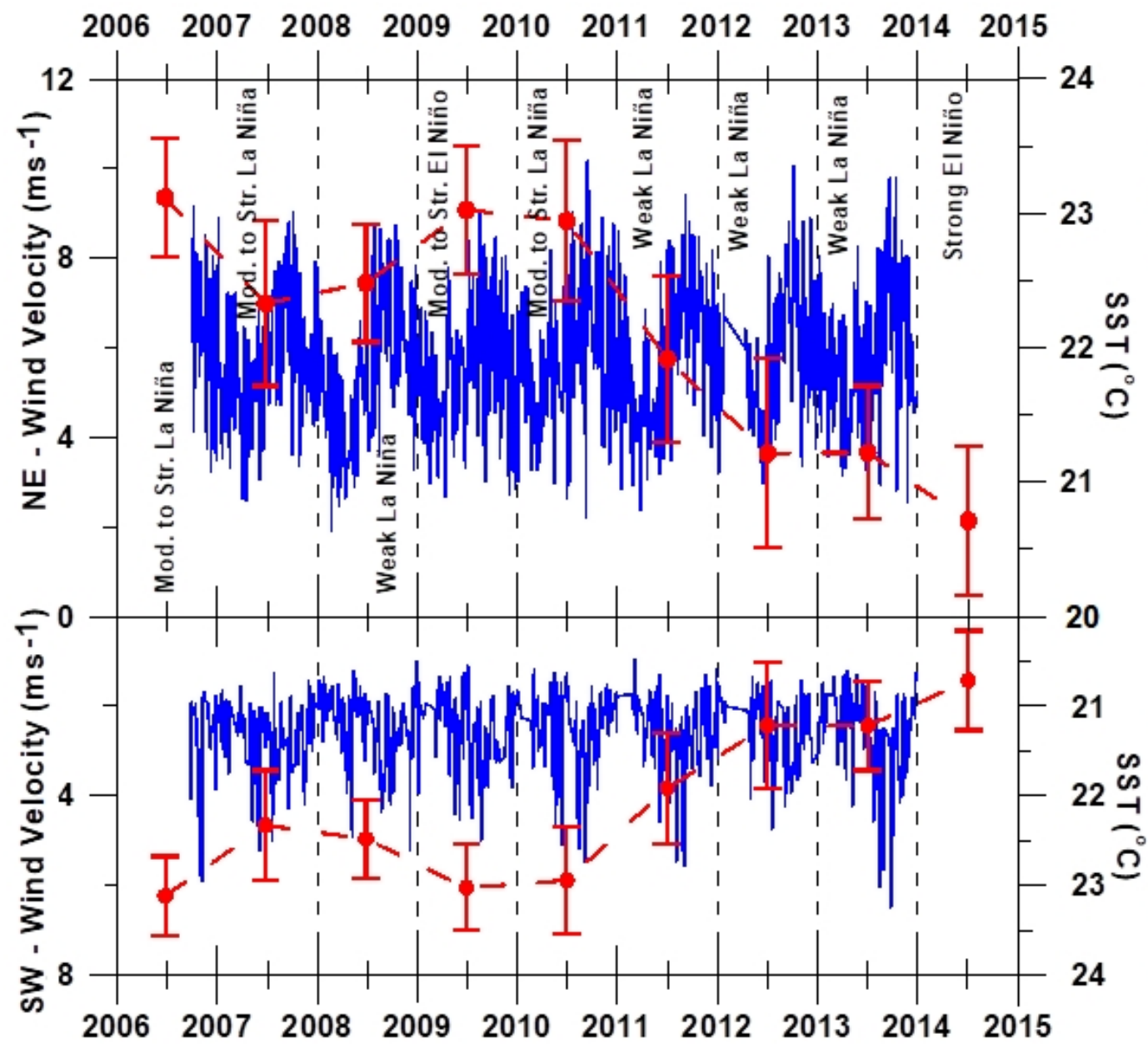


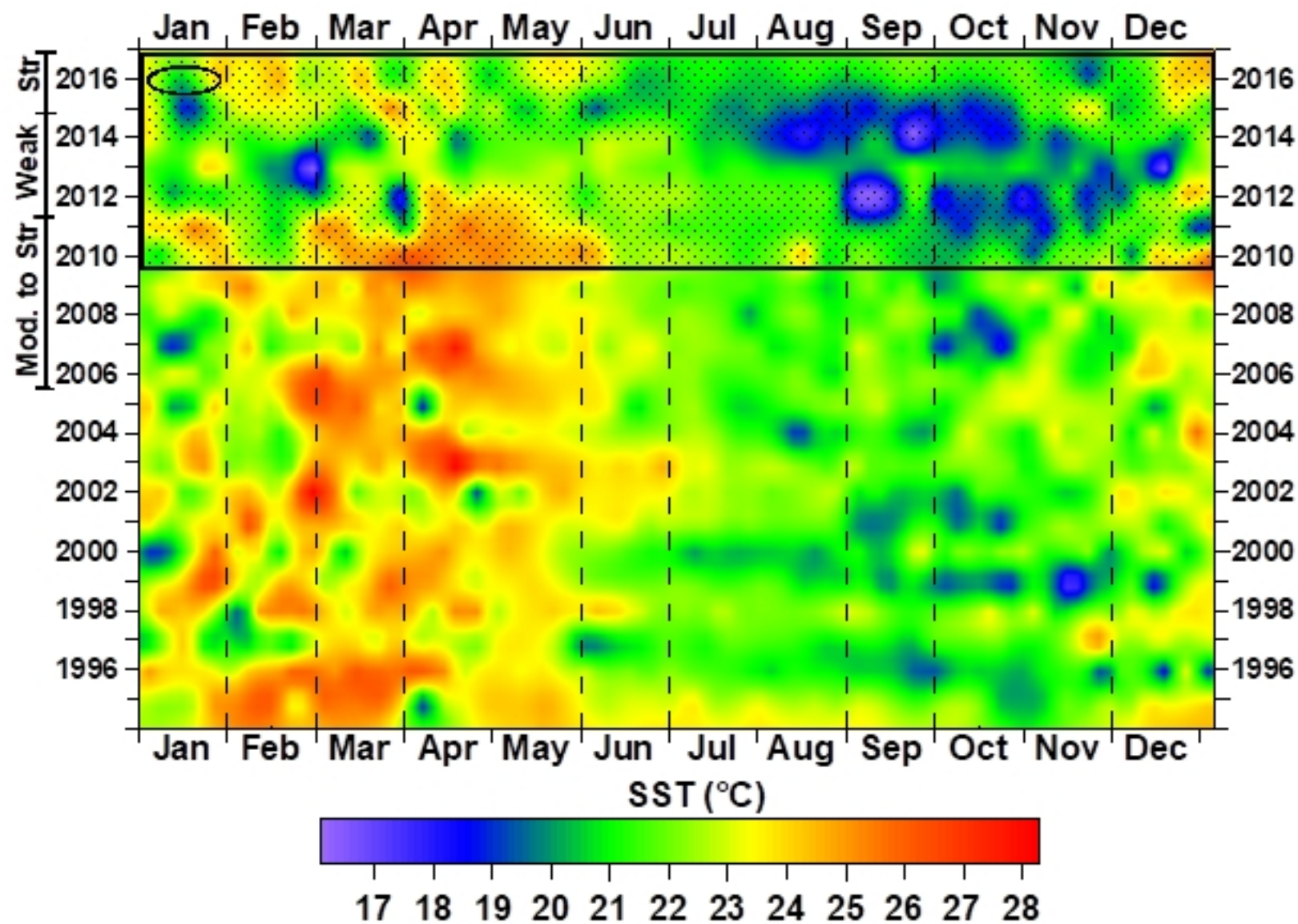


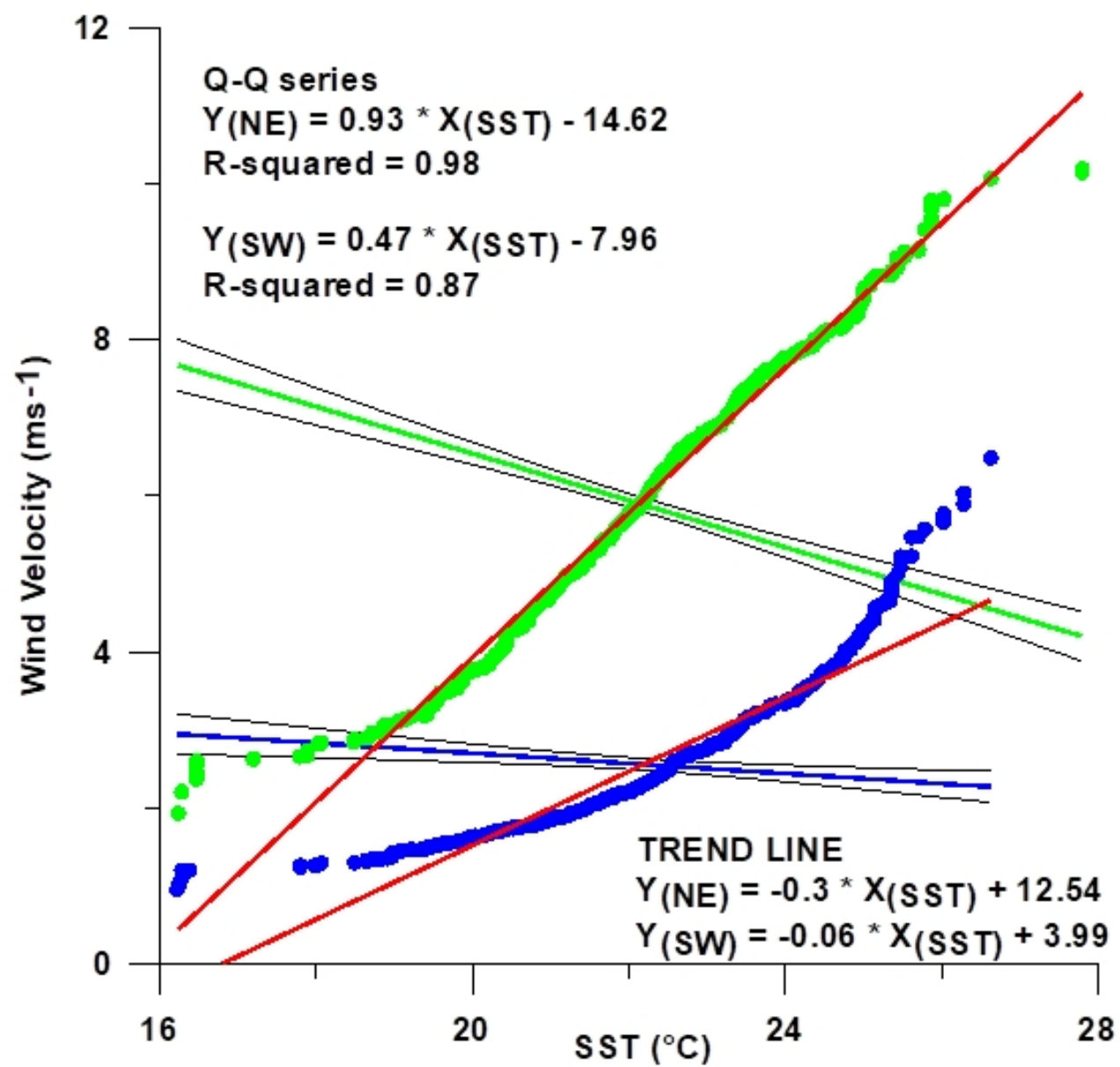


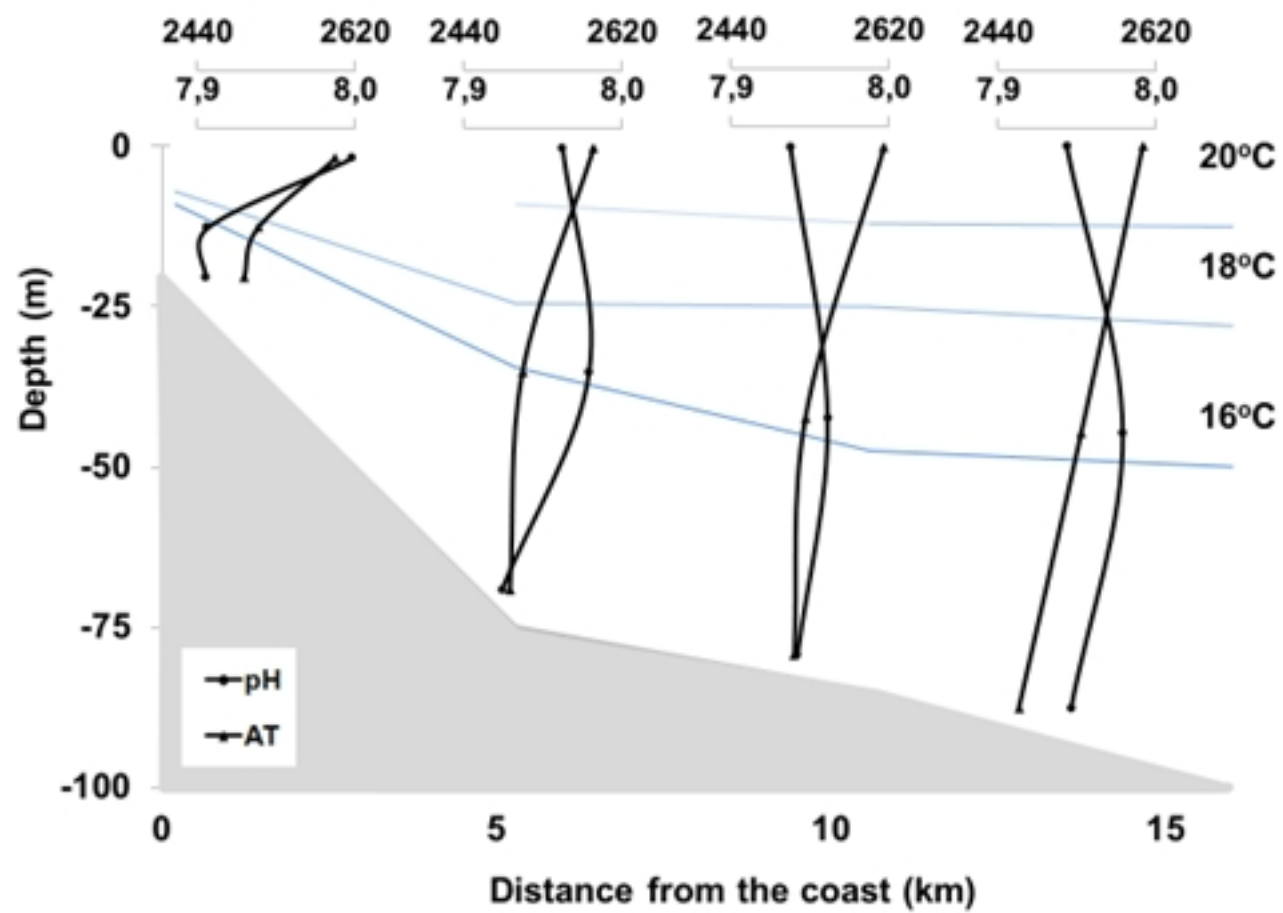
Oxygen dissolved in water ($\mu\text{mol/kg}$)

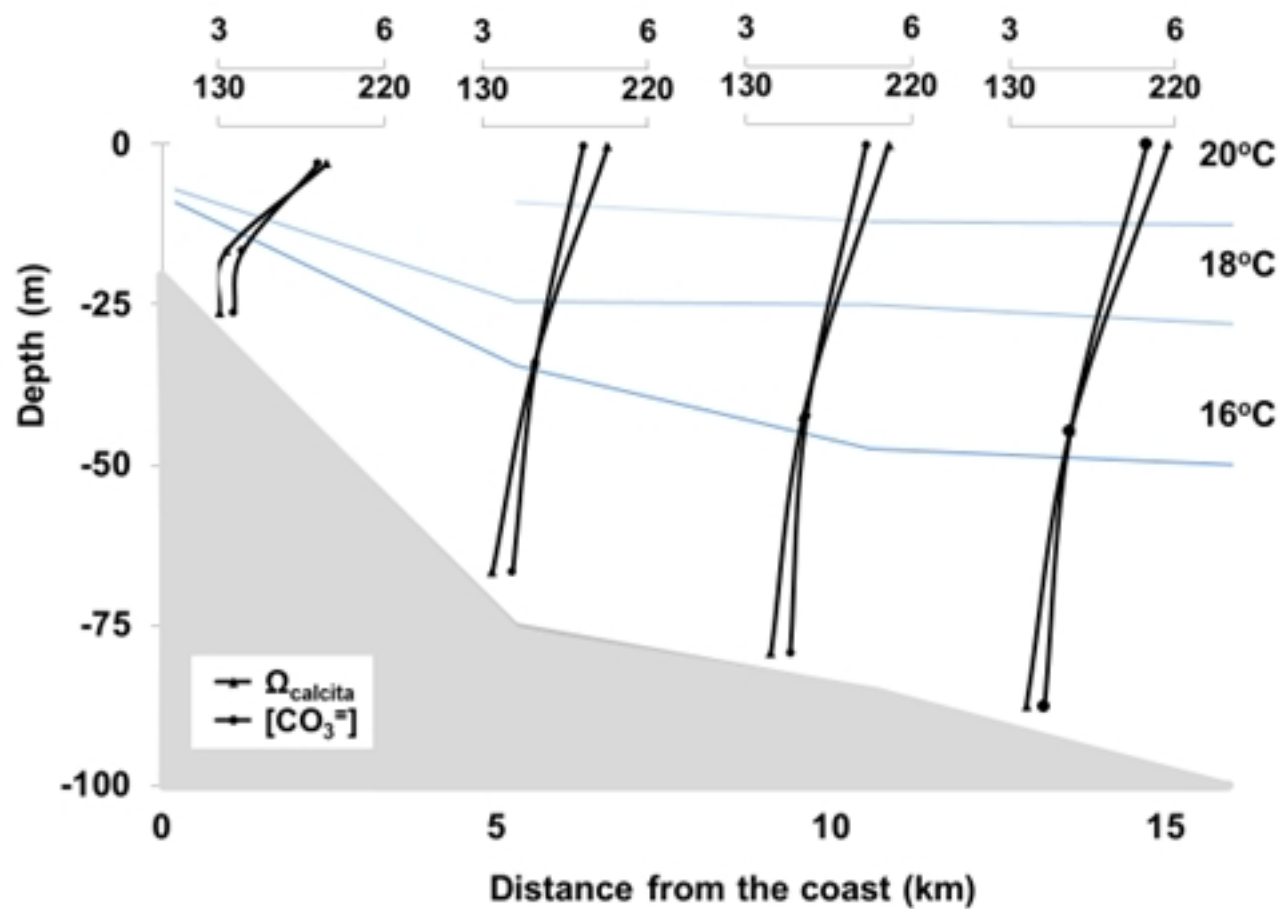


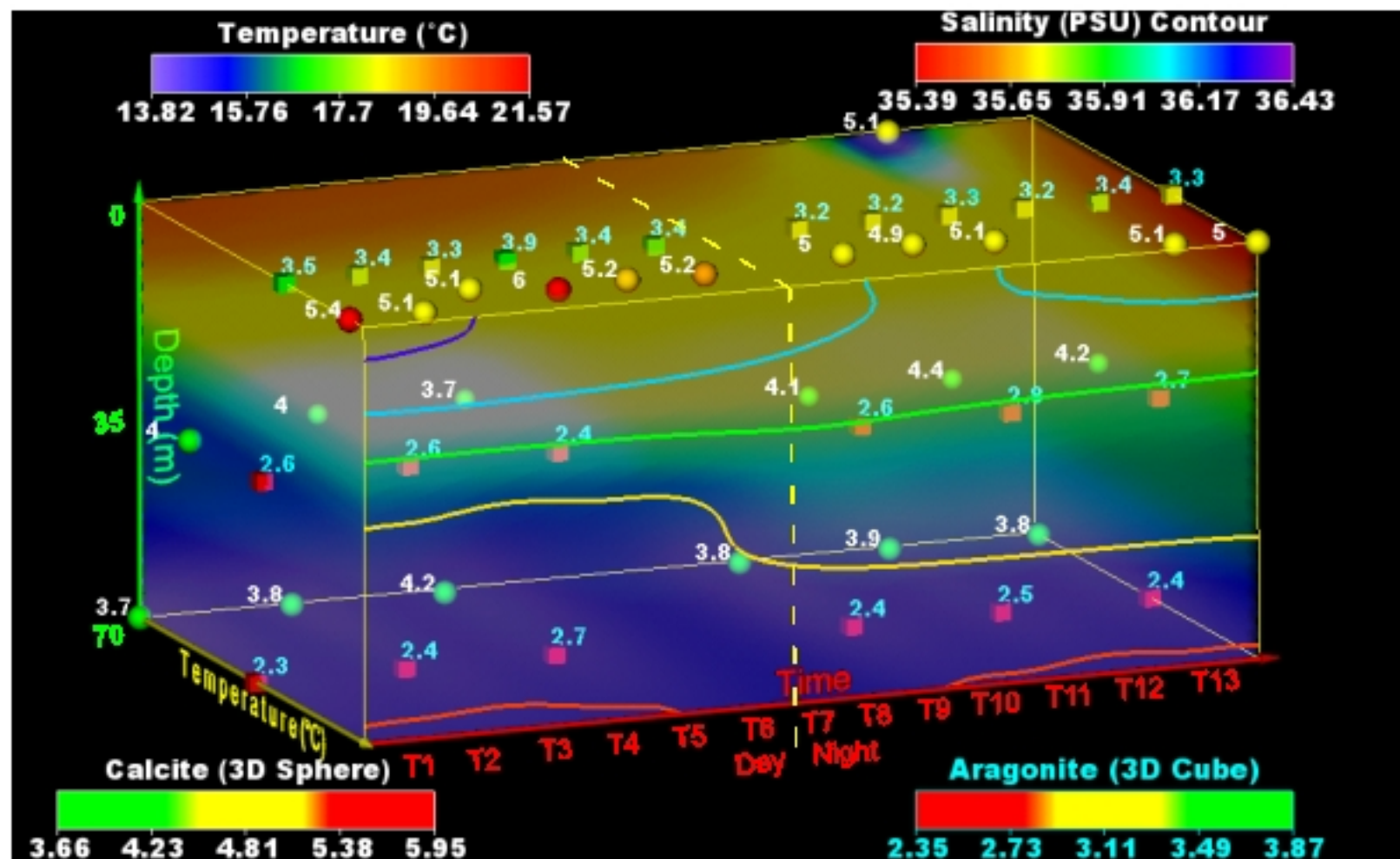


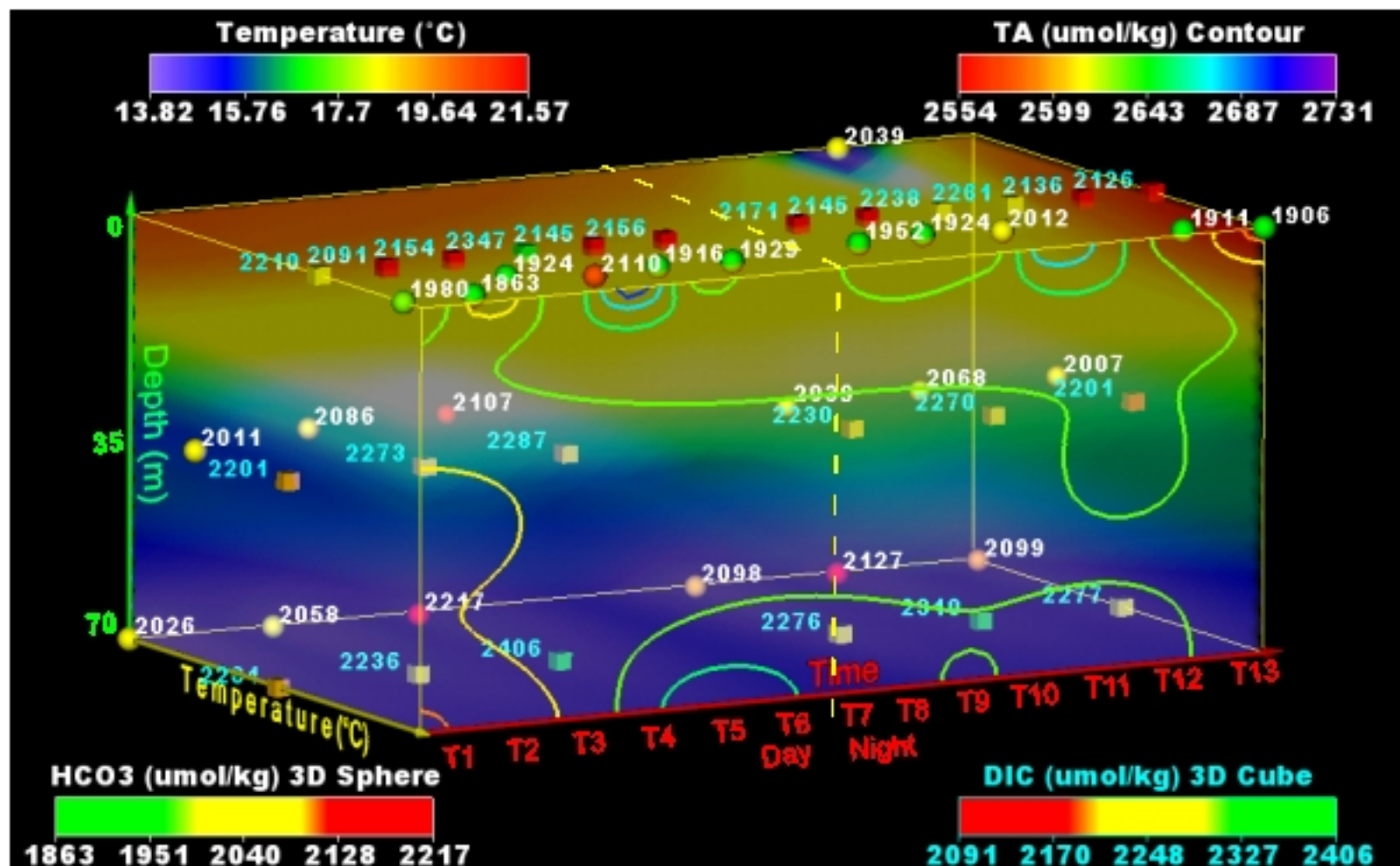












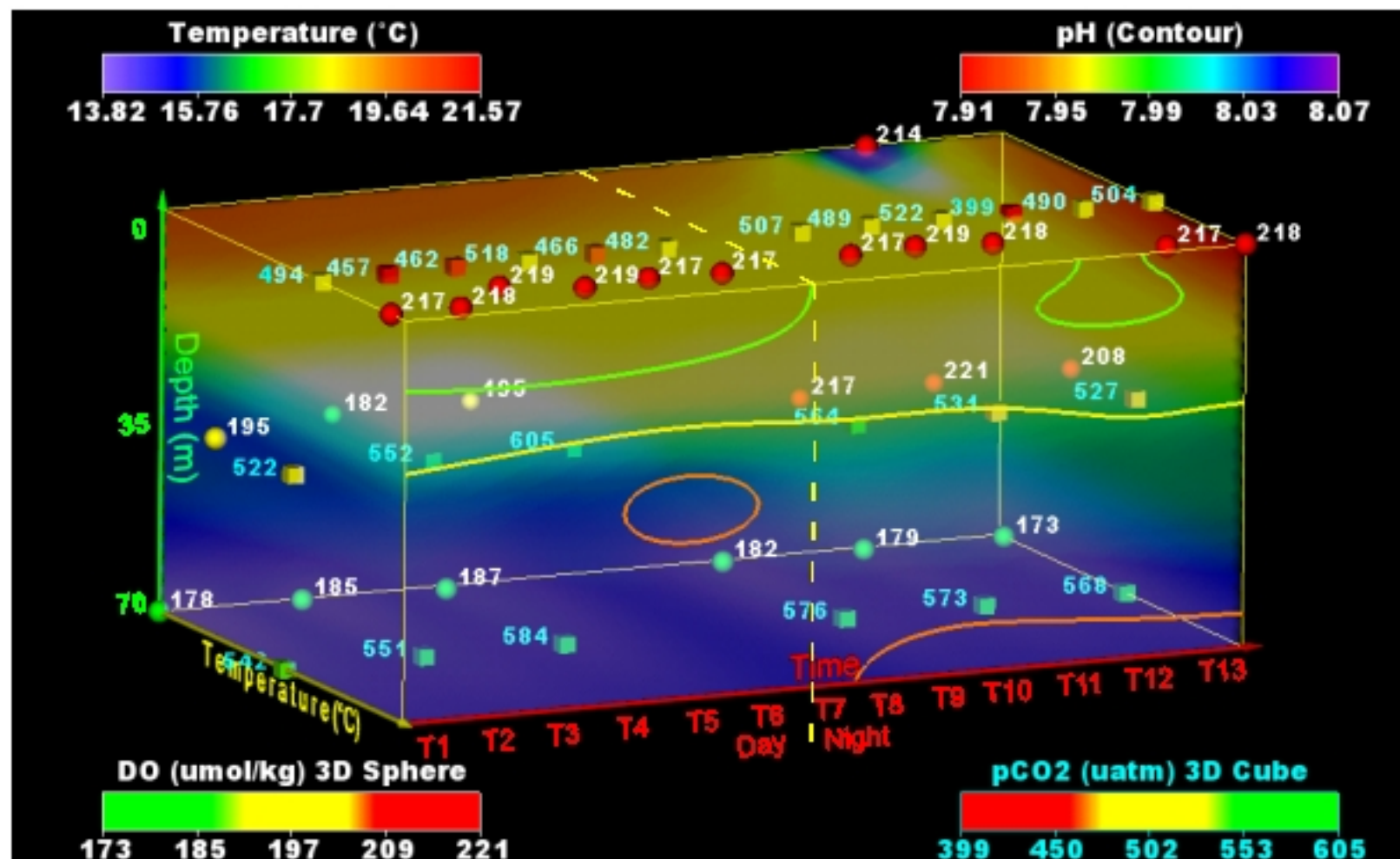


Table 1. Localization and depth of stations(1, 2, 3, and 4) in a transect.

Station	Coordinates (GGG°mm,m')	Distance to the coast (km)	Depth (m)
1	22°59.9125' S 042° 00.8878 W	0.130	20
2	23°01.7175 S 042° 02.8203 W	4.84	75
3	23°03.4733 S 042°04.7352 W	9.46	85
4	23°05.3426 S 042° 06.7028 W	14.29	100

Table 2. Calcium and boron concentration, in $\mu\text{mol/L}$, in the sea water at three depths: surface (s), middle (m), and bottom (b) at the four sampling stations.

Station	B ^a $\mu\text{mol/L}$	B ^c $\mu\text{mol/L}$	Δ $\mu\text{mol/L}$	Ca ^a $\mu\text{mol/L}$	Ca ^c $\mu\text{mol/L}$	Δ $\mu\text{mol/L}$
E1s	412	411	1	11073	10618	456
E1m	419	412	7	11091	10584	507
E1b	425	411	14	11126	10777	349
E2s	403	411	-8	11073	10990	84
E2m	410	411	-2	11231	10857	373
E2b	425	412	13	11423	10614	809
E3s	408	410	-2	11248	10954	294
E3m	412	411	1	11300	10772	528
E3b	418	412	6	11493	10545	948
E4s	406	410	-4	11266	10842	424
E4m	413	411	2	11353	10938	415
E4b	422	412	11	11580	10792	788

B^a = total analyzed boron. B^c = total calculated boron (AQM Program). Ca^a = total analyzed calcium. Ca^c = total calculated calcium (AQM Program).