



HAL
open science

Concentrations and atmospheric exchanges of carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) in a tropical eutrophic estuary (Guanabara Bay, RJ, Brazil)

Luiz Carlos Cotovicz Junior

► **To cite this version:**

Luiz Carlos Cotovicz Junior. Concentrations and atmospheric exchanges of carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) in a tropical eutrophic estuary (Guanabara Bay, RJ, Brazil). Ocean, Atmosphere. Université de Bordeaux; Universidade federal fluminense (Niteroi, Brésil), 2016. English. NNT: 2016BORD0034 . tel-01327933

HAL Id: tel-01327933

<https://theses.hal.science/tel-01327933v1>

Submitted on 7 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée en co-tutelle à

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX

Ecole Doctorale Sciences et Environnement

Par: **Luiz Carlos COTOVICZ JUNIOR**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Biogéochimie et écosystèmes

Concentrations et échanges atmosphériques de gaz carbonique (CO₂) et de méthane (CH₄) dans un estuaire tropical eutrophe (Baie de Guanabara, RJ, Brésil)

Soutenue le 15/03/2016

Devant la commission d'examen composée de:

Mme. Patricia Moreira Turcq Chargée de Recherche à l'IRD, UMR GET, Lima, Pérou	Rapporteur
Mme. Rozane Valente Marins Professora, Universidade Federal do Ceara, Brasil	Examineur
Mme. Letícia Cotrim da Cunha Professora, Universidade Estadual de Rio de Janeiro, Brasil	Examineur
M. Alberto Vieira Borges Maître de Recherche eu FNRS, Université de Liège, Belgique	Rapporteur
M. William Zamboni de Mello Professor, Universidade Federal Fluminense, Brasil	Examineur
M. Bastiaan Adrian Knoppers Professor, Universidade Federal Fluminense, Brasil	Directeur de Thèse
M. Gwenaël Abril Directeur de Recherche au CNRS, Université de Bordeaux	Directeur de Thèse
M. Pierre Anschutz Professeur, Université de Bordeaux	Président
M. Humberto Marotta Professor, Universidade Federal Fluminense, Brasil	Invité
Mme. Nilva Brandini Pesquisadora, Universidade Federal Fluminense, Brasil	Invité, Co-Directrice de Thèse

LUIZ CARLOS COTOVICZ JUNIOR

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, em Cotutela com L' Université de Bordeaux como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador Brasileiro:

Prof. Dr. Bastiaan Adriaan Knoppers

Orientador Francês:

Dr. Gwenaël Yves Abril

Coorientadora:

Dr^a. Nilva Brandini

NITERÓI
2016

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Bastiaan Adriaan Knoppers, pela orientação, oportunidade de realização desse trabalho e enormes ensinamentos no decorrer desses 6 anos de orientação. Agradeço a confiança depositada e todo o apoio direcionado para a minha formação acadêmica.

Ao Dr. Gwenaël Abril, pela orientação, valiosos ensinamentos em uma nova temática, críticas construtivas e apoio durante a etapa da tese na Universidade de Bordeaux. Também não posso deixar de mencionar seus esforços para a implementação da tese em cotutela.

À Dr^a. Nilva Brandini, pela co-orientação, imensurável ajuda e acompanhamento ao longo da tese, sempre muito prestativa e pronta para ensinar.

À Meiber Nunes, responsável pela cooperação internacional, incluindo a redação do acordo de cotutela. Agradeço os esforços direcionados para a minha ida à Bordeaux, além dos seus conselhos, confiança e otimismo.

Aos Professores Dr. Alberto Vieira Borges, Dr^a. Patrícia Moreira Turcq, Dr. Pierre Anschutz, Dr^a. Rozane Valente Marins, Dr^a. Letícia Cotrim da Cunha e Dr. William Zamboni de Mello pela composição da banca de doutorado, com seus valiosos comentários e sugestões. Agradeço também ao professor Dr. Humberto Marotta pela participação na banca como convidado.

Aos Professores membros da pré-banca Dr. Wilson Machado e Dr. William Zamboni de Mello pelas correções e sugestões na primeira versão do manuscrito.

Ao Professor Dr. Alberto Vieira Borges pela disponibilização dos dados de CO₂ e CH₄.

Ao técnico Dominique Poirier da *Université de Bordeaux* pelo suporte e ensinamentos nos procedimentos laboratoriais do EPOC (ECOBIOC), sempre muito prestativo e descontraído. Merci Domi! À técnica Ludmila Costa, da Universidade Federal Fluminense, pelo suporte nas etapas laboratoriais, organização das amostras e pela hora descontraída do cafezinho.

Aos Professores Dr. Renato Campello Cordeiro (UFF) e Dr. Eduardo Negri de Oliveira (UERJ) pelo apoio logístico, coletas de campo, discussões e disponibilização de equipamentos. Ao barqueiro Alexandre Serrano pelo auxílio e suporte durante os trabalhos de campo.

Ao Professor Dr. Paulo Ricardo Peter Medeiros (UFAL) pela colaboração logística nas campanhas amostrais no Rio São Francisco (AL).

Aos professores Abdel Siffedine (IRD) e Bruno Turcq (IRD) pelo transporte das amostras (e que não foram poucas!). Abdel fez a “ponte” Rio-Paris, e Bruno fez a “ponte” Paris-Bordeaux.

Ao CNP, pela concessão da bolsa de doutorado. E ao Programa do CNPq Ciências sem Fronteiras, pelo financiamento do projeto “*CO₂ fluxes in Brazilian Coastal Ecosystems*” Proc. Nr. 401.726/2012-6, no qual essa tese está inserida, com a concessão da bolsa de doutorado sanduíche (modalidade SWE) em Bordeaux. O financiamento desse projeto possibilitou o acordo de cotutela de doutorado entre a Universidade Federal Fluminense e a *Université de Bordeaux*.

Às secretarias do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental da Universidade Federal Fluminense e da *Ecole doctorale sciences et environements* da *Université de Bordeaux* por todo o suporte necessário para o desenvolvimento dessa tese.

Ao pessoal do Laboratório de Biogeoquímica Marinha da Universidade Federal Fluminense, Nilva Brandini, Suzan Costa, Ludmila Costa e Bruno Libardoni pelo suporte, ajuda mútua, convivência e momentos de descontração, tornando os dias de trabalho mais agradáveis.

Au personnel du laboratoire EPOC, l'ECOBIOC, Gwenaël Abril, Pierre Anschutz, Bruno Deflandre, Henry Etcheber, Dominique Poirier, Celine Charbonnier, et les étudiants, Loris Deirmendjian, Damien Buquet, Katixa Lajaunie-Salla, Camilla Lienart et Arthur Robinet pour m'avoir fait un accueil chaleureux, d'avoir fait preuve de patience avec « le Brésilien », de m'avoir soutenu dans mon travail, pour les échanges scientifiques et aussi pour la bonne ambiance qui ont facilité mon intégration au laboratoire.

A todos os professores, pesquisadores, funcionários e alunos da Universidade Federal Fluminense e da *Université de Bordeaux*, que de alguma forma contribuíram para a realização dessa pesquisa.

Ao pessoal da Superintendência de Tecnologia da Informação (STI) da Universidade Federal Fluminense pelo suporte técnico da vídeo-conferência durante a defesa de doutorado.

A todos os meus amigos e colegas, pela troca de experiências, por elevar o ânimo nas horas difíceis, pela cervejinha gelada (na França nem tão gelada assim), pelo futebol, pelo surf, pelo snowboard, pelas festas, pelas horas muito agradáveis de companhia, conversas, tornando a vida mais alegre e enriquecedora. Seria injusto da minha parte colocar aqui os nomes, pois certamente não incluiria todos. Se você, meu amigo, está lendo essa passagem, deixo aqui o meu muito obrigado!

À minha namorada, Katixa Lajaunie-Salla, pelos momentos de amor e conforto, sempre prestativa, contribuindo também com ensinamentos de uma cultura diferente.

À minha família, meus irmãos e especialmente aos meus pais. Por serem a inspiração, o espelho, o alicerce e a minha fortaleza. Só tenho que agradecer por tudo que vocês são e representam em minha vida. Divido com vocês os méritos dessa conquista.

À Deus, a força superior. Porque não deixei de recorrer à minha fé, principalmente nos momentos difíceis, e sempre fui correspondido.

“Le seul véritable voyage, le seul bain de Jouvence, ce ne serait pas d’aller vers de nouveaux paysages, mais d’avoir d’autres yeux, de voir l’univers avec les yeux d’un autre, de cent autres, de voir les cent univers que chacun d’eux voit, que chacun d’eux est”.

*À la recherche du temps perdu,
Marcel Proust*

RESUMO

As taxas de produção, transformação, emissão e sedimentação de carbono na interface terra-mar são significantes globalmente, porém pobremente quantificadas nas regiões tropicais. O aumento acelerado nas concentrações atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) alerta a importância do monitoramento e quantificação das concentrações e fluxos desses gases do efeito estufa na zona costeira. A redação da presente tese foi separada em capítulos. Os capítulos 1 e 2 apresentam a introdução geral do trabalho e o estado da arte do conhecimento da temática da tese, sobre a dinâmica de CO₂ e CH₄ em estuários. O capítulo 3 contém a descrição do sistema de medição contínua e *on-line* da pressão parcial do CO₂ (*p*CO₂) e comparações entre as medições contínuas com estimativas indiretas calculadas a partir da alcalinidade total (AT) e pH da água em dois estuários contrastantes: a Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, e o estuário do Rio São Francisco, AL. Na Baía de Guanabara, um estuário dominado pela forçante marinha e altamente impactado por atividades antrópicas, os valores calculados e medidos da *p*CO₂ mostraram excelente concordância ($R^2 = 0.95$, $p < 0.0001$). Em contraste, no estuário do Rio São Francisco, onde o gradiente salino completo foi amostrado, importantes superestimativas foram verificadas nos valores calculados em algumas amostras de água doce. A superestimativa média foi de 72%, chegando ao valor extremo de 737%. Esses erros foram atribuídos à contribuição da alcalinidade orgânica e à baixa capacidade de tamponamento do sistema carbonato sob condições de água doce, de baixo pH e baixa AT. Os capítulos 4 e 5 apresentam os resultados das variações temporais e espaciais nas concentrações e fluxos de CO₂ e CH₄ na interface água-atmosfera na Baía de Guanabara. O estudo foi conduzido entre Abril de 2013 e Abril de 2014 com monitoramento contínuo da *p*CO₂, temperatura, salinidade, fluorescência e oxigênio dissolvido (OD). Amostragens discretas foram realizadas para CH₄, clorofila *a* e nutrientes inorgânicos dissolvidos. As concentrações anuais de CO₂ e CH₄ variaram entre 22-3715 ppmv e 18-10350 nmol L⁻¹, respectivamente. Marcantes subsaturações da *p*CO₂ na água em relação à *p*CO₂ atmosférica foram prevalentes em águas rasas, confinadas e termicamente estratificadas principalmente no verão, enquanto supersaturação foi restrita às proximidades da desembocadura de rios poluídos e efluentes de esgotos. O CO₂ também apresentou variações diurnas em função dos processos de fotossíntese e respiração, com maiores valores no período noturno. O CH₄ apresentou sobressaturação em todas as amostras, com as concentrações mais altas próximas de localidades com maior influência antrópica. A produção de metano pareceu ser pequena na região amostrada em função da competição com a redução de sulfato, sendo a maior parte do CH₄ sustentada por fontes alóctones (rios poluídos e esgoto doméstico). Contrariamente à maioria dos sistemas estuarinos, a Baía de Guanabara foi considerada um sumidouro anual de CO₂ em função da concomitância entre alta incidência de radiação fotossinteticamente ativa (PAR), estratificação térmica e alta disponibilidade de nutrientes, que promoveram grandes florações de fitoplâncton e autotrofia (metabolismo autotrófico de 52,1 mol C m⁻² ano⁻¹). Os fluxos de CO₂ na interface água-atmosfera foram da ordem de -9,6 a -18,3 mol C m⁻² ano⁻¹. Os fluxos calculados de metano ficaram entre 0,20 e 0,35 mol C m⁻² ano⁻¹, e estão bem acima da média dos valores documentados em outros estuários mundiais, mostrando que a poluição pode ser um importante fator nas emissões estuarinas. Dessa forma, a eutrofização pareceu amplificar o sumidouro de CO₂, enquanto a poluição orgânica pareceu amplificar a emissão de CH₄. Comparando os fluxos de CO₂ e CH₄ em termos de emissões equivalentes de CO₂ (CO₂-eq), as emissões de CH₄ reduziram o caráter sumidouro do CO₂ em aproximadamente 16%. Esses resultados indicam que mais estudos são necessários em regiões estuarinas tropicais cobrindo diferente tipologias, pois a maioria dos trabalhos publicados até o momento se concentraram em estuários temperados e dominados por rios.

Palavras-Chave: Trocas atmosféricas. Gases do efeito estufa. CO₂. CH₄. Carbono costeiro. Estuários. Eutrofização.

ABSTRACT

The production, transformation, emission and burial of carbon at the land-ocean interface are globally significant, but rather poorly quantified in tropical regions. The increasing atmospheric concentrations of dioxide carbon (CO₂) and methane (CH₄) alerts to the importance and necessity of monitoring and quantifying the concentrations and fluxes of these greenhouse gases at coastal zone. The present doctoral thesis was divided into several chapters. Chapter 1 presents a general introduction to the thesis. Chapter 2 corresponds to a general introduction which focuses on the state of art of knowledge of the thesis subject, dealing with the CO₂ and CH₄ dynamics in estuaries. Chapter 3 describes the system applied for the online and continuous measurements of the aquatic partial pressure of CO₂ (*p*CO₂) and compares its estimate between the method of the continuous measurements with indirect estimates based on calculations with total alkalinity and pH in two contrasting Brazilian estuaries. One being the marine dominated and highly anthropogenically disturbed Guanabara Bay (State of Rio de Janeiro, SE-Brazil) and the other, the oligotrophic Sao Francisco River Estuary (State of Alagoas, NE-Brazil), impacted by dams. For Guanabara Bay, the measured and calculated *p*CO₂ values showed an excellent agreement ($R^2 = 0.95$, $p < 0.0001$). In contrast, the Sao Francisco estuary, showed good agreements between both methods in the estuarine mixing zone but not for its freshwater end member samples, which yielded substantial overestimations for the calculated *p*CO₂. The average overestimation was 72%, reaching 737%. These discrepancies were attributed to the interference of organic alkalinity in the calculations particular in acid, poorly buffered freshwaters. Chapters 4 and 5 correspond to the part of this study, addressing the results of the temporal and spatial variations of CO₂ and CH₄ concentrations and atmospheric exchanges in Guanabara Bay. The study was conducted between April 2013 and April 2014, with continuous on line monitoring along trajectories of *p*CO₂, temperature, salinity, fluorescence and dissolved oxygen. In addition, discrete sampling was performed at fixed stations along the trajectories for CH₄, Chlorophyll *a* and dissolved inorganic nutrients. The annual concentrations of CO₂ and CH₄ ranged between 22-3715 ppmv and 18-10350 nmol L⁻¹, respectively. Marked undersaturations of *p*CO₂ were prevalent in shallow, confined and stratified waters especially at summertime, whereas oversaturations were restricted to the vicinity of the polluted river mouths and effluent discharge. The CO₂ presented diurnal variations related to the processes of photosynthesis and respiration, with higher values at night-time period. CH₄ was oversaturated in all samples, with higher concentrations primarily in the polluted regions. Methanogenesis seemed to be low in the sampled regions due to the competition with sulphate-reduction, with the major part of the CH₄ sustained by allochthonous sources, derived from the sewage network. In contrast to the major part of the world's estuarine systems, Guanabara Bay was considered a strong sink of CO₂ due to concomitant effects of high photosynthetically active radiation intensity (PAR), thermal stratification and net autotrophy (autotrophic metabolism of 52.1 mol C m⁻² yr⁻¹). The air-water CO₂ fluxes were between -9.6 and -18.3 mol C m⁻² yr⁻¹. The calculated methane emissions were between 0,20 and 0,35 mol C m⁻² yr⁻¹, and were well-above of the world-average documented for other estuarine systems, showing that pollution can be an important factor in coastal CH₄ emissions. As such, eutrophication seemed to amplify the CO₂ sink, whereas the organic pollution seemed to amplify the CH₄ emissions. Comparing the CO₂ and CH₄ in terms of CO₂ equivalent emissions (CO₂-eq), emissions of CH₄ reduced the CO₂ sink by about 16%. These results indicate that studies of tropical estuaries covering different types of systems need to be enhanced, as most part of studies were conducted in river-dominated and temperate estuaries.

Keywords: Atmospheric exchange. Greenhouse gases. CO₂. CH₄. Coastal carbon. Estuaries. Eutrophication.

RESUME

Les taux de production, transformation, émission et sédimentation de carbone à l'interface continent-océan sont significatifs à l'échelle globale, mais encore sujets à de fortes incertitudes en particulier dans les régions tropicales. De même, l'augmentation des concentrations atmosphériques de dioxyde de carbone (CO₂) et de méthane (CH₄), oblige la communauté scientifique à développer des méthodes pour quantifier les concentrations et les flux dans la zone côtière. Cette thèse se présente sous forme de 5 chapitres. Les chapitres 1 et 2 présentent une introduction générale et l'état de l'art sur la dynamique du CO₂ et du CH₄ dans les systèmes estuariens. Le chapitre 3 décrit le système de mesure en temps réel de la pression partielle en CO₂ (*p*CO₂), ainsi qu'une comparaison de ces mesures directes avec les estimations indirectes à partir de l'Alcalinité et du pH de l'eau dans deux estuaires brésiliens contrastés : la baie de Guanabara, (Etat de Rio de Janeiro), et l'estuaire du fleuve São Francisco (Etat d'Alagoas). Dans la baie de Guanabara, un estuaire à dominance marine et fortement impacté par les activités anthropiques, les valeurs de *p*CO₂ calculées et mesurées sont très cohérentes ($R^2 = 0.95$, $p < 0.0001$). Au contraire, dans l'estuaire du São Francisco, où la totalité du gradient salin a été échantillonné, des surestimations importantes des *p*CO₂ calculées par rapport aux valeurs mesurées ont été observées dans certains échantillons d'eau douce ; la surestimation moyenne pour l'estuaire était de 74%, atteignant des valeurs extrêmes de 737%. Ces erreurs sont attribuées à une contribution d'alcalinité organique et à un faible pouvoir tampon dans les eaux douces aux pH acides et aux faibles valeurs d'alcalinité. Les chapitres 4 et 5 présentent les variations spatio-temporelles des concentrations et flux de CO₂ et de CH₄ à l'interface eau-atmosphère dans la baie de Guanabara. L'étude a été conduite entre Avril 2013 et Avril 2014, avec des mesures continue de *p*CO₂, température, salinité, fluorescence e oxygène dissous (OD). Un échantillonnage discret a été réalisé pour déterminer les concentrations en CH₄, Chlorophylle et nutriments inorganiques dissous. Les concentrations de CO₂ et CH₄ variaient entre 22 et 3715 ppmv et entre 18 et 10350 nmol L⁻¹, respectivement. Des sous-saturations marquées en CO₂ prédominaient dans les eaux peu profondes, confinées et stratifiées thermiquement principalement en été, tandis que les sursaturations en CO₂ étaient restreintes aux régions proximales aux débouchés de fleuves et aux rejets d'eaux usées urbaines. Les concentrations en CO₂ variaient aussi à l'échelle diurne en fonction de l'activité de photosynthèse et de respiration, avec des maximaux en fin de nuit. Tous les échantillons étaient sursaturés en CH₄, avec des concentrations maximales à proximité des rejets urbains. Cette distribution suggère que la production de CH₄ dans les sédiments de la baie est faible du fait de la compétition entre sulfato-réduction et méthanogénèse, la majorité du CH₄ provenant d'apports en provenance du réseau d'égout. Contrairement à la plupart des systèmes estuariens, la baie de Guanabara se comporte comme un puits de CO₂, favorisé par de fortes radiations lumineuses, une stratification thermique et une grande disponibilité en nutriments, qui génèrent des floraisons phytoplanctoniques et un métabolisme autotrophe de 52,1 mol C m⁻² an⁻¹. Les flux calculés de CO₂ à l'interface eau-air étaient de -9,6 à -18,3 mol C m⁻² an⁻¹. Ceux de CH₄ se situaient entre 0,20 et 0,35 mol C m⁻² an⁻¹, et sont bien supérieurs à la moyenne des valeurs documentés dans d'autres estuaires mondiaux, ce qui indique que la pollution urbaine peut être un facteur important d'émission de CH₄. Ainsi, l'eutrophisation semble amplifier le pompage de CO₂ tandis que la pollution organique amplifie les émissions de CH₄. En comparant les deux gaz en termes d'équivalents CO₂, les émissions de CH₄ réduisent le pompage de CO₂ d'environ 16%. Ces résultats indiquent que davantage d'études sont nécessaires en régions tropicales en caractérisant des estuaires de différentes typologies, car les majorités des travaux menés jusqu'ici concernent les systèmes tempérés de type fluvial.

Mots-Clés: Échanges atmosphériques. Gaz à effet de serre. CO₂. CH₄. Estuaires. Eutrophisation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Desenho esquemático representando o balanço global de CO₂. Os dados representam valores médios anuais para o período compreendido entre 2004 e 2013. As setas em vermelho representam a direção dos fluxos, e os números representam os fluxos em GtC ano⁻¹..... 19
- Figura 2** - Principais fontes naturais e antropogênicas de CH₄ para a atmosfera. Os números representam estimativas anuais mínimas e máximas das emissões de CH₄ para o período entre 1980 e 2010, em Tg CH₄ ano⁻¹.34
- Figura 3** - Variação na porcentagem de remineralização de carbono orgânico em associação com redução de sulfato e produção de metano em função do fluxo de carbono orgânico reativo para os sedimentos.36
- Figura 4** - Relação entre coeficiente de troca e velocidade do vento para rios, estuários, e oceano aberto. Os polígonos incluem valores mínimos e máximos de k₆₀₀.43
- Figura 5** - Mapa da Baía de Guanabara. As diferentes cores representam as profundidades médias. Também é delimitada a área da APA de Guapimirim, na parte nordeste da baía. Os números representam a compartimentalização da baía em setores.44
- Figura 6** - Mapa contendo os vetores das velocidades das correntes e uma situação típica de preamar de sizigia.47
- Figura 7** - Mapa contendo os vetores das velocidades das correntes em uma situação típica de baixamar de sizigia.48
- Figura 8** - Mapas contendo as áreas de estudos contempladas na presente pesquisa. O Mapa da Figura 1a apresenta a Baía de Guanabara (RJ) com a localização das principais cidades no entorno, as linhas isobatimétricas (de 10 e 20 m) e os pontos de amostragens. A Figura 1b representa o sistema estuarino do Rio São Francisco (SE/AL), com os referentes pontos amostrados e a localização das cidades situadas ao seu arredor.....56
- Figura 9** - Desenho esquemático mostrando o sistema de medição online e contínuo dos parâmetros físico químicos considerados na presente pesquisa. O sistema apresenta uma única entrada de água, que se bifurca e distribui o fluxo para dentro do sistema. Uma parte do fluxo é direcionada para a multisonda e o pH metro. A outra parte do fluxo de água é direcionada para o equilibrador. O sistema de equilíbrio consiste em um fluxo de água constante, do topo para a base do equilibrador, e um fluxo de ar constante, da base para o topo (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001). O preenchimento com bolas de gude aumenta a área superficial dentro do equilibrador e permite rápida equilíbrio entre as fases líquida e gasosa da pCO₂. A circulação de ar conta com uma bomba reguladora de fluxo, dissecante de ar e um sensor infravermelho não dispersivo para detecção do CO₂. Todos os dados são gravados com intervalo de tempo de 1 minuto, juntamente com a posição geográfica da embarcação (ABRIL et al., 2014).58
- Figura 10** - Variação da pCO₂ em função do tempo para os experimentos relacionados com o tempo de equilíbrio. A curva em cinza representa o tempo de equilíbrio após adição de 0,5 ml de ácido, e a curva em preto representa o tempo de equilíbrio após adição de 1 ml de ácido. O gráfico também apresenta a marcação do tempo de equilíbrio de 90% (T = 90%) para ambas as curvas.60
- Figura 11** - Comparação entre os valores da pCO₂ calculados e medidos. Os pontos em cinza se referem aos dados da Baía de Guanabara (BG), e os pontos em preto se referem aos dados do Estuário do Rio São Francisco (RSF). A Figura 4a contém todos os resultados obtidos nessa comparação. A Figura 4b representa somente os pontos inseridos dentro do quadrado desenhado

na Figura 4a para melhor visualização da comparação entre os valores calculados e medidos na escala entre 0 e 5000 ppmv.62

Figura 12 - Comparação da superestimativa, em porcentagem, dos valores medidos da $p\text{CO}_2$ entre os dois sistemas estuarinos. Os pontos em cinza se referem a Baía de Guanabara (BG, e os pontos em preto se referem ao Estuário do Rio São Francisco (RSF). O gráfico a) apresenta a superestimativa em função dos valores de pH; O gráfico b) apresenta a superestimativa em função da alcalinidade total; O gráfico c) apresenta a superestimativa em função da salinidade. 64

Figura 13 - Impacto do erro analítico de 0,05 unidades na medição do pH sobre o cálculo da $p\text{CO}_2$. O gráfico apresenta resultados para condições típicas das águas da Baía de Guanabara (salinidade 30, temperatura 25°C, AT 2 mmol kg⁻¹) e nas águas do estuário do Rio São Francisco (salinidade 10, temperatura 25°C, AT 1 mmol kg⁻¹). O gráfico apresenta resultados do erro absoluto e erro relativo no cálculo da $p\text{CO}_2$65

Figura 14 - O mapa e os gráficos apresentam exemplos da aplicação do sistema de medição contínuo com resultados obtidos na Baía de Guanabara. A linha em preto no mapa se refere a trajetória da embarcação, e a seta o sentido do trajeto. Os gráficos a), b), c), d), e), f) se referem aos valores da $p\text{CO}_2$, OD, pH, clorofila a, salinidade e temperatura obtidos durante a trajetória. A estrela em preto no mapa se refere a localização de um fundeio de 25 horas, quando foi testada a potencialidade de monitoramento do sistema de medição em julho de 2013. O gráfico g) apresenta as variações diurnas de $p\text{CO}_2$ e OD obtidos durante essa amostragem e o gráfico h) apresenta as variações diurnas da temperatura e salinidade. Dentro dos gráficos g) e h) foram realizadas separações entre os períodos de maré enchente (Ench.) e maré vazante (Vaz.). A parte sombreada nos gráficos representam o período noturno de coleta.66

Figura 15 - Map of Guanabara Bay. Dark grey indicates the urbanized areas. Green areas represent the mangrove localization. Black points represent the locations of the discrete sampling, black lines are isobaths, red squares represent the locations of the airports with meteorological stations, and blue lines delimit the different sectors in the bay (S1 to S5).73

Figura 16 - Meteorological conditions during the sampling period (in green) compared with historical values (1951 – 2014, in blue). (a) Presents the monthly accumulated precipitation; (b) presents the monthly average of atmospheric temperature.80

Figura 17 - Typical vertical profiles of salinity, temperature, dissolved oxygen (DO) and chlorophyll a (Chl a) in water column. Profiles are shown for S1, S3 and S5 in summer and winter conditions. Note the different depth scale for S5. The dotted line in (k) and (l) shows the night-time period profile (07:00), whereas the full line shows a daytime (12:30) for the same station83

Figura 18 - Concentration maps of continuous $p\text{CO}_2$ measurements in surface waters of Guanabara Bay for all sampling campaigns.85

Figura 19 - Diurnal variations of $p\text{CO}_2$ concentrations. The ship back and forth tracks are indicated as red lines in small maps. Arrows show the boat direction and sampling time are indicated along each track. Blue parts of the tracks are considered as nighttime (< 9:30 AM) and green parts as daytime (> 9:30 AM). Inserted small graphs also show the water $p\text{CO}_2$ evolution versus time, and shadow area represents the sampling before 9:30 AM (nighttime). The grey lines indicate the atmospheric $p\text{CO}_2$ (400 ppmv). Note the different $p\text{CO}_2$ scales87

Figura 20 - Figure 6. Box plots (maximum, percentile 75%, median, percentile 25% and minimum) of $p\text{CO}_2$ data for all the campaigns (a), and for each individual sectors (b, c, d, e and f). Black box plots represents the nighttime data (< 9:30 AM), when available, and white box plots represent daytime data (> 9:30 AM).89

Figura 21 - Relationship between the excess dissolved inorganic carbon (E-DIC) and apparent utilization of oxygen (AOU) in Guanabara Bay (green dots) compared to those reported in 24 estuarine environments (red dots, Borges and Abril, 2011). The 1:1 line represents the quotient between CO ₂ and O ₂ during the processes of photosynthesis and respiration.	94
Figura 22 - Principal Components Analysis (PCA) based on mean values for each sampling campaign of the physical and biogeochemical properties of the water (temperature, salinity, <i>p</i> CO ₂ , DO and Chl <i>a</i>) and meteorological conditions (wind velocity and accumulated precipitation of 7 days before each survey). The data-set was normalized by z-scores.....	95
Figura 23 - Location of the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. The Bay was divided into five sectors in order to analyse spatial heterogeneity. The black triangles represent the sampling stations. The two white stars represent the locations of the airports with the meteorological stations. The different colour tonalities represents the demographic occupation around the bay, with the most dark colour representing the most densely populated areas.	108
Figura 24 - Figure 2. Box plots (maximum, percentile 75%, median, percentile 25% and minimum) of CH ₄ concentrations for all sampling campaigns (a) and for each individual sector 1-5 (b, c, d, e and f). Note that graphs are in logarithm scales.	116
Figura 25 - Composite maps showing the spatial distributions of the CH ₄ concentrations (a) and salinity (b) in surface waters of the Guanabara Bay for all sampling periods.....	116
Figura 26 - Relationship between CH ₄ concentrations and salinity for each sector of Guanabara Bay.....	117
Figura 27 - Bi-dimensional plot of factor 1 and factor 2 obtained by Principal Component Analysis (PCA) using averaged data for each sampling campaign for CH ₄ , <i>p</i> CO ₂ , DO, Chl <i>a</i> , temperature, salinity, PAR, wind velocity and accumulated precipitation of 7 days. <i>p</i> CO ₂ and PAR data are from Cotovicz Jr. et al. (2015).	119
Figura 28 - Rank of averaged dissolved CH ₄ concentrations (nmol L ⁻¹) in estuarine environments. Data compiled from the literature as reported in appendix 1.	124
Figura 29 - Average CH ₄ dissolved concentrations (nmol L ⁻¹) vs. average partial pressure of CO ₂ (<i>p</i> CO ₂ in μatm) in 19 estuarine systems. This figure was adapted from Borges and Abril (2011). The appendix 2 presents the included systems and references.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sumário das estimativas globais de fluxos de CO ₂ na interface água-atmosfera em sistemas estuarinos.	30
Tabela 2 - Resultados dos testes do tempo de resposta do sistema de equilíbrio	60
Tabela 3 - Sumário dos parâmetros físico-químicos das águas da Baía de Guanabara e Estuário do Rio São Francisco contendo média, desvio padrão, mínimo e máximo.....	63
Tabela 4 - Mean (\pm standard deviation), minimum, maximum and number of observations (N) of the principal physicochemical properties of the waters of Guanabara Bay for the sampling period separated by sectors	81
Tabela 5 - Summary of calculated mean values for wind speed (U_{10}), gas exchange coefficient (k_{600}) and CO ₂ fluxes at the air-sea interface in each sectors and entire Guanabara Bay. Diurnal variations (nighttime < 9:30 AM; daytime > 9:30 PM) seasonal means (winter and summer) and time-integrated values are reported. W92 are the data calculated according to k_{600} of Wanninkhof (1992), RC01 are the data calculated according to k_{600} of Raymond and Cole (2001), and A09 are data calculated according to k_{600} of Abril et al. (2009).	90
Tabela 6 - Summary of the documented carbon fluxes in the Guanabara Bay.	101
Tabela 7 - Mean, standard deviation, minimum and maximum values of the main physico-chemical water properties of Guanabara Bay, for each sector and season. Where: temp. = temperature, sal. = salinity, DO = dissolved oxygen, Chl <i>a</i> = chlorophyll <i>a</i> , NO ₃ -N = nitrate, NO ₂ -N = nitrite, NH ₄ ⁺ - N = ammonium, PO ₄ - P = phosphate, pCO_2 = pressure partial of CO ₂ , CH ₄ = methane, DL = detection limit.....	114
Tabela 8 - Comparison between surface and bottom waters for temperature, salinity, DO, NH ₄ and CH ₄ (average concentrations \pm standard deviation; n = 43).	118
Tabela 9 - Spearman correlation matrix for accumulated precipitation of 7 days (Accum Prec 7; mm), wind velocity (Wind; cm s ⁻¹), dissolved oxygen (DO; %sat), chlorophyll <i>a</i> (Chl <i>a</i> ; μ g L ⁻¹), pCO_2 (μ atm), salinity, temperature (Temp; °C) and CH ₄ (nmol L ⁻¹) in the Guanabara Bay. The values were established with averages for each sampling campaign. The values of pCO_2 were included from the data published by Cotovicz Jr. et al. (2015).....	119
Tabela 10 - Annual average concentrations of CH ₄ , current velocity, wind velocity (U_{10}), gas exchange velocity (k_{600}) and CH ₄ fluxes calculated according to Raymond and Cole (2001) (RC01) and Abril et al (2009) (A09) for each sector (1-5) and integrated for entire superficial area. Note that for CH ₄ concentrations we presented the average, standard deviation, minimum and maximum values.	120

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
RESUME	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO GERAL.....	17
1.1.1 Objetivos Específicos.....	17
2 BASE TEÓRICA	18
2.1 CO ₂ E CH ₄ COMO PRINCIPAIS GASES DO EFEITO ESTUFA.....	18
2.2 O BALANÇO GLOBAL DE CO ₂	19
2.2.1 O Sistema carbonato aquático.....	20
2.2.2 Dinâmica do CO ₂ em estuários.....	23
2.2.2.1 Definindo estuários.....	23
2.2.2.2 Variabilidade Espacial e Temporal do CO ₂ em Estuários.....	24
2.2.2.3 Metabolismo nos estuários.....	24
2.2.2.4 Aporte de rios e águas subterrâneas como fonte de CO ₂ para estuários.....	27
2.2.2.5 Estuários como fontes de CO ₂ para a atmosfera.....	29
2.2.2.6 Influência da eutrofização.....	32
2.3 O BALANÇO GLOBAL DE CH ₄	33
2.3.1 Dinâmica do CH ₄ em Estuários.....	35
2.3.1.1 Variabilidade Espacial e Temporal do CH ₄ em Estuários.....	35
2.3.1.2 Metanogênese, metanotrofia e fontes de CH ₄ em estuários.....	35
2.3.1.3 Emissões de CH ₄ em estuários.....	39
2.4 O COEFICIENTE DE TROCA GASOSA EM ESTUÁRIOS.....	41
2.5 A BAÍA DE GUANABARA.....	43
2.5.1 Localização geográfica e características gerais.....	43
2.5.2 Características hidrodinâmicas e oceanográficas.....	45
2.5.3 Interferências antropogênicas.....	48
2.5.4 Compartimentos da Baía de Guanabara.....	50
3 COMPARAÇÕES ENTRE MEDIÇÕES DIRETAS DA pCO₂ AQUÁTICA COM ESTIMATIVAS INDIRETAS EM DOIS ESTUÁRIOS TROPICAIS CONTRASTANTES	51
3.1 INTRODUÇÃO.....	51
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.2.1 Área de Estudo.....	55
3.2.2 Procedimentos de amostragens.....	56
3.2.3 Procedimentos analíticos.....	57
3.2.4 Cálculos do Sistema Carbonato e Estatística.....	59
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
3.3.1 Teste de desempenho do sistema de equilíbrio e comparações com outros estudos.....	59
3.3.2 Diferenças entre os valores de pCO ₂ calculados e medidos na Baía de Guanabara e no Estuário do Rio São Francisco.....	61
3.3.3 Exemplos das medições em tempo real em estuários.....	65
3.4 CONCLUSÃO.....	68
4 A STRONG CO₂ SINK ENHANCED BY EUTROPHICATION IN A TROPICAL COASTAL EMBAYMENT (GUANABARA BAY, RIO DE JANEIRO, BRAZIL)	69
4.1 INTRODUCTION.....	70

4.2 MATERIAL AND METHODS.....	72
4.2.1 Study site	72
4.2.2 Sampling strategy	75
4.2.3 Analytical procedures.....	75
4.2.3.1 Discrete parameters	75
4.2.3.2 Online parameters.....	76
4.2.4 Calculations.....	77
4.2.4.1 The carbonate system	77
4.2.4.2 The net community production (NCP).....	78
4.2.4.3 Temperature and biological effect on $p\text{CO}_2$ variations	78
4.2.5 Statistical analysis.....	79
4.3 RESULTS	79
4.3.1 Climatic, hydrological and biogeochemical conditions.....	79
4.3.2 Vertical structure of the water column	82
4.3.3 Spatial distributions of $p\text{CO}_2$ in surface waters.....	83
4.3.4 $p\text{CO}_2$ diurnal variations	85
4.3.5 Seasonal variations	88
4.3.6 Gas transfer velocities, CO_2 fluxes at the air–sea interface and NCP.....	89
4.4 DISCUSSION.....	91
4.4.1 Estuarine typology: comparing Guanabara Bay with other estuaries	91
4.4.2 Meteorological and biological control of $p\text{CO}_2$ in Guanabara Bay	94
4.4.3 Eutrophication and CO_2 dynamics	97
4.4.4 Air–water CO_2 fluxes in Guanabara Bay.....	99
4.5 CONCLUSIONS	102
5 SPATIO-TEMPORAL VARIABILITY OF METHANE (CH_4) CONCENTRATIONS AND DIFFUSIVE FLUXES FROM A TROPICAL COASTAL EMBAYMENT SURROUNDED BY A LARGE URBAN AREA (GUANABARA BAY, RIO DE JANEIRO, BRAZIL)....	104
5.2 MATERIAL AND METHODS.....	107
5.2.1 Study Site.....	107
5.2.2 Sampling Strategy	109
5.2.3 Analytical Procedures	110
5.2.4 Calculations.....	111
5.2.5 Statistical Analysis.....	112
5.3 RESULTS	113
5.4 DISCUSSION.....	121
5.4.1 Origin of dissolved CH_4 in Guanabara Bay	121
5.4.2 Comparison of CH_4 concentrations and emissions patterns from other estuaries.....	124
5.4.3 Calculated methane fluxes and impact on the greenhouse gas budget.....	126
5.5 CONCLUSIONS	127
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	130
6.1 ASPECTOS METODOLÓGICOS.....	130
6.2 CONCENTRAÇÕES, FONTES E SUMIDOUROS DE CO_2 E CH_4 NA BAÍA DE GUANABARA.....	131
6.3 O COMPORTAMENTO ATÍPICO DA BAÍA DE GUANABARA.....	132
6.4 QUESTÕES EM ABERTO NA BAÍA DE GUANABARA	133
6.5 PERSPECTIVAS	136
7 REFERÊNCIAS.....	140
8 APÊNDICES	158

1 INTRODUÇÃO

Desde o período pré-industrial, as emissões de gases do efeito estufa relacionadas às atividades antrópicas têm levado a um aumento acentuado e contínuo nas concentrações atmosféricas (IPCC, 2013). O dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) são os dois principais gases do efeito estufa, responsáveis por aproximadamente 80% do aquecimento global. Em 2011, as concentrações atmosféricas de CO_2 e CH_4 foram 391 ppmv e 1.8 ppmv, excedendo os níveis pré-industriais em aproximadamente 40% e 150%, respectivamente (IPCC, 2013). Enquanto o aumento atmosférico das concentrações está bem quantificado e monitorado desde os últimos 50 anos, a quantificação dos fluxos e investigação dos processos que regem a dinâmica desses gases entre os diversos ecossistemas globais permanece pouco conhecido.

Atenção especial tem sido dada nas quantificações dos fluxos desses gases na interface água-atmosfera em ecossistemas aquáticos, respondendo à questão se os ecossistemas se comportam como fonte ou sumidouro. O oceano aberto, por exemplo, apresenta quantificações satisfatórias para os fluxos de CO_2 . As águas dos oceanos abertos sequestram aproximadamente $2,6 \text{ Gt C ano}^{-1}$ (26%) do total das emissões antropogênicas atuais de CO_2 , que incluem a queima de combustíveis fósseis, produção de cimento e mudanças nos usos dos solos (LE QUÉRÉ et al., 2015). A maior quantidade dessas emissões acumula-se na atmosfera na taxa de $4,3 \text{ Gt C ano}^{-1}$ (43%) e o restante é absorvido pela biomassa terrestre $2,6 \text{ GtC ano}^{-1}$ (29%) (LE QUÉRÉ et al., 2015). Para o CH_4 as fontes são mais numerosas e complexas. Apesar da grande incerteza nas estimativas, os oceanos abertos são considerados fonte de CH_4 de pequena magnitude, de aproximadamente $0,005 \text{ Gt C ano}^{-1}$ (7%) (KIRSCHKE et al., 2013). O principal sumidouro de CH_4 é a perda química na atmosfera $0,6 \text{ GtC ano}^{-1}$ (95 %) (KIRSCHKE et al., 2013).

Enquanto os fluxos na interface água-atmosfera são mais precisos para os oceanos abertos, as incertezas são maiores nas regiões costeiras, que são naturalmente heterogêneas (CHET et al., 2013). Diferente dos oceanos, que apresentam relativa estabilidade nas fontes e sumidouros desses gases, a região costeira apresenta marcantes variabilidades espaciais e temporais nos fluxos e processos que regem a dinâmica do CO_2 e CH_4 (BORGES; ABRIL, 2011; CALL et al., 2015). Tais variabilidades são guiadas principalmente pela sazonalidade dos níveis de pluviosidade e descarga de rios e água subterrânea, variação de temperatura, geomorfologia costeira e amplitude de maré. Apesar de constituírem apenas 7% da área oceânica superficial e representar menos que 0,5% do volume dos oceanos, a zona costeira tem um grande e desproporcional papel no que diz respeito aos índices de produção primária, remineralização e sedimentação de matéria orgânica (GATTUSO et al., 1998; CHEN; BORGES, 2009; CAI,

2011). A dinâmica do carbono nas águas costeiras é reconhecidamente um dos maiores componentes do ciclo global pois essas regiões recebem grandes quantidades de materiais terrestres provenientes principalmente dos rios e da descarga de água subterrânea, além de trocas com a atmosfera, os sedimentos e o oceano, interligando os compartimentos aquático, terrestre, litológico e atmosférico (WOLLAST; MACKENZIE, 1989; GATTUSO et al., 1998; BAUER et al., 2013).

Os estuários são uma das principais feições geomorfológicas encontradas nessas regiões. Eles funcionam como reatores biogeoquímicos que, predominantemente, mineralizam material de origem terrestre e emitem CO_2 e CH_4 para a atmosfera (ABRIL et al., 2002; BORGES; ABRIL, 2011). Inversamente, a produção fitoplanctônica é favorecida em plataformas continentais, as quais geralmente absorvem CO_2 , sendo parte desse gás de origem antrópica (CHEN; BORGES, 2009; CHEN et al., 2013). Entretanto, os estudos relacionados com a dinâmica desses gases do efeito estufa em ambientes estuarinos são ainda escassos e mais restritos em ecossistemas localizados no hemisfério norte, em regiões temperadas e dominados por rios (ABRIL; BORGES, 2004; BORGES; ABRIL, 2011; CHEN et al., 2013). As estimativas globais das trocas de CO_2 na interface água-atmosfera em estuários são ainda imprecisas e tem variado ao longo últimos 10 anos. O primeiro estudo publicado apontou que os estuários são fonte de CO_2 para a atmosfera da ordem de $0,6 \text{ Pg C ano}^{-1}$ ($N = 19$; ABRIL; BORGES, 2004). As duas últimas estimativas globais relacionadas com emissões estuarinas de CO_2 foram da ordem de $0,1 \text{ Pg C ano}^{-1}$ ($N = 162$; CHEN et al., 2013; $N=161$; LARUELLE et al., 2013). A magnitude da diminuição das estimativas é da ordem de 6 vezes em apenas 10 anos de estudos. As principais justificativas para essa diminuição incluem baixa cobertura latitudinal nas primeiras estimativas globais, inserção de novos estuários localizados em regiões de ventos brandos (sistemas asiáticos) e inserção de estuários localizados no Ártico, onde predominam condições de subsaturação de CO_2 (CHEN et al., 2013; LARUELLE et al., 2013). As incertezas ainda são elevadas em função da amostragem global desproporcional e insuficiente, falta de monitoramentos contínuos da $p\text{CO}_2$ (grandes áreas estuarinas são ignoradas em razão do caráter discreto de muitas amostragens), diferenças sazonais e diurnas ainda pouco estudadas e utilização inadequada do coeficiente de troca gasosa (k) (ABRIL et al., 2009; BORGES; ABRIL, 2011; CAI, 2011).

Em se tratando dos fluxos de CH_4 , os estudos são ainda mais escassos e mostram grandes diferenças de emissões quando são comparadas as quantificações em estuários localizados em diferentes regiões do planeta e grau de influência antropogênica, além de variações espaciais e

temporais de curta escala (KRISTENSEN et al., 2008; NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008; BORGES; ABRIL, 2011; CALL et al., 2015). A mais recente estimativa global das emissões estuarinas de CH₄ mostrou que as emissões são relacionadas com a tipologia dos ecossistemas. Considerando os fluxos difusivos na interface água-atmosfera, as plumas costeiras e o oceano aberto apresentam as menores emissões ($0,04 \pm 0,17 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), enquanto os fjords e as lagoas costeiras apresentam as maiores emissões ($1,85 \pm 0,99 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), com regiões de baixa salinidade, canais de mangues e marismas apresentando valores intermediários (BORGES; ABRIL, 2011).

Tendo em vista o cenário de mudanças climáticas relacionados com o aumento dos fluxos desses gases para a atmosfera, torna-se essencial o monitoramento e quantificação dos gases entre os diversos compartimentos e interfaces dos ecossistemas. Dessa forma, a presente tese de doutorado investigou a variabilidade espacial e temporal das concentrações de CO₂ e CH₄ e os fluxos difusivos na interface água-atmosfera em um ecossistema costeiro tropical eutrofizado, a Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, considerado um dos sistemas costeiros mais impactados do Brasil. A redação da tese foi separada por capítulos, onde cada um representa um artigo aceito e/ou submetido em periódicos especializados. Também, é apresentada uma revisão teórica sobre o estado da arte do conhecimento relacionado com fontes e sumidouros globais CO₂ e CH₄, assim como a dinâmica em sistemas estuarinos e uma conclusão geral final contendo perspectivas futuras. A tese foi conduzida em modalidade de co-tutela entre a Universidade Federal Fluminense (Niterói, Brasil) e a *Université de Bordeaux* (Bordeaux, França).

O primeiro capítulo contém a presente introdução da tese. O segundo capítulo apresenta uma revisão teórica sobre a dinâmica do CO₂ e CH₄ em estuários. O terceiro capítulo apresenta o artigo submetido para o periódico *Química Nova*, intitulado “*Comparações entre medições diretas da pCO₂ aquática com estimativas indiretas em dois estuários tropicais contrastantes*”. Esse artigo visou divulgar e detalhar a metodologia de medição direta pCO₂ em dois sistemas estuarinos contrastantes: a Baía de Guanabara (RJ), e o Estuário do Rio São Francisco (AL). As medições diretas da pCO₂ foram comparadas com estimativas indiretas, calculadas a partir dos valores de pH e alcalinidade total (AT) da água. O quarto capítulo apresenta o artigo publicado no periódico *Biogeosciences*, intitulado “*A strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil)*”, envolvendo medições contínuas da pCO₂ e cálculo dos fluxos na interface água-atmosfera. O quinto capítulo apresenta o artigo aceito para publicação no periódico *Limnology and Oceanography*, intitulado “*Diffusive methane fluxes from a tropical coastal embayment surrounded by a large urban area*”.

(*Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil*)”, contendo os resultados das medições espaciais e temporais das concentrações CH₄ e fluxos difusivos na interface água-atmosfera.

1.1 OBJETIVO GERAL

A presente tese teve como objetivo principal estabelecer um balanço de CO₂ e CH₄ na interface água-atmosfera em um sistema estuarino tropical eutrofizado, a Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, respondendo à questão se o sistema se comporta como fonte ou sumidouro desses importantes gases do efeito estufa, em função das características oceanográficas, metabolismo do sistema e interferência antrópica.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Implementar um sistema de mediação contínuo da pressão parcial do CO₂ em águas estuarinas brasileiras e comparar com medições indiretas calculadas a partir dos valores de pH e alcalinidade total da água. Medições diretas e *online* da *p*CO₂ ainda não foram documentadas em estuários do Brasil e são escassas em regiões tropicais, de maneira geral.
- Analisar o caráter espacial, temporal e diurno das concentrações da *p*CO₂ (continuamente) e CH₄ (discretamente) nas águas da Baía de Guanabara, identificando possíveis fontes e sumidouros desses gases.
- Compreender qual a influência da eutrofização e o grau de influência antropogênica sobre as concentrações e fluxos de CO₂ e CH₄ na interface água-atmosfera.
- Quantificar o metabolismo do sistema através da variação diurna das concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID), identificando se o ambiente apresenta metabolismo autotrófico ou heterotrófico.

2 BASE TEÓRICA

2.1 CO₂ E CH₄ COMO PRINCIPAIS GASES DO EFEITO ESTUFA

O último relatório divulgado pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas do Intergovernamental Panel on Climatic Change - IPCC (2013) atestou, com 99-100% de certeza, que a média global da temperatura superficial da Terra tem aumentado desde o final do século XIX; e com 95% de certeza que esse aumento está relacionado com as atividades humanas. A influência humana agora está clara, ou seja, as mudanças observadas não podem ser explicadas apenas pela variabilidade natural do sistema climático (CHAN; WU, 2015). As consequências incluem aquecimento da atmosfera e dos oceanos, diminuição global de neve e gelo, aumento do nível dos mares, alteração do ciclo do carbono e de outros ciclos biogeoquímicos, além da acidificação dos oceanos. É virtualmente certo que as temperaturas máximas e mínimas sobre a Terra aumentaram globalmente desde 1950, além da temperatura média nas camadas superiores dos oceanos (até 700 m de profundidade) ter aumentado entre 1971 e 2010. O ano de 2015 foi o ano mais quente de todo o registro histórico disponível (WMO, 2015).

Os gases do efeito estufa absorvem efetivamente a radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre, retendo parte dessa radiação na atmosfera. Assim, esses gases retêm calor na superfície da Terra. Esse é um fenômeno natural e chamado “efeito estufa”. Esse efeito tende a amplificar se as concentrações dos gases estufa aumentam na atmosfera. CO₂ e CH₄ também são referidos como “gases bem misturados do efeito estufa” (*well-mixed greenhouse gases*), isto é, são gases suficientemente misturados na troposfera em que medições em locais remotamente localizados são representativas de concentrações globais. Esses gases podem ser chamados de “gases de vida longa” (*long-lived greenhouse gases*) pois seus tempos de vida na atmosfera são maiores que a escala de tempo necessária para a mistura atmosférica (IPCC, 2013).

O CO₂ é tido como o principal gás do efeito estufa, e responde por aproximadamente 64% do aquecimento do sistema climático, enquanto o CH₄ é o segundo gás em importância, e responde por aproximadamente 20%, considerando as forçantes radiativas de ambos os gases (IPCC, 2013). A forçante radiativa é a mudança estimada no balanço líquido de energia do planeta quando uma perturbação externa é imposta. O cálculo da forçante é complexo e estimado com base nas observações por sensoriamento remoto *in-situ*, nas propriedades dos gases do efeito estufa e aerossóis, e nos modelos numéricos preditivos.

2.2 O BALANÇO GLOBAL DE CO₂

Atualmente, a concentração atmosférica de CO₂ é 40% maior comparada aos níveis pré-industriais, sendo que as médias diárias da concentração atmosférica de CO₂ diretamente medidas passaram da marca histórica de 400 ppmv pela primeira vez em maio de 2013, na Estação Mauna Loa, no Hawai (SCRIPPS, 2015). A principal fonte desse gás para a atmosfera é a queima de combustíveis fósseis, e secundariamente as mudanças nos usos dos solos. A figura 1 sintetiza as principais fontes e sumidouros do CO₂ com médias anuais para o período entre 2004 e 2013, em Gt C ano⁻¹ (LE QUÉRÉ et al., 2015).

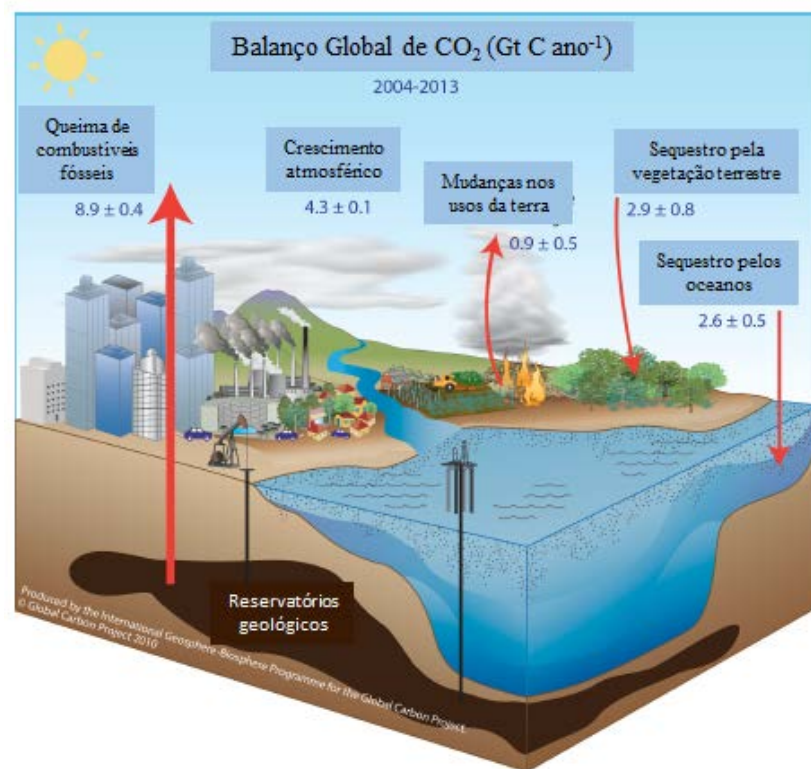


Figura 1. Desenho esquemático representando o balanço global de CO₂. Os dados representam valores médios anuais para o período compreendido entre 2004 e 2013. As setas em vermelho representam a direção dos fluxos, e os números representam os fluxos em GtC ano⁻¹.

Fonte: LE QUÉRÉ et al., 2015.

Conforme a figura 1, 43% das emissões de CO₂ acumulam-se na atmosfera, 29% são sequestradas pela vegetação terrestre e 26% são sequestradas pelos oceanos. Essa figura representa um balanço global de CO₂ de acordo com a seguinte fórmula (LE QUÉRÉ et al., 2015):

$$Eqf + Emt = Catm + Soc + Svt \quad (1)$$

, onde Eqf são as emissões de CO₂ pela queima de combustíveis fósseis e produção de cimento, Emt são as emissões pelas mudanças nos usos dos solos, Catm é o acúmulo atmosférico de CO₂, Soc é o sumidouro pelos oceanos e Svt o sumidouro pela vegetação terrestre e solos. Dos parâmetros incluídos nesse balanço, as maiores incertezas estão relacionadas com as emissões devido a mudanças nos usos dos solos (Emt), o sequestro pela vegetação e pelos solos (Svt), e o sequestro pelos oceanos (Soc).

A abordagem utilizada para o cálculo considera apenas as emissões de CO₂ e a sua partição entre a atmosfera, os oceanos e os continentes (LE QUÉRÉ et al., 2015). Nessa análise, os continentes e os oceanos são considerados como depositórios independentes na estocagem de carbono. As estimativas dos fluxos na zona costeira são representadas pelo parâmetro Soc da equação 1. O principal motivo da não inclusão da zona costeira como uma região independente está relacionado com as grandes incertezas e indisponibilidade de dados (LE QUÉRÉ et al., 2015). Assim, esse modelo não inclui o carbono que é continuamente deslocado ao longo da interface terra-mar, que compreendem os rios, os estuários e a plataforma continental (BAUER et al., 2013; REGNIER et al., 2013). Os resultados de Regnier et al. (2013), entretanto, atestam que o aporte de carbono a partir do continente para os oceanos é significativo. As emissões antropogênicas aumentaram os fluxos de carbono para os rios desde períodos pré-industriais da ordem de 1,0 Pg C ano⁻¹. A maior parte desse carbono adicional é re-emitido para a atmosfera na forma de CO₂ (~0,4 Pg C ano⁻¹) ou sequestrado em sedimentos (~0,5 Pg C ano⁻¹) ao longo da interface terra-mar, sendo que apenas ~0,1 Pg C ano⁻¹ alcança os oceanos (REGNIER et al., 2013).

2.2.1 O Sistema carbonato aquático

Os gases atmosféricos tendem a se manter em equilíbrio com as águas superficiais no planeta, e conseqüentemente existem fluxos na interface água-atmosfera. O CO₂ atmosférico reage com a água, tornando-se parte do sistema carbonato aquático. Águas naturais (rios, lagos e oceanos) são tamponadas com respeito às mudanças no pH devido às espécies de carbono inorgânico dissolvidas na água. O sistema carbonato controla muitos e importantes processos. Reações bioquímicas como fotossíntese e respiração controlam o pH e o sistema carbonato (ZEEBE, 2011). As principais equações termodinâmicas que regem a química do carbonato na água são descritas pelas equações 2, 3 e 4:



As notações (g), (l) e (aq) se referem ao estado das espécies gasoso, líquido e aquoso, respectivamente. Sob condições de equilíbrio, a concentração de ácido carbônico $[H_2CO_3]$ é somente 1/1000 da concentração de dióxido de carbono aquático $[CO_2(aq)]$. Assim, a concentração total das espécies não ionizadas, $[H_2CO_3] + [CO_2(aq)]$, pode ser escrita como $[CO_2^*]$. A equação 2 se refere ao equilíbrio de solubilidade do dióxido de carbono na interface água-atmosfera. As equações 3 e 4 se referem às reações de dissociação consecutivas do dióxido de carbono na água.

Os equilíbrios entre as concentrações dessas espécies podem ser escritos em termos das constantes de equilíbrio:

$$K_0 = [CO_2^*]/f(CO_2) \quad (5)$$

$$K_1 = [H^+] [HCO_3^-]/[CO_2^*] \quad (6)$$

$$K_2 = [H^+] [CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] \quad (7)$$

Nessas equações, $f(CO_2)$ refere-se à fugacidade do CO_2 na fase gasosa. A fugacidade pode ser convertida em pressão parcial do gás, regida pela Lei de Henry. As constantes de equilíbrio das equações são funções da temperatura, pressão e salinidade (MILLERO, 2007).

Existem apenas quatro parâmetros principais do sistema carbonato que podem ser rotineiramente medidos: carbono inorgânico dissolvido (CID), pH da água, alcalinidade total (AT) e pCO_2 . Em geral, a composição do sistema carbonato aquático pode ser completamente estabelecida mediante o conhecimento da salinidade, temperatura (incluindo as constantes de equilíbrio), junto com outros dois parâmetros do sistema CO_2 . Existem diversos softwares que permitem o estabelecimento de cálculos do sistema (ORR et al., 2015). As vantagens e desvantagens das escolhas de cada variável para os cálculos, assim como questões relacionadas com as metodologias de medições estão bem descritas em Dickson (2010). A seguir será feita uma breve descrição de cada parâmetro fundamental.

A soma das formas de carbono inorgânico dissolvido é chamada de carbono inorgânico dissolvido total (CID). A fórmula abaixo sintetiza o CID:

$$CID = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (8)$$

Estas espécies dissolvidas de carbono inorgânico estão na água do mar representadas quantitativamente nas proporções de CO_2 : HCO_3^- : CO_3^{2-} de 0,5: 86,5: 13, respectivamente (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2008). As concentrações e as proporções relativas das diferentes formas químicas de CO_2 na água do mar são controladas pelo pH.

A alcalinidade total da água (AT) pode ser definida como o número de moles de hidrogênio equivalentes ao excesso de aceptores de prótons em 1 kg de água (DICKSON, 1981).

Para águas oceânicas (pH ~ 8; AT = 2300 $\mu\text{mol Kg}^{-1}$), a AT pode ser expressa através da seguinte equação:

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

Essa fórmula representa a soma da alcalinidade carbonática $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$, alcalinidade do borato $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ e alcalinidade da água $[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$, que em águas oceânicas contribuem com, respectivamente, 96%, 3,7% e 0,2 % na AT. Entretanto, para águas estuarinas que recebem grandes quantidades de material orgânico e nutrientes, assumir a propriedade conservativa para alcalinidade pode ser um erro devido às reações de oxidação e redução relacionadas com transferência de prótons, tais como amonificação, nitrificação, desnitrificação, redução de manganês IV, redução de ferro III, redução de sulfato e precipitação e dissolução de carbonato de cálcio (CaCO_3) (ABRIL; FRANKIGNOULLE, 2001).

O pH é definido como a concentração do íon hidrogênio na água (MARION et al., 2011). Apesar de ter essa notação única ($\text{pH} = -\log(\text{aH}^+)$; logaritmo negativo da atividade do íon H^+), o termo pH tem sido empregado por vários grupos de pesquisa e associados com diferentes significados, escalas e procedimentos analíticos, o que dificulta a utilização dessa variável para cálculos do sistema carbonato. Medições de pH com pouca exatidão são um dos principais erros nos cálculos do sistema carbonato (DICKSON, 2010). As quatro escalas conhecidas do pH são a escala livre, escala total, escala da água do mar e a escala da *National Institute of Standards and Technology* (NIST), formalmente conhecida como *National Bureau of Standards* (NBS).

A pressão parcial do CO_2 no ar em equilíbrio com uma amostra de água é a medida do grau de saturação da amostra com o CO_2 gasoso (DICKSON, 2010). A $p\text{CO}_2$ apresenta forte relação com a temperatura (TAKAHASHI et al., 2002). A $p\text{CO}_2$ não se refere à concentração de CO_2 “livre”, mas sim ao resultado da aplicação da Lei de Henry sobre o equilíbrio de dissolução de gases, a qual diz que a uma determinada temperatura, a concentração de um gás dissolvido na solução é proporcional à pressão parcial que o gás exerce em equilíbrio com a solução.

O sistema carbonato também rege a solubilidade dos minerais de carbonato de cálcio (CaCO_3) na água. O estado de saturação dos minerais de CaCO_3 na água (Ω) é um fator determinante nos processos de precipitação e dissolução desses minerais e dissolução, que é função da concentração do íon carbonato. Se $\Omega = 1$, a solução está em equilíbrio com a fase mineral, se $\Omega > 1$ a solução está supersaturada com respeito ao mineral (precipitação é favorecida), e se $\Omega < 1$ a solução está subsaturada (dissolução é favorecida). Os oceanos tem absorvido entre 25-30% das emissões antropogênicas de CO_2 , causando o chamado “outro problema do CO_2 ”, que é a acidificação dos oceanos (DONEY et al., 2009). A acidificação dos

oceanos se refere às mudanças no sistema carbonato induzidas pelo aumento das concentrações atmosféricas de CO₂. O aumento de CO₂ atmosférico está relacionado com o aumento da *p*CO₂ e do CID, e diminuição do pH, do CO₃²⁻ e do Ω. Tais condições podem ser críticas para a precipitação de CaCO₃ e formação de esqueletos e carapaças dos organismos calcificadores (GATTUSO et al., 2015). Entretanto, a acidificação dos oceanos também pode ser benéfica para organismos fotossintéticos pois a níveis mais elevados de CO₂ o consumo de CID pode ser aumentado (RIEBESELL et al., 2013).

2.2.2 Dinâmica do CO₂ em estuários

2.2.2.1 Definindo estuários

A zona costeira engloba todos os ambientes da plataforma continental até a profundidade de 200 m, incluindo ilhas, enseadas, baías, estuários e lagunas que ocupam, entre várias estimativas, entre 7% a 10% da área superficial oceânica (26x10⁶ a 36x10⁶ km²) ou aproximadamente 9% do volume da sua camada superficial (3x10⁶ km³) (LAGRULA, 1966; DRAKE; BURK, 1974). O programa internacional sobre as interações continente-oceano na zona costeira (*Land–Ocean Interactions in the Coastal Zone*, LOICZ) define como zona costeira a área estendendo-se desde os 200 m de altitude em terra até os 200 m de profundidade na plataforma continental (LOICZ, 2006).

Apesar da área superficial modesta, as regiões costeiras tem papel primordial nos ciclos biogeoquímicos, pois: I) recebem grandes aportes de material orgânico e inorgânico através de diversas fontes de águas continentais; II) realizam trocas de matéria e energia com o oceano aberto; III) funcionam como filtros e armadilhas de materiais; IV) constituem uma das áreas geoquímicas e biológicas mais ativas da biosfera. Estima-se que esses locais são responsáveis por 14-30% da produção primária oceânica, por 80% do material orgânico sedimentar nos oceanos e por cerca de 50% da deposição de carbonato de cálcio (WOLLAST, 1991; GATTUSO et al. 1998).

Dentre os ecossistemas constituintes da zona costeira destacam-se os estuários. Esses ambientes foram definidos por Pritchard (1967) como um recuo da linha de costa que possui conexão restrita com o oceano e mantém-se aberto ao menos intermitentemente, podendo ser subdividida em três regiões: zona de água doce (estuário interno), de mistura e marinha (estuário externo). Estuários tipicamente apresentam fortes gradientes biogeoquímicos, são reconhecidos como os ambientes mais produtivos e biologicamente mais ricos das regiões costeiras

(MAGALHÃES et al., 2002; CLOERN et al., 2014) e responsáveis pela maior fração do aporte continental de material em suspensão, carbono e nutrientes para os oceanos (MILLIMAN; SYVITSKY, 1982; KNOPPERS et al., 1999; JENNERJAHN et al., 2006).

Os ambientes estuarinos encontram-se espalhados ao longo da costa, correspondendo a inúmeras variações geomorfológicas e hidrológicas. Segundo a classificação hidrogeomorfológica de Kjerfve (1994), os estuários podem ser separados em 5 tipos principais: lagunas, lagunas estuarinas, estuários, deltas estuarinos e deltas. Outra classificação bastante utilizada é a de Dürr et al. (2011), que leva em consideração aspectos hidrológicos, litológicos e morfológicos. Segundo esses autores, as áreas superficiais de ecossistemas estuarinos consistem em 4 tipos de estuários que eficientemente filtram materiais, e englobam os pequenos deltas e estuários (tipo I), os sistemas de marés e as baías (tipo II), as lagunas (tipo III) e os fjords e fjårds (tipo IV). As tipologias estuarinas I, II, III e IV respondem por 32%, 22%, 8% e 26% das áreas estuarinas globais, respectivamente. Outros sistemas estuarinos que não atuam como filtros eficientes de materiais, como as plumas de grandes rios, representam os 12% restantes. Essa classificação tipológica de Dürr et al. (2011) tem sido adotada em alguns balanços globais de fluxos de CO₂ em estuários, como em Borges e Abril (2011) e Laruelle et al. (2013).

2.2.2.2 Variabilidade Espacial e Temporal do CO₂ em Estuários

De acordo com Borges e Abril (2011), existem dois fatores principais que influenciam a dinâmica e controlam as concentrações e os fluxos de CO₂ na interface água-atmosfera em sistemas estuarinos: a heterotrofia líquida e os aportes de águas fluviais ricos em CO₂. Outros estudos também sugerem que ecossistemas altamente produtivos, como manguezais e marismas, podem ter grande influência sobre os níveis de CO₂ nas águas estuarinas adjacentes (CAI; WANG, 1998; WANG; CAI, 2004; BOUILLON et al., 2007; BOUILLON et al., 2008). Adicionalmente, estudos também demonstraram a importância dos processos relacionados com a variação da maré (*tidal pumping*) e dos aportes de água subterrânea sobre as concentrações de CO₂ nos estuários (BORGES et al., 2003; CAI et al., 2003; SANTOS et al., 2012; ATKINS et al., 2013; CALL et al., 2015; SANTOS et al., 2015).

2.2.2.3 Metabolismo nos estuários

O fitoplâncton nos oceanos exerce papel crucial na ciclagem biogeoquímica convertendo CO₂ e nutrientes inorgânicos em material orgânico através da fotossíntese, liberando O₂ no processo. Parte dessa produção de material orgânico afunda na coluna de água, sendo consumida por organismos decompositores, liberando CO₂ e nutrientes, e consumindo O₂ através de

processos respiratórios (DONEY et al., 2010). Assim, as concentrações de CO₂ e O₂ na coluna de água são fortemente influenciadas pelo acoplamento dos processos de fotossíntese e respiração. Esses processos são determinantes no ciclo do carbono pois regulam tanto a exportação de carbono para os sedimentos, como também as trocas de CO₂ na interface água-atmosfera (SARMIENTO; GRUBER, 2006). A fórmula abaixo representa a equação simplificada da fotossíntese:



Nos ambientes costeiros esses processos também ocorrem, porém de forma mais complexa e dinâmica se comparados com os oceanos em função dos maiores gradientes físico-químicos da coluna de água, ocorrendo elevada atividade em termos de produção e respiração de matéria orgânica. A produção líquida em estuários (*Net Ecosystem Production*, NEP) é definida como a diferença entre a produção primária bruta (*Gross Primary Production*, GPP) e a respiração da comunidade (*Community Respiration*, CR), incluindo tanto a respiração autotrófica como a heterotrófica (ODUM, 1956). Para a determinação da NEP são necessárias estimativas tanto nas comunidades planctônicas quanto nas bentônicas. A produção líquida da comunidade (NCP) se refere à diferença entre a GPP e a CR em uma comunidade específica. Valores de NEP positivos indicam que o sistema apresenta metabolismo autotrófico, ou seja, a GPP é maior que a CR, e é uma medida de quanta matéria orgânica o sistema estoca nos sedimentos, exporta para o oceano adjacente ou disponibiliza para níveis tróficos mais elevados (BORGES; ABRIL, 2011; EYRE et al., 2011). Por outro lado, valores de NEP negativos indicam que o sistema é heterotrófico, nesse caso ocorre emissão de CO₂, sendo tal metabolismo sustentado por aportes alóctones de matéria orgânica (BORGES; ABRIL, 2011; EYRE et al., 2011).

Na região costeira, a predominância de autotrofia ou heterotrofia tem sido matéria de discussão. A controvérsia se deve principalmente devido à falta de resoluções temporais e espaciais que englobem a grande variabilidade na dinâmica do carbono (BORGES et al., 2008). Em uma compilação contendo 41 estuários situados na Europa, Gazeau et al. (2004) verificou que em apenas 2 sistemas foi realizado um balanço metabólico para o ambiente pelágico. A coluna de água do estuário Urdaibai, na Espanha, foi considerada autotrófica, com NCP anual de 70 mmol C m⁻² d⁻¹, enquanto no estuário poluído Ems-Dollard, no mar de Wedden, o valor reportado da NCP foi -20 mmol C m⁻² d⁻¹. Para os ambientes bênticos a variação da GPP foi menor (GAZEAU et al., 2004), variando de 22,3 mmol C m⁻² d⁻¹ no estuário do Rio Colne a 37,8 mmol C m⁻² d⁻¹ no estuário Scheldt, na Bélgica.

Em outra compilação que englobou os dados de NEP disponíveis em 79 sistemas estuarinos (BORGES; ABRIL, 2011), apenas 12 sistemas apresentaram autotrofia líquida, enquanto 66 foram heterotróficos. Esse padrão geral de heterotrofia líquida foi relacionado aos aportes alóctones de matéria orgânica lábil a partir dos rios que suportam altas taxas de CR. Adicionalmente, a GPP em vários sistemas estuarinos é limitada pela elevada turbidez das águas, que impedem a penetração de luz fotossinteticamente ativa e mantém em níveis baixos a produção primária (GATTUSO et al., 1998; GAZEAU et al., 2004; BORGES; ABRIL, 2011). A zona de máxima turbidez também pode sustentar altos valores de CO₂ em função da ressuspensão de sedimentos de fundo pela maré (ABRIL et al., 2004). Nesse caso, os ambientes geralmente apresentam baixos níveis de oxigênio dissolvido (OD) e clorofila *a* nas águas, enquanto os níveis de CO₂ são elevados.

Além da variação espacial, em muitos sistemas estuarinos a NEP pode ser condicionada pelo caráter sazonal (KNOPPERS, 1994; GAZEAU et al., 2004; GAZEAU et al., 2005; BORGES et al., 2008). Essas variações ao longo do ano na NEP são relacionadas principalmente com as florações sucessionais de fitoplâncton. Na pluma estuarina do Rio Scheldt, na Bélgica, a heterotrofia líquida foi sustentada pelos elevados aportes de carbono orgânico do estuário interno do Rio Scheldt. Os autores também encontraram autotrofia líquida em um ano, sendo tal anomalia relacionada aos fatores combinados de aumento no aporte de nutrientes e condições luminosas mais favoráveis (BORGES et al., 2008). Em uma laguna na costa do Brasil (Laguna de Saquarema, Rio de Janeiro), grandes variações sazonais de CO₂ foram verificadas e condicionadas pelo metabolismo fitoplanctônico da coluna de água, que anualmente apresentou equilíbrio entre autotrofia e heterotrofia, mas com dominâncias sazonais distintas (CARMOUZE et al., 1991).

Estudos também sugerem que as concentrações de CO₂ variam diuturnamente, relacionadas com a predominância da fotossíntese durante o dia e respiração durante a noite. Diferenças diurnas nas concentrações de CO₂ relacionadas com atividades biológicas foram encontradas em diversos sistemas estuarinos (DAI et al., 2009; BOZEC et al., 2011; YATES et al., 2007; ZHANG et al., 2013). Na Baía de Tampa, um estuário raso e subtropical situado nos Estados Unidos, as variações diurnas apresentaram valores médios da *p*CO₂ de 218 ppmv, e influenciados principalmente pela produção primária na coluna de água e respiração nas comunidades bênticas (YATES et al., 2007). Em um sistema estuarino tropical na China bordado por recifes, foram reportadas variações diurnas controladas primariamente por atividades de produção e respiração de matéria orgânica (ZHANG et al., 2013). Em uma

comparação envolvendo diferentes tipologias de ecossistemas costeiros no Mar da China, Dai et al. (2009) encontrou a temperatura como maior fator de influência sobre a variação diuturna em águas oligotróficas da plataforma continental (10–16 ppmv) e o metabolismo biológico o principal fator em ecossistemas de recifes de corais (variação de até 608 ppmv).

Baixos valores de CO₂ na coluna de água e autotrofia líquida tem sido observados principalmente em estuários externos (BORGES; ABRIL, 2011). Baixas concentrações de CO₂ em águas superficiais foram reportadas na plataforma interna do estuário Changjiang (China) (CHOU et al., 2013), na baía de Brest (França) (BOZEC et al., 2011), no estuário interno do Rio Pearl (China) (DAI et al., 2008) e na plataforma continental dominada por águas do Rio Mississippi (Estados Unidos) (HUANG et al., 2015). Todos os sistemas apresentando estratificação termo-halina, com desenvolvimento de florações de fitoplâncton e condições de subsaturação.

Os processos de calcificação e dissolução de CaCO₃ também podem afetar o metabolismo em ecossistemas aquáticos, e podem ser descritos na equação abaixo (FRANKIGNOULLE; GATTUSO, 1993):



O processo de calcificação de carbonato de cálcio libera CO₂ na coluna de água (deslocamento da equação para a direita), enquanto a dissolução desses minerais consome CO₂ (deslocamento da equação para a esquerda). Em recifes de corais a calcificação predomina sobre a produção e respiração de matéria orgânica, gerando liberação de CO₂ (GATTUSO et al. 1996). O impacto da calcificação e dissolução de CaCO₃ ainda é um assunto pouco discutido e documentado em sistemas estuarinos. Existem poucos exemplos, como o trabalho documentado por Fagan e Mackenzie (2007), que encontraram emissões de CO₂ para a atmosfera relacionadas com a calcificação de carbonato de cálcio.

2.2.2.4 Aporte de rios e águas subterrâneas como fonte de CO₂ para estuários

Os ecossistemas de água doce recebem globalmente entre 2,7-2,9 Pg C ano⁻¹ provenientes de 4 fontes principais (REGNIER et al., 2013): I) carbono oriundo dos solos, principalmente na forma orgânica (dissolvido e particulado; 1,9 Pg C ano⁻¹); II) carbono proveniente do intemperismo continental (rochas carbonáticas e silicosas), que adicionam aproximadamente 0,5 Pg C ano⁻¹ principalmente na forma de bicarbonato; III) carbono proveniente dos rejeitos antropogênicos e de animais, que liberam aproximadamente 0,1 Pg C ano⁻¹; IV) carbono fixado fotossinteticamente nas águas fluviais. Os rios recebem grandes quantidades de carbono, que sustentam seu metabolismo heterotrófico relacionado com os altos

valores de $p\text{CO}_2$ (RAYMOND et al., 2013), e podem contribuir em certa extensão com emissões em estuários (BORGES; ABRIL, 2011). O clima tem sido reconhecido como principal fator que afeta o suprimento de carbono dos rios para o oceano costeiro. Bacias de drenagens com altas taxas de precipitação tem maiores descarga dos rios e conseqüentemente maiores fluxos de materiais (MEYBECK, 1982)

Os aportes dos rios e de águas subterrâneas constituem os principais fluxos de materiais continentais para os oceanos. Como a heterotrofia prevalece nas regiões mais próximas ao domínio fluvial dos estuários, que recebem diretamente os aportes alóctones de águas continentais, os valores de CO_2 tendem a ser mais elevados. À medida que a salinidade aumenta, os níveis de CO_2 diminuem em função das emissões de CO_2 para a atmosfera e também devido à diluição nas águas mais salinas (FRANKIGNOULLE et al., 1998). Diversos estudos também mostraram forte predominância da relação inversa entre salinidade e concentração de CO_2 , mas com particularidades entre os diferentes estuários dependendo de aspectos como a geomorfologia, a hidrodinâmica e o grau de impacto antropogênico (FRANKIGNOULLE et al., 1998; CHEN, BORGES, 2009; BORGES; ABRIL, 2011; CAI, 2011; CHEN et al., 2013).

A fim de se analisar a influência da descarga fluvial sobre os níveis de CO_2 em estuários, um estudo realizou a comparação entre três estuários dominados pela forçante marinha, e um estuário dominado por águas fluviais na costa dos Estados Unidos (JIANG et al., 2008). Os autores encontraram valores de $p\text{CO}_2$ bem mais elevados no estuário dominado pelo rio que nos outros dominados pelo mar, relacionados com os maiores aportes de CO_2 das águas fluviais. Outros estudos em diferentes estuários também relacionaram menores valores de CO_2 em sistemas com baixa descarga de água doce (KONÉ et al., 2009; MAHER; EYRE, 2012; SARMA et al., 2012).

A influência da descarga de água subterrânea também pode ter grande influência sobre as concentrações de CO_2 em águas estuarinas, porém ainda é um tópico ainda de pouco conhecimento. As concentrações de carbono orgânico e inorgânico nas águas subterrâneas são frequentemente muito maiores que aquelas encontradas em águas superficiais (SANTOS et al., 2012). Portanto, aportes de água subterrânea podem ter grande impacto sobre as concentrações de CO_2 em ecossistemas estuarinos, mesmo se a contribuição volumétrica for pequena (SANTOS et al., 2012). Aportes significativos de carbono inorgânico e orgânico de fontes de água subterrânea atingem águas estuarinas e contribuem para elevados valores de $p\text{CO}_2$ (CAI et al., 2003; SANTOS et al., 2012; ATKINS et al., 2013; MAHER et al., 2013). Medições contínuas e em tempo real de radônio (^{222}Rn) e $p\text{CO}_2$ mostraram que a água subterrânea e/ou

água intersticial podem ser as fontes principais de CO₂ em determinados estuários (SANTOS et al., 2012; CALL et al., 2015; MAHER et al., 2015; SANTOS et al., 2015).

Áreas alagadas altamente produtivas frequentemente se desenvolvem ao longo de estuários, e também contribuem lateralmente com importantes aportes de carbono para estuários (DITTMAR et al., 2006; CAI, 2011; REGNIER et al., 2013). Águas adjacentes à manguezais atuam como fontes de CO₂ para a atmosfera devido à natureza heterotrófica da coluna de água e dos sedimentos entre-marés. A elevada concentração de CO₂ nas águas é sustentada principalmente pelo aporte de CO₂ proveniente da água intersticial dos sedimentos entre-marés e/ou água subterrânea. A relação inversa entre o nível da maré e a concentração de CO₂ em águas adjacentes à manguezais foi verificada em diversos estudos (BORGES et al., 2003; BOUILLON et al., 2007; 2008; MAHER et al., 2015; CALL et al., 2015) Esse processo de advecção da água intersticial para águas superficiais durante a maré enchente, enriquecimento de carbono nas águas superficiais e exportação de material durante a maré vazante é também chamado de “bomba da maré” (*tidal pumping*). A bomba de maré também foi verificada em marismas costeiras (*salt marshes*). Esses ecossistemas influenciaram nas concentrações de CO₂ em estuários adjacentes devido ao metabolismo heterotrófico sustentado por aportes de carbono orgânico autóctones e alóctones, e uma forte contribuição de CID a partir dos sedimentos entre-marés (CAI; WANG; 1998; CAI et al., 2003; WANG; CAI, 2004).

2.2.2.5 Estuários como fontes de CO₂ para a atmosfera

Somente a partir dos últimos 20 anos os fluxos dos gases do efeito estufa vem sendo melhor estudados nos ambientes aquáticos costeiros (BORGES; ABRIL, 2011). O conhecimento e quantificação das fontes e sumidouros de CO₂ em ecossistemas aquáticos geralmente é realizada com base nos fluxos dos gases na interface água-atmosfera. Na grande maioria dos sistemas estuarinos os valores da *p*CO₂ aquáticos estão acima daqueles em equilíbrio com a concentração atmosférica, configurando como fontes de CO₂. As estimativas globais das trocas de CO₂ na interface água-atmosfera em estuários variado consideravelmente ao longo últimos 10 anos (Tabela 1).

Tabela 1 - Sumário das estimativas globais de fluxos de CO₂ na interface água-atmosfera em sistemas estuarinos

<i>Fluxos de CO₂</i> <i>(mol-C m² yr⁻¹)</i>	<i>Emissões de CO₂</i> <i>(Pg-C yr⁻¹)</i>	<i>N</i>	<i>Área Superficial</i> <i>(10⁶ Km²)</i>	<i>Referência</i>
36,5	0,60	19	1,40	ABRIL, BORGES, 2004
38,2	0,43	16	0,94	BORGES, 2005
28,6	0,32	16	0,94	BORGES et al., 2005
32,1	0,36	32	0,94	CHEN; BORGES, 2009
21,0	0,27	62	1,06	LARUELLE et al., 2010
21,0	0,27	62	1,10	BORGES; ABRIL, 2011
13,0	0,15	161	1,01	LARUELLE et al., 2013
16,5	0,10	162	1,01	CHEN et al., 2013

Em apenas 10 anos de publicações as emissões decaíram aproximadamente 6 vezes, de 0,6 Pg C ano⁻¹ (ABRIL; BORGES, 2004) para 0,1 Pg C ano⁻¹ (CHEN et al., 2013; LARUELLE et al., 2013) (Tabela 1). Algumas justificativas para essa diminuição podem ser apontadas:

- I) A inclusão de sistemas estuarinos localizados na Ásia (CHEN et al., 2013). A região é considerada de ventos brandos que contribuem para baixos coeficientes de troca gasosa na interface água-atmosfera. As estimativas mais antigas foram baseadas em dados de estuários localizados em sua maior parte na Europa e na América do Norte, onde velocidade dos ventos são maiores;
- II) A inclusão de novos dados de estuários localizados na região do Ártico. Tais sistemas apresentam níveis de CO₂ mais baixos e são na maioria sumidouros de CO₂ (CHEN et al., 2013);
- III) As estimativas mais antigas foram conduzidas em um número reduzido de estuários, e frequentemente poluídos (LARUELLE et al., 2010). Dessa forma, a média dos fluxos de CO₂ usados nas primeiras estimativas, entre +32,1 e +38,2 mol C m⁻² ano⁻¹, são bem superiores à atual média global (entre +13 e +16 mol C m⁻² ano⁻¹).

Apesar dos avanços nas estimativas e inclusão de novos sistemas as incertezas são grandes, pois:

- I) Amostragem global ainda desproporcional e insuficiente (maior parte dos estudos foram conduzidos em regiões temperadas, no hemisfério norte e estuários dominados por rios) (CAI, 2011);

II) Diferenças sazonais e diurnas ainda pouco estudadas (DAI et al., 2009; CAI, 2011; CALL et al., 2015); III) utilização inadequada do coeficiente de troca gasosa (k) (ABRIL et al., 2009).

III) As formas de extrapolação dos resultados também geram incertezas e erros. Por exemplo, as áreas superficiais globais dos estuários utilizadas na tabela 1 foram diferentes, e contribuem com erros quando as médias são extrapoladas. Também, outros trabalhos incluíram estimativas indiretas da $p\text{CO}_2$. O trabalho de Laruelle et al. (2013) contemplou 168 estuários. Entretanto, em 42% desses sistemas as estimativas foram indiretas com base na regressão linear entre os fluxos de CO_2 na interface água-atmosfera (FCO_2) e o NEM dos sistemas estabelecidas por Maher e Eyre (2012), utilizando os dados de NEM publicados por Borges e Abril (2011).

IV) Outro ponto recém-discutido e que pode implicar em erros nos cálculos dos fluxos é em relação à estimativa indireta da $p\text{CO}_2$ quando é inferida a partir dos valores do pH e AT. Regiões de água doce, com baixos valores de pH e AT, com baixo poder de tamponamento e elevada contribuição de alcalinidade orgânica podem superestimar em mais de 100% os valores calculados da $p\text{CO}_2$ (ABRIL et al., 2015). Alguns ecossistemas estuarinos apresentam contribuições de afluentes ricos em matéria orgânica (ex. áreas alagadas de manguezais e marismas), com presença importante de ácidos húmicos e fúlvicos. Dessa forma, a problemática encontrada por Abril et al. (2015) pode ser verificada em zonas estuarinas de água doce que apresentem essas características. Esse é um dos pontos discutidos no capítulo 3 da presente tese.

Com base na classificação de Dürr et al. (2011), as emissões pelos diferentes tipos estuarinos podem ser elencadas em ordem decrescente de importância em sistemas de maré e baías, lagunas costeiras, fjords e pequenos deltas, com emissões da ordem de $0,063 \text{ Pg C ano}^{-1}$, $0,046 \text{ PgC ano}^{-1}$, $0,025 \text{ PgC ano}^{-1}$ and $0,019 \text{ Pg C ano}^{-1}$, respectivamente (LARUELLE et al., 2013). Separando os estuários por zonas de salinidade (>2 ; 2-25, >25 ; CHEN et al., 2013), a região montante (estuários internos) apresentou os maiores valores de $p\text{CO}_2$ ($5026 \pm 6190 \text{ ppmv}$) e os maiores fluxos ($39 \pm 55,7 \text{ mol C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), explicados pela maior influência das águas fluviais. Como os rios apresentam altos valores de CO_2 , uma fração do carbono dissolvido é apresentado como excesso de CO_2 e pode escapar para a atmosfera em função do equilíbrio termodinâmico na interface (ABRIL et al., 2000). Como esperado, os estuários externos tiveram os menores valores de $p\text{CO}_2$ ($723 \pm 957 \text{ ppmv}$) e fluxos de $8,4 \pm 14,3 \text{ molC m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$.

Poucos estuários foram considerados sumidouro de CO_2 . Um exemplo é a Lagoa Aby, localizada na Costa do Marfim, que é permanentemente estratificada. Essa característica favorece a transferência de material da superfície para regiões mais profundas ao longo da

picnoclina, seqüestrando o CO₂ das águas superficiais e depositando carbono orgânico nos sedimentos (KONÉ et al., 2009). Outros sistemas estuarinos que apresentaram sumidouro de CO₂ foram três estuários temperados dominados pela forçante marinha na Austrália (MAHER; EYRE, 2012), plumas de rios altamente impactados (CAI, 2003; ZHAI; DAI, 2009; BOZEC et al., 2012), como também em alguns fjords preservados na região do Ártico (RUIZ-HALPERN et al., 2010; RYSGAARD et al., 2012; MEIRE et al., 2015).

2.2.2.6 Influência da eutrofização

Recentemente, estudos tem discutido o importante papel que o processo da eutrofização pode provocar sobre os fluxos de CO₂ na interface água-atmosfera (GYPENS et al., 2010; BORGES; GYPENS, 2010; CAI et al., 2011). A eutrofização refere-se ao processo de enriquecimento de nutrientes e matéria orgânica em corpos aquáticos favorecendo a produção primária (NIXON, 1995; CLOERN, 2001). Pesquisas tem demonstrado que a direção da mudança parece ser específica e relacionada com a tipologia de cada estuário.

A eutrofização tende a aumentar a respiração em estuários devido ao aporte excessivo de carbono orgânico alóctone nesses ambientes, contribuindo com aumento das emissões de CO₂ em estuários dominados por rios (FRANKIGNOULLE et al., 1998; ZHAI et al., 2005; SARMA et al., 2012). Por outro lado, estudos também sugerem que a eutrofização pode diminuir os níveis de CO₂ da água em função do aporte excessivo de nutrientes inorgânicos e o consequente aumento dos índices de produção primária (GYPENS et al., 2009; BORGES; GYPENS, 2010). Entretanto, esse sumidouro pode ser apenas temporário, pois o material orgânico produzido pelo fitoplâncton pode ser ressuspenso e reemitido para a atmosfera, dependendo de condições hidrológicas (CHOU et al., 2013).

Também tem se discutido qual a influência da acidificação dos oceanos sobre fluxos de CO₂ na zona costeira (BORGES; GYPENS, 2010; CAI 2011; DUARTE et al., 2014; WALLACE et al., 2014). Devido a alta variação natural do pH em áreas costeiras, alguns autores sugerem que a acidificação dos oceanos pode ser uma “síndrome restrita aos oceanos abertos” (DUARTE et al., 2014). A acidificação relacionada com a eutrofização (também chamada de “acidificação costeira” provocada pela respiração do material orgânico produzido em excesso e diminuição do pH) seria mais importante que aquela provocada pelo aumento da concentração de CO₂ atmosférico (WALLACE et al., 2014). Entretanto, estudo publicado por Cai et al. (2011) mostrou uma diminuição nos valores do pH maior que aquela esperada a partir da eutrofização e acidificação dos oceanos individualmente. Os autores concluem que a eutrofização pode aumentar a susceptibilidade das águas costeiras à acidificação. Borges e Gypens (2010), por

outro lado, mostraram que o aporte de nutrientes com o respectivo aumento da produção primária pode “compensar os efeitos da acidificação”.

2.3 O BALANÇO GLOBAL DE CH₄

As taxas de emissões anuais globais de CH₄ estão entre 542-852 TgCH₄ ano⁻¹ (KIRSCHKE et al., 2013). Apesar da concentração atmosférica de CH₄ ser duas ordens de magnitude inferior que a do CO₂, o CH₄ tem, molécula por molécula, 28 vezes mais eficiência em reter radiação solar que o CO₂ levando em conta um horizonte de tempo de 100 anos (IPCC, 2013). Essa maior eficiência é expressa por uma métrica chamada de cálculo das emissões de CO₂ equivalentes (CO₂-eq). O CO₂-eq se refere ao montante de emissões de um gás do efeito estufa que podem causar a mesma mudança na forçante radiativa comparada com emissões de CO₂, multiplicados pelo seu potencial de aquecimento global (*Global Warming Potential*, GWP), levando em conta o tempo que esses gases permanecem na atmosfera (IPCC, 2013).

O balanço global de CH₄ é determinado por inúmeras fontes provenientes tanto de ecossistemas aquáticos como terrestres. De acordo com Kirshke et al. (2013), as fontes de podem ser agrupadas em biogênicas, termogênicas e pirogênicas. As fontes biogênicas correspondem ao metano produzido pelos micróbios (metanogênese), e compreendem ambientes aquáticos anaeróbicos, trato digestivos de animais ruminantes e rejeitos orgânicos. O CH₄ termogênico é aquele formado ao longo de milhares de anos relacionados com processos geológicos, podendo atingir a atmosfera através de feições naturais, como também por atividades antropogênicas. O CH₄ pirogênico é produzido pela combustão incompleta de biomassa, incêndios florestais e queima de combustíveis fósseis. Essas fontes são contrabalanceadas pelo sumidouro atmosférico. O principal sumidouro de CH₄ é a oxidação por radicais hidroxilas (OH) na atmosfera superior (EHHALT, 1974), responsáveis por 90% do consumo atmosférico de CH₄. Uma parcela pequena do CH₄ (6%) é oxidada por bactérias metanotróficas em solos anaeróbicos (DALAL et al., 2008).

As emissões também podem ser separadas em naturais e antropogênicas. A figura 2 apresenta dois gráficos com as emissões médias globais anuais, separadas em fontes antropogênicas e naturais, para o período compreendido entre 1980 e 2010.

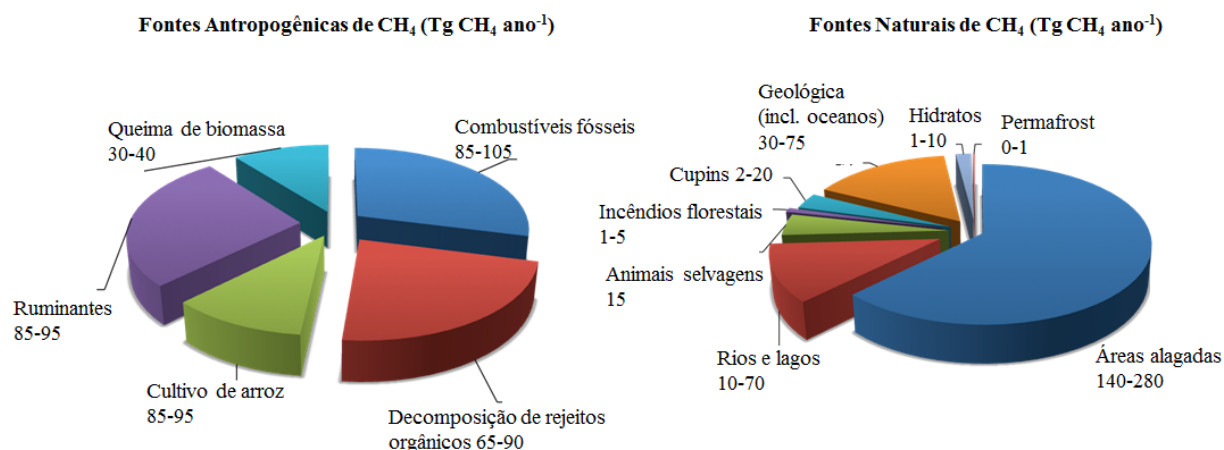


Figura 2. Principais fontes naturais e antropogênicas de CH₄ para a atmosfera. Os números representam estimativas anuais mínimas e máximas das emissões de CH₄ para o período entre 1980 e 2010, em Tg CH₄ ano⁻¹.
Fonte: GLOBAL CARBON PROJECT, GCP, 2013.

As emissões antropogênicas para o período compreendido entre 1980 e 2010 são da ordem de 331 (304-368) Tg CH₄ ano⁻¹, e representam 49% comparadas com as fontes naturais. As fontes antropogênicas mais importantes são a extração e processamento de combustíveis fósseis (28-30%), pecuária de ruminantes (26-28%) e decomposição de rejeitos orgânicos (20-27%). As fontes naturais são da ordem de 347 (238-484) Tg CH₄ ano⁻¹, e dominadas pelas áreas alagadas (51-82%). As fontes geológicas, incluindo emissões oceânicas, terrestres e vulcânicas representam 10-22%, seguidas por ecossistemas aquáticos de água doce, como rios e lagos (2-21%) (GCP, 2013).

Enquanto as principais fontes de CH₄ estão bem identificadas, a relativa contribuição de cada fonte ainda permanece com elevado grau de incerteza. As maiores incertezas persistem para as estimativas das fontes naturais. Para as áreas alagadas, a incerteza é da ordem de 50%, podendo passar de 100% para fontes de menor magnitude. Para os oceanos e ecossistemas aquáticos de água doce, que estão compreendidos dentro da fonte natural geológica nesse balanço, as estimativas das emissões de CH₄ para a atmosfera contêm incerteza de 100%, lembrando que a incerteza é calculada como [(valor máximo – valor mínimo) / valor médio] (GCP, 2013). Adicionalmente, as emissões de CH₄ por águas fluviais estão provavelmente subestimadas (BASTVIKEN et al., 2011; STANLEY et al., 2016). Outro ponto importante a ser comentado nesse balanço global é que a zona costeira não foi incluída como um compartimento separado nesse balanço (KIRSHKE et al., 2013). Aqui verificamos novamente a mesma problemática visualizada para os balanços de CO₂.

2.3.1 Dinâmica do CH₄ em Estuários

2.3.1.1 Variabilidade Espacial e Temporal do CH₄ em Estuários

A identificação e quantificação de fontes e sumidouros de CH₄ em estuários são especialmente difíceis pois diversos compartimentos devem ser considerados, como a coluna de água e sedimentos (BANGE, 2006; ZHANG et al., 2008), as águas continentais que deságuam no sistema (FERRON et al., 2007; CALL et al., 2015), as áreas vegetadas e também as descargas de esgoto (De ANGELIS; SCRANTON, 1993). As concentrações de CH₄ em estuários resultam do balanço entre a advecção, a produção (metanogênese), a oxidação (metanotrofia) e a emissão para a atmosfera (BORGES; ABRIL; 2011).

2.3.1.2 Metanogênese, metanotrofia e fontes de CH₄ em estuários

Em estuários, o balanço entre metanogênese e metanotrofia é guiado por processos microbiológicos e físicos que são altamente variáveis no espaço e no tempo (MARTENS et al., 1998; BORGES; ABRIL, 2011). Tendo em vista que a formação de CH₄ requer estritamente condições anaeróbicas, o CH₄ é produzido em ambientes anóxicos principalmente nos sedimentos (MARTENS et al., 1998). A produção de CH₄ na coluna de água, mesmo que anóxica, é menor que nos sedimentos (FENCHEL et al., 1995). A produção de metano em sedimentos costeiros é controlada por complexos processos biogeoquímicos associados com a decomposição e remineralização bacteriana de matéria orgânica (MARTENS et al., 1998). O conteúdo de CH₄ em sedimentos depende de multifatores (MARTENS et al., 1998): I) fluxo de matéria orgânica depositada em sedimentos superficiais; II) a reatividade da matéria orgânica depositada; III) o montante disponível de sulfato que suporta a sulfato-redução; IV) a porção de CH₄ produzido que é oxidado na zona de sulfato-redução nos sedimentos; V) a solubilidade do metano sob condições *in situ*; IV) a taxa que o CH₄ é transportado através dos sedimentos via ebulição.

Altos índices de metanogênese em sedimentos marinhos foram documentados em estuários que apresentam taxas de sedimentação extremamente altas de matéria orgânica reativa (MARTENS et al., 1998). Nesses ambientes, o oxigênio pode ser exaurido nas camadas superiores dos sedimentos, a poucos milímetros de profundidade, favorecendo a metanogênese. O modelo desenvolvido por Martens et al. (1998) simula a diminuição da sulfato-redução e o início da produção de CH₄ (Figura 3). O modelo foi gerado e validado com base nos dados disponíveis em 3 sistemas costeiros na costa dos Estados Unidos, que cobrem variados fluxos de carbono orgânico para os sedimentos (2,3 - 67 mmol C m⁻² ano⁻¹), taxas de sedimentação (0,3 -

10,3 cm ano⁻¹), concentração de sulfato nas águas (15 - 28 mmol L⁻¹), salinidade (19 - 35) e temperatura (8 - 26 °C).

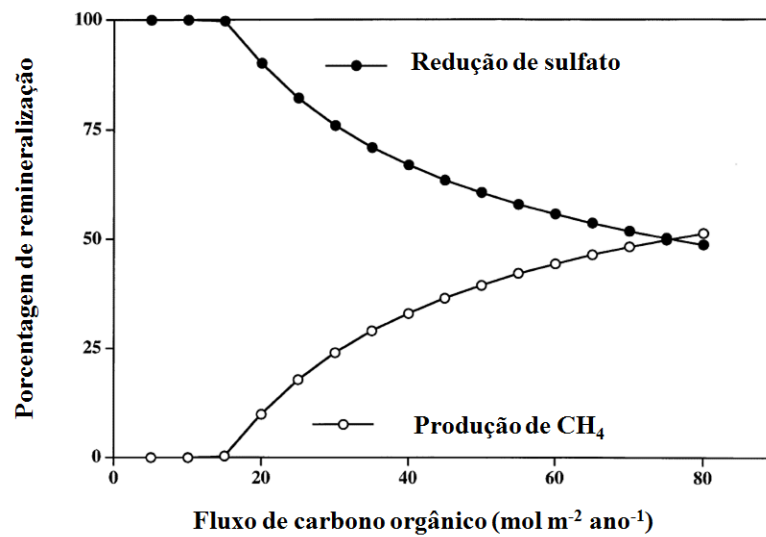


Figura 3. Variação na porcentagem de remineralização de carbono orgânico em associação com redução de sulfato e produção de metano em função do fluxo de carbono orgânico reativo para os sedimentos. Fonte: MARTENS et al., 1998.

O modelo quantitativamente descreve como as taxas de remineralização do carbono orgânico sedimentar são divididas entre a redução de sulfato e a produção de metano em função dos aportes de carbono orgânico reativo para os sedimentos e suas constantes de degradação, uma vez que bactérias metanogênicas e redutoras de sulfato competem por doadores de elétrons como o hidrogênio ou acetato (OREMLAND; POLCIN, 1982). A fração de remineralização de carbono orgânico em associação com a redução de sulfato varia entre 100% para baixos fluxos de carbono orgânico sedimentar até 50% para fluxos acima de 75 mol C m⁻² ano⁻¹ (MARTENS et al., 1998).

Em ambientes com baixos aportes de carbono sedimentar o metano também pode ser produzido, porém em camadas mais profundas dos sedimentos. Entretanto, o metano produzido pode ser completamente oxidado na zona anaeróbica de oxidação, situada na transição entre as zonas de sulfato-redução e metanogênese por bactérias anaeróbicas metanotróficas (MARTENS; BERNER; 1977). Em estuários, as concentrações de sulfato variam desde poucos μmol L⁻¹ nos domínios de água doce até ~28 mmol L⁻¹ nas regiões de domínio marinho (BORGES; ABRIL, 2011). Conseqüentemente, a profundidade da camada de diminuição da sulfato-redução e aumento da metanogênese geralmente aumenta na direção montante-jusante (KELLEY et al., 1990). O metano encontrado nas camadas sedimentares profundas é produzido lentamente na zona de depleção do sulfato a partir de material orgânico antigo e refratário (WU et al., 2015).

A oxidação do metano pode ocorrer parcialmente sob condições aeróbicas na coluna de água pela ação das bactérias metanotróficas antes de ser emitido para a atmosfera (DE ANGELIS; SCRANTON, 1993; ABRIL et al., 2000; BANGE, 2006). As taxas de oxidação do CH₄ na coluna de água apresentam variabilidade em ecossistemas estuarinos (BORGES; ABRIL, 2011), desde valores elevados na região de água doce do estuário Hudson (167 nmol L⁻¹ dia⁻¹; DE ANGELIS; SCRANTON, 1993), até valores mínimos na pluma estuarina do rio Rhino, no Mar do Norte (2,3 x 10⁻⁴ nmol L⁻¹ dia⁻¹; SCRANTON; McCHANE, 1991).

A oxidação aeróbica do CH₄ também pode ocorrer nos sedimentos, funcionando como uma barreira no escape desse metano para a coluna de água (ABRIL; IVERSEN, 2002; WHITICAR, 2002). Não obstante, a liberação de CH₄ dos sedimentos (através da difusão molecular) ainda promove significantes aportes de metano para a coluna de água (FENCHEL et al., 1995; BUSSMANN; SUESS, 1998). Em ambientes hipersalinos microbianos, entretanto, a oxidação de CH₄ não foi detectada mesmo na presença de oxigênio e altas concentrações de CH₄ (CONRAD et al., 1995).

Em geral, a produção de metano é maior nos ambientes de água doce porque a disponibilidade do sulfato em águas marinhas tende a inibir a produção de CH₄ (MARTENS; BERNER, 1974). A fonte principal de CH₄ em estuários parece ser as águas continentais, enquanto em ambientes mais estagnados as fontes preponderantes são os sedimentos e as áreas alagadas (DE ANGELIS; LILLEY, 1987; SANSONE et al., 1999). A competição entre a sulfato-redução e a metanogênese assim como aportes fluviais explicam o padrão geral da relação inversa entre a concentração de CH₄ e a salinidade (DE ANGELIS; LILLEY 1987; MIDDELBURG et al., 2002; UPSTILL-GODDARD et al., 2002; BORGES; ABRIL, 2011; UPSTILL-GODDARD; BARNES, 2016). Entretanto, a concentração de CH₄ nas águas superficiais resulta da combinação de diversos processos. Conseqüentemente, os gráficos contendo a relação CH₄ *versus* salinidade muitas vezes não são lineares. Aportes laterais naturais e antropogênicos podem alterar a relação entre salinidade e CH₄ (BISWAS et al., 2007; KONE et al., 2009). Em estuários europeus, por exemplo, foi possível identificar três regiões distintas na relação entre CH₄ e salinidade (MIDDELBURG et al., 2002): I) aumento na região de baixa salinidade relacionada com aportes de CH₄ e sedimentação de material orgânico lábil favorecendo a metanogênese; II) diminuição de CH₄ entre 1–10 de salinidade relacionada à emissão e oxidação de CH₄ (zona de máxima turbidez); III) aumento a 20-30 de salinidade devido aos aportes laterais a partir de áreas alagadas e regiões entre-marés.

A estratificação da coluna de água também contribui nos processos de metanogênese e metanotrofia, e conseqüentemente na variabilidade espacial do metano. Em ecossistemas bem misturados, processos óxicos prevalecem ao longo da coluna de água e nos sedimentos. Estuários bem misturados mostraram baixas concentrações de metano na coluna de água (ABRIL et al., 2007), com valores de CH₄ variando desde poucos nmol L⁻¹ até aproximadamente 1 µmol L⁻¹ (BORGES; ABRIL, 2011). Especialmente na zona de máxima turbidez, o material em suspensão pode contribuir com a oxidação do CH₄, atingindo valores até mais baixos que as concentrações atmosféricas, como verificado no estuário Gironde, na França (ABRIL et al., 2007).

Em ambientes estratificados, processos anóxicos ocorrem principalmente nas camadas de água mais profundas e no ambiente sedimentar. Lagunas estratificadas na Costa do Marfim apresentaram altas concentrações de metano relacionadas com a formação de anoxia em águas de fundo e condições favoráveis para a produção de CH₄ (KONÉ et al., 2009). Os baixos valores de CO₂ nas águas superficiais dessas lagunas devido à alta produção primária sugerem uma eficiente transferência de matéria orgânica ao longo da picnoclina (KONÉ et al., 2009). Esse gradiente vertical tem sido reportado em outros sistemas costeiros permanentemente estratificados, e são típicos da produção de CH₄ em águas de fundo, transporte vertical ao longo da oxiclina e oxidação e/ou emissão nas camadas superficiais (WARD et al., 1987; FENCHEL et al., 1995).

A sazonalidade é outro fator de influência sobre as variações do CH₄ em estuários (BUSSMANN; SUESS; 1998; MIDDELBURG et al., 2002; ABRIL et al., 2007; KONÉ et al., 2009). De maneira geral, temperaturas mais elevadas e maiores aportes de matéria orgânica propiciam maiores taxas de metanogênese (MARTENS; KLUMP, 1980; MARTENS et al. 1998; PURVAJA; RAMESH, 2000; ALLEN et al., 2010). A variação sazonal também pode ser guiada por outros fatores, como infiltração de água subterrânea e (BUSSMANN; SUESS; 1998), a magnitude da descarga fluvial (KONÉ et al., 2009) e disponibilidade de matéria orgânica (BANGE et al., 1998). Alguns estudos conduzidos em estuários não detectaram importantes variações sazonais (MUSENZE et al., 2014; ORTIS-LLORENTE; ALVAREZ-COBELAS, 2012; OSUDAR et al., 2015).

Variações diurnas nas concentrações de CH₄ foram relatadas em alguns estudos, sugerindo que processos de curtas escalas temporais podem ter grande influência sobre as concentrações de CH₄ em estuários (MAHER et al., 2015; CALL et al., 2015). Nesses estudos conduzidos em estuários na Austrália, a concentração de CH₄ teve relação significativamente inversa com a profundidade da coluna de água. As oscilações da maré em estuários podem

fornecer águas enriquecidas em metano através do mecanismo da “bomba de maré”, como descrito para as concentrações de CO₂ (MAHER et al., 2015; CALL et al., 2015). Trabalhos recentes sugerem que os aportes das águas intersticiais e/ou das águas subterrâneas podem representar a principal fonte de CH₄ para estuários (MAHER et al., 2015; O'REILLY et al., 2015).

Outro ponto discutido em relação à dinâmica do carbono em regiões costeiras é a alteração das concentrações e variabilidades do CH₄ por atividades antropogênicas através da eutrofização e contaminação orgânica (BANGE 2006; NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008; ALLEN et al., 2010; BURGOS et al., 2015). Algumas concentrações extremamente elevadas de CH₄ em águas estuarinas tem sido encontradas em sistemas costeiros altamente poluídos, especialmente nas proximidades de localidades densamente povoadas e relacionadas com descarga de efluentes domésticos (NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008; KONÉ et al., 2009; BURGOS et al., 2015). A comparação entre estuários impactados e não impactados por atividades antropogênicas mostrou que as maiores concentrações foram verificadas nos estuários impactados (KRISTENSEN et al., 2008; ALLEN et al., 2010).

A comparação das concentrações de CO₂ e CH₄ em estuários pode promover informações de mecanismos físicos que regulam a ciclagem de carbono orgânico e produção de CO₂ e CH₄ (BORGES; ABRIL, 2011). Em estuários bem misturados, existe relação positiva entre CH₄ e CO₂, enquanto em sistemas estratificados, existe relação negativa. Isso indica que em sistemas bem misturados o aumento da entrada de carbono alóctone sustenta maiores níveis de CO₂ e de CH₄. A relação positiva entre CO₂ e CH₄ indica origem comum: solos drenados por águas subterrâneas, escoamento superficial e processos da “bomba de maré” que podem suprir água intersticial da região entre-marés para estuários (BORGES; ABRIL; 2011; MAHER et al., 2015). Em sistemas estratificados a transferência de matéria orgânica ao longo da pycnoclina leva a um decaimento do CO₂ em águas superficiais enquanto promove condições sub-óxicas ou anóxicas em camadas de fundo favoráveis à metanogênese nos sedimentos. Esse CH₄ produzido nas águas de fundo pode ser transportado por difusão para camadas de águas superficiais, enriquecendo-as em CH₄.

2.3.1.3 Emissões de CH₄ em estuários

Estudos indicam que estuários e a plataforma continental podem contribuir com mais de 75% das emissões oceânicas globais de CH₄ (BANGE et al., 1994). As concentrações de CH₄ em águas estuarinas apresentam geralmente condições de supersaturação, portanto são consideradas fontes atmosféricas (BANGE, 2006). Na zona costeira, a elevada heterogeneidade de

ecossistemas e de habitats contribuem com diversas condições ambientais que proporcionam meios variados de emissão do CH₄ para a atmosfera, incluindo a difusão na interface água-atmosfera e sedimento-atmosfera, ebulição na coluna de água, ebulição na zonas entre-marés, transporte pelas plantas em áreas alagadas vegetadas, e a “bomba de maré” que fornece metano a partir da água intersticial e/ou água subterrânea (DE ANGELIS; SCRANTON 1993; SANSONE et al., 1999; ABRIL; IVERSEN, 2002; MIDDELBURG et al. 2002, BORGES; ABRIL, 2011; MAHER et al., 2015). De maneira geral, os valores dos fluxos de CH₄ seguem o padrão inverso da salinidade, mas podem variar até duas ordens de grandeza a uma mesma salinidade (BORGES; ABRIL, 2011).

A alta variabilidade espacial e temporal dos processos de produção, oxidação e padrões de transporte dificultam o estabelecimento de emissões globais estuarinas de CH₄ (BANGE 2006; BORGES; ABRIL, 2011). A mais recente estimativa global de emissões em estuários boreais, temperados e tropicais revelou alta variabilidade espacial das emissões dependendo da tipologia dos ecossistemas, das taxas de sedimentação de carbono orgânico e salinidade (BORGES; ABRIL, 2011). Em relação aos fluxos difusivos de CH₄ na interface água-atmosfera, os valores variam de $0,04 \pm 0,17 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ em plumas e águas oceânicas, $0,32 \pm 0,27 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ em canais de marés de áreas alagadas de manguezais e marismas e $1,85 \pm 0,99 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ em fjords e lagunas costeiras estratificados (BORGES; ABRIL, 2011). As elevadas incertezas nos fluxos são atribuídas à baixa cobertura das tipologias estuarinas, falta de estudos em regiões tropicais e no hemisfério sul e falta de estudos interanuais, sazonais e diurnos.

A presença de vegetação em sedimentos das planícies de maré pode influenciar fortemente a ciclagem e os fluxos de CH₄ em ambientes estuarinos através da liberação de matéria orgânica lábil favorecendo a produção de metano. Plantas também podem agir como condutoras de CH₄ do compartimento sedimentar para a atmosfera. De acordo com Borges e Abril (2011), a emissão de CH₄ através de planícies de marés vegetadas é da ordem de $14,5 \pm 17,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e $0,18 \pm 0,02 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ em planícies de salinidades baixa e alta, respectivamente. Essa diferença se deve à inibição da metanogênese pela sulfato-redução (BORGES; ABRIL, 2011).

A ebulição é especialmente importante em sedimentos que geram significativas quantidades de CH₄. Se a metanogênese é alta, a concentração nos sedimentos aumenta a um ponto em que podem se formar bolhas. A mudança na pressão atmosférica ou hidrostática pode liberar essas bolhas para a coluna de água (BORGES; ABRIL, 2011). Ebulição em ambientes

costeiros foi relatada em regiões rasas como planícies de marés e baías costeiras (MARTENS; KLUMP, 1980; CHANTON et al., 1989). A ebulição é uma forma muito eficiente de emissão de CH₄ para a atmosfera visto que praticamente todo o CH₄ produzido é emitido para a atmosfera (MARTENS; KLUMP, 1980). Emissões de CH₄ pela ebulição em estuários são da ordem 1,5 mmol m⁻² d⁻¹ (BORGES; ABRIL, 2011). A formação das bolhas pode abrir pequenos buracos nos sedimentos, facilitando também a difusão molecular de CH₄.

Altas concentrações e emissões de metano foram encontradas em estuários margeados por áreas alagadas (DE ANGELIS; LILLEY, 1987; HOPE et al., 2001; DAWSON et al., 2004; KRISTENSEN et al., 2008). Nesse sentido, alguns autores sugerem que estuários dominados por manguezais podem ser a principal fonte de CH₄ dos ecossistemas costeiros (BARNES et al., 2006). Entretanto, como visto em dois estuários poluídos na Espanha e na Índia, as emissões de CH₄ foram muito elevadas e superiores aos estuários dominados por mangues, e atribuídas à influência da descarga de esgoto doméstico (NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008; BURGOS et al., 2015).

2.4 O COEFICIENTE DE TROCA GASOSA EM ESTUARIOS

A troca de gás na interface água-atmosfera é um componente chave da biogeoquímica de ecossistemas aquáticos (BADE 2009; DICKSON, 2010; GODDIJN-MURPHY et al., 2016). Os mecanismos de troca envolvem processos turbulentos que movem os gases para perto da interface água-atmosfera, onde se aproximam da sub-camada difusiva (*diffusive sub-layer*). Nesta camada limite próxima da superfície (*boundary layer*) as forças turbulentas são atenuadas devido às propriedades viscosas do meio, e então processos difusivos são dominantes (BADE, 2009). A Lei de Fick da difusão molecular pode ser utilizada para explicar a dependência das propriedades físicas e químicas da troca de gás nessa interface, e o fluxo pode ser estabelecido de acordo com a seguinte fórmula:

$$F = k (C_{\text{água}} - C_{\text{equ}}) \quad (12)$$

, onde F (mol m⁻² h⁻¹) representa o fluxo de determinado gás na interface água-atmosfera, k representa o coeficiente de troca gasosa (cm h⁻¹) e (C_{água} - C_{equ}) representa a diferença entre a concentração do gás na água e a concentração do gás na água em equilíbrio com a concentração atmosférica (mol m⁻³).

O coeficiente de troca para um gás a uma determinada temperatura e salinidade pode ser calculado usando o número de Schmidt (Sc), através da seguinte equação (JÄHNE et al., 1987):

$$k_{g,T} = k_{600} * (600 / Sc_{g,T})^n \quad (13)$$

, onde k_{600} é o coeficiente de troca normalizado para o número de Schmidt de 600 ($Sc = 600$, para CO_2 a $20^\circ C$), $Sc_{g,T}$ é o número de Schmidt de um gás a uma determinada temperatura (WANNINKHOF, 1992), e n é igual a $2/3$ para velocidades de ventos $< 3,7 \text{ m s}^{-1}$ e $0,5$ para velocidade de ventos $> 3,7 \text{ m s}^{-1}$ (JÄHNE et al., 1987; GUÉRIN et al., 2007).

Uma das maiores incertezas nesses cálculos está em estabelecer a velocidade do coeficiente de troca, uma vez que não existem metodologias totalmente satisfatórias para a quantificação em sistemas aquáticos (BORGES; ABRIL; 2011). A velocidade de troca depende da turbulência na interface água-atmosfera. A turbulência é criada por uma variedade de forçantes físicas, incluindo fricção da água de fundo com sedimentos, velocidade das correntes, profundidade e velocidade dos ventos. Dessa forma, o k geralmente é parametrizado em função dessas variáveis. Relações empíricas para o cálculo do k tem sido estimadas utilizando injeções de gases traços (geralmente SF_6 ; CARINI et al., 1996), através de medidas simultâneas das concentrações dos gases e fluxos em câmaras flutuantes (BORGES et al., 2004; ABRIL et al., 2009), medidas atmosféricas não-intrusivas (ZAPPA et al., 2003) e técnicas de *eddy-covariance* (GUERIN et al., 2007).

O coeficiente de troca é maior em rios e estuários que em oceanos, mesmo para a mesma velocidade de vento (Figura 4). Para os oceanos abertos o fator de maior influência na troca gasosa é o vento, sendo o k parametrizado em função da sua velocidade (WANNINKHOF, 1992). Em estuários, principalmente os de macromarés, a turbulência é gerada simultaneamente pela forçante do vento e pela fricção de interface (na superfície e no fundo) devido às correntes de marés (BORGES et al., 2004; ABRIL et al., 2009). Outros fatores também podem ter importância na troca gasosa em estuários, como a turbidez que pode reduzir a velocidade de troca (RAYMOND et al., 2000; BORGES et al., 2004; ABRIL et al., 2009). Como consequência, o coeficiente de troca em estuários apresenta uma ampla variedade de valores (Figura 4).

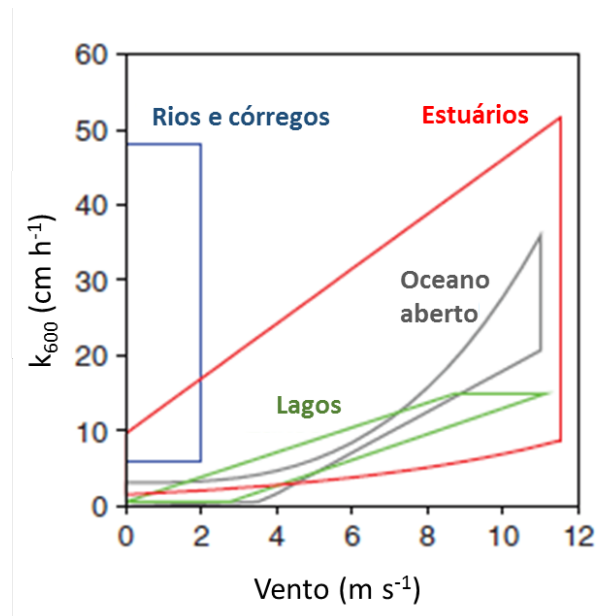


Figura 4. Relação entre coeficiente de troca e velocidade do vento para rios, estuários, e oceano aberto. Os polígonos incluem valores mínimos e máximos de k_{600} .
Fonte: BORGES; ABRIL, 2011.

2.5 A BAÍA DE GUANABARA

2.5.1 Localização geográfica e características gerais

A zona costeira do Brasil tem estimativas de comprimento entre 6500 – 9500 km, e incorpora diferentes regiões climáticas, geográficas, geomorfológicas, geológicas e oceanográficas (KNOPPERS et al., 2009). A Baía de Guanabara (RJ) está localizada na costa Sudeste do Brasil (22°40' – 23°00' S; 43°00 – 43°18' O), banhada pelas águas do oceano Atlântico Sul (Figura 5). A baía tem área superficial de 346 km², incluindo 59 km² ocupados por ilhas, perímetro estimado de 130 Km, mede 28 km de extensão de leste a oeste e 30 km de norte a sul, sendo considerada a segunda maior baía do Brasil. (KJERFVE et al., 1997; BIDONE; LACERDA, 2004; KNOPPERS et al., 2009). No seu entorno e ao longo da sua bacia de drenagem está inserida a região metropolitana do Rio de Janeiro, com população estimada em 11 milhões de habitantes, considerado o maior aglomerado urbano da costa brasileira (IBGE, 2014).

Um canal principal bem definido e profundo se prolifera entre a desembocadura e a região montante da Baía de Guanabara. Esse canal tem profundidades que variam entre 25 e 50 m na região próxima da desembocadura e na região central, decaindo à medida que se aproxima das áreas mais internas. Outras localidades, tais como enseadas laterais e a região montante são mais rasas, mais enclausuradas e banhadas pelas águas do canal central (KJERFVE et al., 1997; RIBEIRO; KJERFVE, 2002). De acordo com Kjerfve et al. (1997), somente 3% da área superficial da Baía apresenta profundidades maiores que 40 m. A maior parte é composta por regiões com profundidades menores que 10 m, com média de 5,7 m.

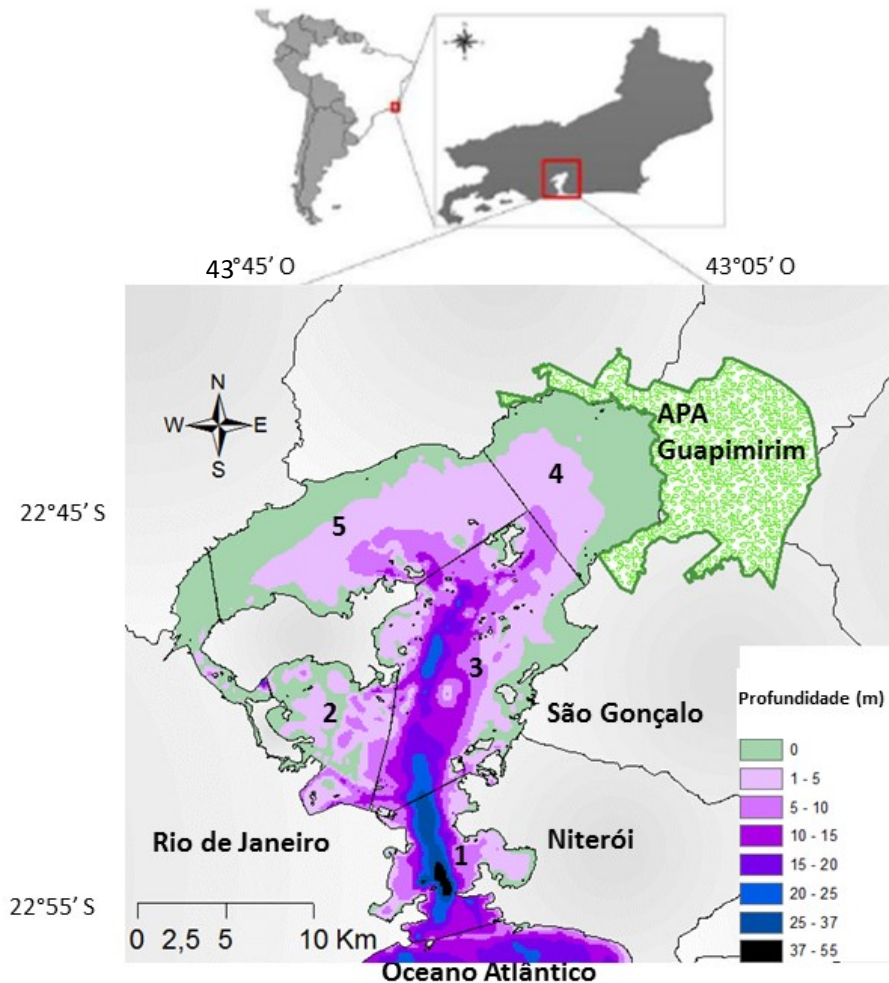


Figura 5. Mapa da Baía de Guanabara. As diferentes cores representam as profundidades médias. Também é delimitada a área da APA de Guapimirim, na parte nordeste da baía. Os números representam a compartimentalização da baía em setores.

Segundo a classificação de Knoppers et al. (2009) relacionada com as características geomorfológicas-hidrológicas, a Baía de Guanabara enquadra-se como uma baía-estuarina. Grandes baías costeiras são comumente encontradas em todos os continentes, particularmente ao longo de costas que tiveram atividades tectônicas ativas (KJERFVE et al., 1997). A formação da planície onde se encontra a baía está relacionada com atividades tectônicas verticais do Cenozóico (TURCQ et al., 1999). É um estuário originado pelo afogamento marinho de uma bacia fluvial pleistocênica, limitada por alinhamentos rochosos litorâneos, escarpas da Serra do Mar e a Baixada Fluminense (AMADOR, 1992). A região abrange quatro províncias fisiográficas principais, que são as escarpas da Serra do Mar (chegando a 2000 m de altitude), os maciços litorâneos costeiros (chegando a 1000 m de altitude), a Baixada Fluminense e a Baía de

Guanabara (AMADOR, 1992). Tanto a bacia hidrográfica quanto a baía propriamente correspondem aos compartimentos estruturais rebaixados tectonicamente denominados como Rift da Guanabara (ASMUS; FERRARI, 1978). Durante o Holoceno, a baía foi coberta pela água do mar após o período pós-glacial de transgressão marinha. Como resultado dessa transgressão Holocênica e rápida sedimentação sobre as areias fluviais pleistocênicas, a baía apresenta predominância de sedimentos argilosos, com exceção do canal principal onde os sedimentos de fundo são na maioria arenosos (AMADOR, 1992).

O clima é tropical úmido (BIDONE; LACERDA, 2004), com verão quente e úmido (período entre Outubro e Março), e inverno mais frio e seco (Abril a Novembro). O clima é governado pela massa de ar Equatorial continental durante o verão, massa de ar Tropical durante o restante do ano, e passagens frequentes de frentes polares, principalmente durante inverno (BARBIÉRE; COE NETO; 1999). As precipitações variam entre 1220 - 1800 mm ano⁻¹ (DNMET, 1992). A direção de ventos mais frequente é norte e nordeste na primavera e verão, com velocidade média de 5 m s⁻¹. Ventos do quadrante sul e sudeste são associados com entradas de frentes polares, sendo mais comuns no outono e no inverno (AMARANTE et al., 2002).

2.5.2 Características hidrodinâmicas e oceanográficas

A bacia de drenagem engloba 15 municípios, sendo 9 integralmente — Duque de Caxias, São João de Meriti, Belford Roxo, Nilópolis, São Gonçalo, Magé, Guapimirim, Itaboraí e Tanguá — e 6 parcialmente — Rio de Janeiro, Niterói, Nova Iguaçu, Cachoeiras de Macacu, Rio Bonito e Petrópolis. A bacia de drenagem da Baía de Guanabara ocupa uma área de aproximadamente 4080 km², contempla 35 rios que desembocam principalmente nas regiões mais internas, os quais contribuem com 85% dos aportes de água doce. A descarga de água doce anual média é de $100 \pm 59 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, variando entre $40 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no inverno e $190 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no verão (KJERFVE et al., 1997). A região nordeste da baía recebe aproximadamente a metade da descarga fluvial, com contribuição principal dos rios Caceribu e Guapimirim. Outros rios de descargas mais relevantes são o Iguaçu e o Estrela, altamente impactados e localizados na região noroeste. A descarga de água doce é 9 vezes menor que o volume de água que participa na circulação gravitacional (oscilações devido às variações da maré), que resultam em predominância de águas salinas (KJERFVE et al., 1997; BÉRGAMO, 2006). Com exceção de localidades próximas à desembocadura dos rios, a maior parte da baía apresenta salinidade entre 25 e 34, classificadas como polihalinas e euhalinas. Costa Santos (2015) realizou o cálculo da fração de água doce na baía com base na batimetria e salinidade média. Segundo esse estudo, apenas 17% do volume total do estuário corresponde à água doce.

As marés são caracterizadas pelo regime semi-diurno e amplitude de micromaré, com variação média anual de 0,7 m durante maré de quadratura e 1,3 m durante maré de sizígia. Considerando as dimensões da baía, o tempo de progressão da maré desde a desembocadura até as partes interiores é de aproximadamente 1 h (KJERFVE et al., 1997). A baixa amplitude de maré e os baixos aportes dos rios impedem a forte estratificação vertical da coluna de água. A baía é classificada como um sistema parcialmente estratificado (KJERFVE et al., 1997). Porém, a maior incidência luminosa e o maior aporte de água doce no verão podem aumentar a estratificação termohalina (BÉRGAMO, 2006).

Existe pouca informação sobre a hidrodinâmica da Baía de Guanabara. O padrão de circulação das águas é complexo, e as correntes são moduladas principalmente pela força da maré, mudanças abruptas na geomorfologia e padrões de ventos (KJERFVE et al., 1997; COPPETEC, 2001). As figuras 6 e 7 apresentam modelos hidrodinâmicos para situações típicas de preamar e baixamar de sizígia, respectivamente. De maneira geral, as velocidades de correntes na Baía de Guanabara são máximas durante a fase de preamar, com maré de sizígia e maré meteorológica associados com entradas de frentes polares (COPPETEC, 2001). Especialmente, as correntes na baía atingem seu máximo na região da desembocadura devido ao afinilamento do canal principal, variando $0,8 - 1,5 \text{ m s}^{-1}$ e o tempo de residência das águas é consideravelmente menor. As regiões intermediárias apresentam correntes entre $0,3$ e $0,7 \text{ m s}^{-1}$, e a circulação apresenta giros, destacando-se um giro na região intermediária oeste e outro na região intermediária leste. A região mais interna da baía situada atrás da Ilha do Governador apresenta as menores velocidades de correntes (aproximadamente $0,3 \text{ m s}^{-1}$), e longo tempo de residência das águas (KJERFVE et al., 1997). A parte noroeste da baía apresenta longo tempo de residência e também velocidades geralmente menores que $0,3 \text{ m s}^{-1}$, com exceção de períodos de alta pluviosidade e descarga dos rios quando as correntes podem ser mais elevadas, tendo em vista que essa região concentra aproximadamente 50% da vazão fluvial. O baixo aporte de água doce e a baixa amplitude de maré contribuem com elevado tempo de residência das águas. O tempo estimado para a renovação de 50% do volume de água da baía é de 11,4 dias, porém pode variar significativamente tanto lateralmente como longitudinalmente (KJERFVE et al., 1997).

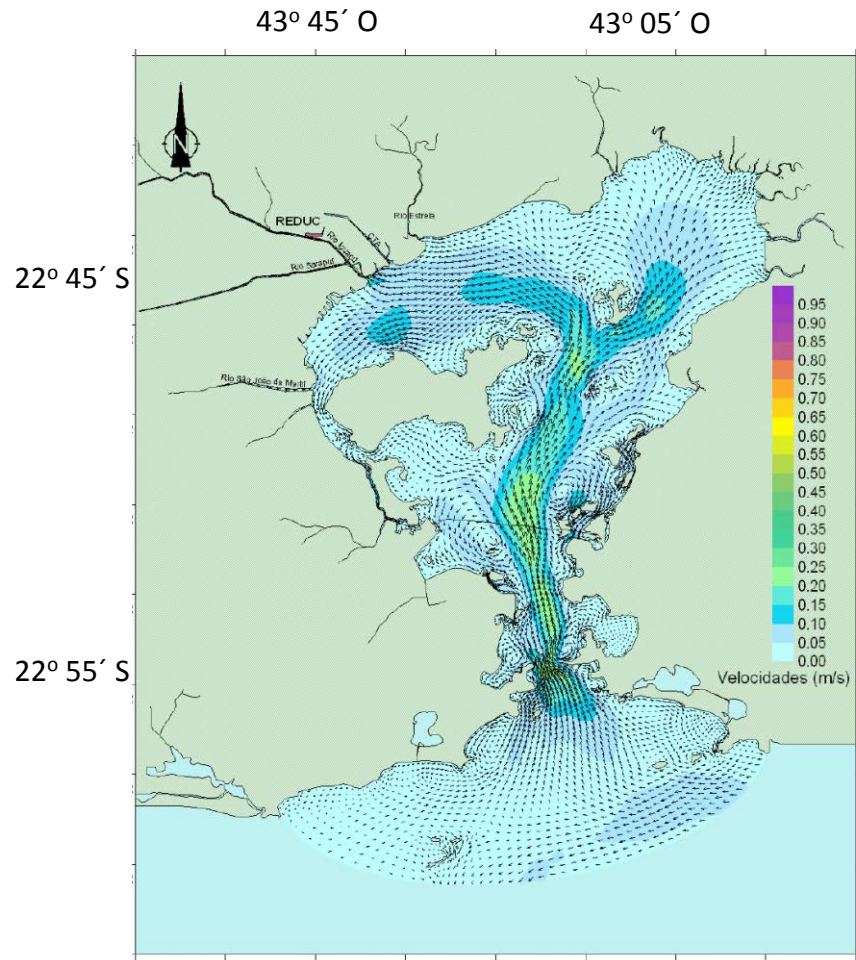


Figura 6. Mapa contendo os vetores das velocidades das correntes e uma situação típica de preamar de sizigia.
Fonte: COPPETEC, 2001.

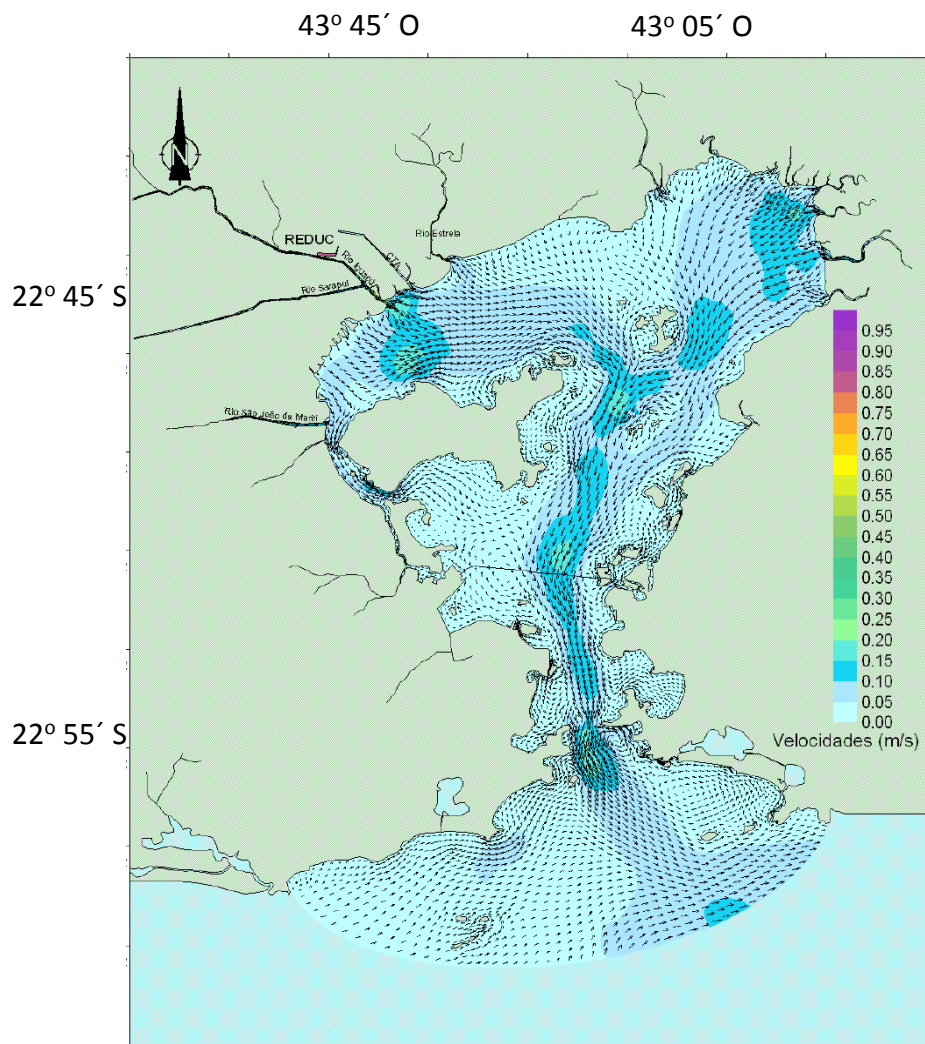


Figura 7. Mapa contendo os vetores das velocidades das correntes em uma situação típica de baixamar de sizigia. Fonte: COPPETEC, 2001.

2.5.3 Interferências antropogênicas

A ocupação antrópica na bacia de drenagem da Baía de Guanabara iniciou-se há mais de 4 séculos atrás, e tornou-se mais intensa no começo de 1970, quando grandes empreendimentos industriais começaram a se estabelecer na região (BIDONE; LACERDA, 2004). Como resultado dessa desordenada ocupação antrópica, a baía tornou-se um dos estuários mais eutrofizados e poluídos do Brasil e do mundo. A urbanização e a industrialização geraram grandes fontes difusas e pontuais de efluentes domésticos e industriais. Segundo Ribeiro e Kjerfve (2002), apenas 15% dos esgotos domésticos e industriais são devidamente tratados. Atualmente, mais de 7 milhões de habitantes descargam aproximadamente $25 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de esgoto não tratado diretamente nas águas da baía (KJERFVE et al., 1997; BIDONE; LACERDA, 2004), que contribuem com

aportes da ordem de 465 t d⁻¹ de matéria orgânica (FEEMA, 1998). Essa descarga de efluentes representa aproximadamente 20% de toda a carga fluvial para a baía (KJERFVE et al., 1997).

A baía apresenta marcantes gradientes laterais e longitudinais de degradação, refletindo principalmente a ocupação e carga antrópica do seu entorno. A região mais impactada da baía é a porção oeste-noroeste próxima ao porto da cidade do Rio de Janeiro e da foz dos rios poluídos Meriti, Estrela e Iguaçú, que passam por importantes assentamentos urbanos e distritos industriais. Nessas regiões águas hipertróficas prevalecem, e frequentes episódios de hipoxia e anoxia foram relatados (PARANHOS et al., 1998; RIBEIRO KJERFVE, 2002; COSTA SANTOS, 2015). Entretanto, condições de degradação ambiental também foram encontrados em riachos e córregos na região leste-nordeste da baía, próximos à cidade de São Gonçalo (AGUIAR et al., 2011). Em direção à desembocadura as condições melhoram em função da diluição por águas da plataforma continental adjacente, porém as águas permanecem eutróficas a maior parte do ano (COSTA SANTOS, 2015).

Como resultados da intensa ocupação antrópica, atualmente os fluxos de fósforo para os sedimentos podem ser até 9 vezes mais elevados que os estimados para o início do século XIX (BORGES et al., 2009). Devido a esse aumento excessivo de nutrientes para o sistema, a baía de Guanabara apresenta elevados índices de produtividade primária da ordem 60 a 300 mmol C m⁻² d⁻¹, com aproximadamente 300 g C fixado m⁻² ano⁻¹ (REBELLO et al., 1988). De acordo com Godoy et al. (1998), a taxa de sedimentação aumentou 14 vezes em apenas 50 anos, em paralelo com o aumento de 10 vezes nos fluxos de carbono orgânico para os sedimentos (CARREIRA et al., 2002). Estudos indicaram que a maior parte de carbono é produzido na própria baía (autóctone), sugerindo metabolismo autotrófico (KALAS et al., 2009). Essa hipótese também é suportada pela relação entre comunidades autotróficas e heterotróficas (GUENTHER; VALENTIN, 2008; GUENTHER et al., 2008). Apenas um trabalho foi publicado na baía envolvendo emissões de gases do efeito estufa. A baía foi considerada fonte de óxido nítrico (N₂O) da ordem de 0.3 e 3 µg N m⁻² h⁻¹ (GUIMARÃES; DE MELLO, 2008).

Apesar do elevado grau de impacto antrópico, a Baía de Guanabara apresenta uma área de preservação ambiental (APA de Guapimirim), margeada por uma floresta de manguezal e onde se encontram os aportes de águas fluviais menos impactados por atividades antropogênicas, situados na região nordeste da baía (ANA, 2005). Essa área de preservação foi criada em dezembro de 1984 a partir do Decreto Federal nº 90.225.

Fortes investimentos econômicos foram direcionados na Baía de Guanabara de modo a tentar despoluir e melhorar a qualidade das águas, destacando o Plano de Despoluição da Baía de

Guanabara (PDBG; início: 1992; fim: 2006), e o Programa de Saneamento Ambiental das cidades do entorno da Baía de Guanabara (PSAM; início: 2011). Apesar desses investimentos elevados, a baía permanece com péssimos indicadores de qualidade ambiental (FISTAROL et al., 2015), refletindo a ocupação desordenada e a baixa eficiência no gerenciamento costeiro ambiental. Cabe salientar que apesar dos inúmeros e severos problemas ambientais, alguns esportes náuticos dos Jogos Olímpicos de 2016 serão realizados nas águas da Baía de Guanabara.

2.5.4 Compartimentos da Baía de Guanabara

Devido à heterogeneidade espacial geomorfológica, oceanográfica e antropogênica na baía, alguns estudos compartimentalizaram esse estuário segundo características geomorfológicas e hidrológicas (MAYR et al., 1989; JICA, 1994). Como se pode ver na Figura 5, a Baía foi compartimentalizada em cinco setores com adaptações de estudos prévios: Setor 1 é a região mais externa da baía, que engloba o canal principal e as Enseadas de Icarai-Jurujuaba e Botafogo. Essa região apresenta as maiores trocas com o oceano adjacente, com diluição por águas marinhas e estratificação vertical parcial. O setor 2, localizado na região oeste da baía e próximo ao porto do Rio de Janeiro, é delimitado ao norte pela Ilha do Governador que cria uma barreira para a advecção da maré nas regiões mais ao norte. É considerado uma das regiões mais poluídas do estuário. O setor 3 corresponde ao prolongamento do canal principal, e conecta os setores mais a jusante (1 e 2) e montante (3 e 4), configurando uma região intermediária e de transição. O setor 4 encontra-se na região noroeste, sendo raso, moderadamente impactado, e bordado por floresta de manguezal 90 km². Esse setor recebe aproximadamente 50% de todo o descarte de água doce no sistema. O setor 5 é a região mais confinada, localizado na região nordeste, atrás da Ilha do Governador. Apresenta profundidades baixas, longo tempo de residência das águas, e recebe grandes aportes de efluentes de rios poluídos como o Iguaçu, Estrela e São Joao de Meriti. O canal oeste que conecta os setores 2 e 5 não foi considerado nessa setorização devido à dificuldade de acesso, e compreende menos que 10% da área superficial da Baía.

3 COMPARAÇÕES ENTRE MEDIÇÕES DIRETAS DA $p\text{CO}_2$ AQUÁTICA COM ESTIMATIVAS INDIRETAS EM DOIS ESTUÁRIOS TROPICAIS CONTRASTANTES

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO_2) fluxes from aquatic systems are generally derived from the gradient in the partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$) between air and surface waters. In this study, we compare direct real-time measurements of water $p\text{CO}_2$ using an equilibrator and non-dispersive infrared gas detector, with calculations based on pH and total alkalinity measurements in two contrasting Brazilian estuaries: Guanabara Bay (Rio de Janeiro State) and the São Francisco River Estuary (Alagoas State). In Guanabara Bay, the measured and calculated values showed an excellent agreement ($R^2 = 0.95$, $p < 0.0001$), without significant statistical differences between the two methods. In contrast, in the São Francisco River Estuary, where the entire gradient from freshwaters to seawater could be sampled, important overestimates were found for the calculated $p\text{CO}_2$. The overestimation was on average 71%, and reached up to 737%. This large bias in $p\text{CO}_2$ calculation was verified in freshwaters and attributed to the presence of organic alkalinity and to a lower buffering capacity of the carbonate system, at low pH and TA concentrations. As such, direct measurements of $p\text{CO}_2$ should be considered as a priority for CO_2 studies conducted in estuarine systems, particularly tropical systems where physical and biological processes are prone to significant spatial and temporal variability.

3.1 INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO_2) é o principal gás relatado ao efeito estufa e tem a maior contribuição no aquecimento do sistema climático global (STOCKER, 2013). Os níveis atuais das concentrações atmosféricas de CO_2 e as taxas de aumento das emissões antropogênicas ao longo das últimas décadas alertam a importância da identificação, quantificação e monitoramento das fontes e sumidouros de dióxido de carbono (LE QUÉRÉ et al., 2009). O recente processo de acidificação dos oceanos, que também é atribuído ao aumento das concentrações de CO_2 atmosférico (FEELY; DONEY; COOLEY, 2009), reforça a importância

ⁱ COTOVICZ JUNIOR, L. C.; LIBARDONI, B.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B. A.; ABRIL, G. Primeiras medições diretas em tempo real da $p\text{CO}_2$ em dois estuários brasileiros. **Química Nova**. Submetido em 2015.

dos estudos da dinâmica desse gás, tanto no oceano aberto quanto em ecossistemas costeiros. Além disso, publicações recentes relataram o aumento da acidificação costeira como resultado da hipóxia e anóxia em águas costeiras em função de estágios avançados da eutrofização, especialmente em ambientes impactados por atividades antropogênicas (CAI et al., 2011; DUARTE et al., 2013; WALLACE et al., 2014). Os oceanos abertos são importantes sumidouros de CO₂ atmosférico com fluxos na interface água-atmosfera bem quantificados (TAKAHASHI et al., 2009), enquanto as águas costeiras estão sujeitas a maiores incertezas devido as características intrínsecas como elevada heterogeneidade espacial e temporal, diferentes tipologias geomorfológicas e hidrológicas (estuários dominados por rios, ou pelo mar com regimes de maré, ondas e ventos diferenciados) (BORGES; ABRIL, 2011; BORGES, 2005; CHEN et al., 2013). Outro aspecto a ser considerado é a menor disponibilidade de informações sobre estuários tropicais em comparação aos temperados e boreais. Para o estabelecimento de estimativas mais precisas e confiáveis nos balanços de CO₂ e sua dinâmica na região costeira e oceânica, fazem-se necessários levantamentos de alta qualidade e quantidade nas medições da pressão parcial do CO₂ ($p\text{CO}_2$) nas águas, uma vez que o gradiente da $p\text{CO}_2$ na interface água-atmosfera é um dos componentes do cálculo dos fluxos. Caso contrário, os balanços globais e regionais de carbono podem ser sobre ou subestimados.

Um grande número de publicações sobre os níveis da $p\text{CO}_2$ e os fluxos de CO₂ na interface água-atmosfera foram conduzidos com amostragens discretas, com quantificações da $p\text{CO}_2$ derivadas de forma indireta mediante cálculo de um dos pares do sistema carbonato. O sistema carbonato inclui o pH da água do mar, a alcalinidade total (AT), o carbono inorgânico dissolvido (CID) e a pressão parcial do CO₂ na água ($p\text{CO}_2$) (DICKSON, 2010). Ainda não existe um consenso de quais parâmetros combinados são os ideais para os cálculos do sistema carbonato, e isso se reflete em um número diversificado de abordagens indiretas (HOPPE et al., 2012). Em ecossistemas fluviais e estuarinos, na maioria dos casos o cálculo da $p\text{CO}_2$ é realizado com base nos valores de pH e AT da água (ARAUJO; NORIEGA; LEFÈVRE, 2014; NORIEGA; ARAUJO, 2014). Entretanto, análises e estudos de alta qualidade do pH da água do mar não são triviais, e é considerada uma das áreas desafiadoras da oceanografia química (DICKSON, 2010). Medições de alta qualidade do pH e do sistema carbonato também são essenciais para o estudo dos efeitos da acidificação dos oceanos na biota marinha.

Os cálculos da $p\text{CO}_2$ são altamente sensíveis a pequenas mudanças nos valores do pH, dessa forma, a análise necessita ser extremamente exata. Protocolos diversos e escalas diferentes nos estudos do pH tem sido utilizados por diferentes grupos de pesquisa (MARION et al., 2011).

Além disso, a abordagem discreta na amostragem muitas vezes não identifica processos que atuam em escalas espaciais pequenas, que são comuns nos ambientes costeiros (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001). Um estudo recente publicado na literatura revelou até 30% de discrepância entre níveis de $p\text{CO}_2$ derivados através dos diferentes pares do sistema carbonato em testes laboratoriais para estudos de acidificação dos oceanos (AT-DIC; AT-pH; DIC-pH) (HOPPE et al., 2012). Também, outro estudo apontou importantes superestimativas no cálculo da $p\text{CO}_2$ em função do pH e da AT em águas doces, com baixa AT e ricas em material orgânico que contribui significativamente na AT (ABRIL et al., 2015). Portanto, o monitoramento contínuo e direto da $p\text{CO}_2$ utilizando técnicas de equilíbrio acopladas com sensores de CO_2 no infravermelho e não-dispersivos (NDIR) já são reconhecidos como os melhores procedimentos analíticos de detecção desse gás (ABRIL et al., 2015; DICKSON, 2010; FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001).

Diversos tipos de sistemas equilibradores têm sido propostos para as medições contínuas e diretas da $p\text{CO}_2$ aquática, mas um grande número de sistemas apresentam lento tempo de resposta, que podem variar entre 2 e 20 minutos (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001; SANTOS; MAHER; EYRE, 2012). Águas costeiras apresentam geralmente elevada turbidez e dinâmica temporal e espacial elevadas, onde as trocas de CO_2 são frequentemente rápidas, então o tempo de resposta nas medições deve ser igualmente rápido, de modo a englobar esses importantes processos de curta escala. Dois critérios fundamentais devem ser levados em consideração para o design de equilibradores em sistemas costeiros: 1) deve ter um tempo de resposta curto porque variabilidades espaciais e temporais podem ser importantes em estuários; 2) devem ser robustos e permitir altos níveis de turbidez nas águas sem riscos de entupimento da água corrente no sistema (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001). Um tipo específico de equilibrador (*marble equilibrator*) foi proposto por Frankignoulle et al. (2001) com adaptações realizadas por Abril et al. (2006). Esse sistema de equilíbrio entre as fases gasosa e líquida da água foi originalmente desenvolvido para medições de CO_2 em águas estuarinas de elevada turbidez e posteriormente aplicada com sucesso em diversos tipos de ecossistemas costeiros (estuários, lagunas e plumas de rios) e de água doce (rios, lagos e reservatórios). Esse equilibrador também já foi utilizado no oceano aberto (BORGES; FRANKIGNOULLE; 2001). Em um experimento que comparou seis tipos diferentes de equilibradores (*marble equilibrator*, *shower head exchanger*, *passive hydrophobic tubular membrane*, e três tipos de *membrane contactors*), Santos et al. (2012) mostraram que o *marble equilibrator* teve o menor tempo de resposta no equilíbrio do sistema, em função principalmente de permitir alta velocidade do fluxo

de água, sendo um equilibrador ideal para estudos de CO₂ em regiões costeiras (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001; BORGES; FRANKIGNOULLE, 2002; SANTOS; MAHER; EYRE, 2012). Além disso, a turbidez das águas pode causar outras limitações em equilibradores. Por exemplo, Bakker et al. (1996) reportaram frequentes entupimentos na passagem de água utilizando equilibrador do tipo “*shower-head*” sobre florações fitoplanctônicas, justamente quando as medições são de particular interesse.

Poucos estudos foram direcionados em ambientes estuarinos para a comparação dos valores da $p\text{CO}_2$ medida com a $p\text{CO}_2$ calculada. Frankignoulle et al. (2001) no estuário Scheldt, Bélgica, encontraram excelente correlação entre medições diretas e indiretas em águas com elevada AT e pH. Em outro estudo, conduzido nas águas do estuário Hudson, nos Estados Unidos, os autores encontraram 15% de discrepância entre os valores da $p\text{CO}_2$ medidos e calculados, sem detectar predominância de superestimativas ou subestimativas (RAYMOND; CARACO; COLE, 1997). No Brasil, os estudos publicados em estuários sobre estimativas da $p\text{CO}_2$ e fluxos de CO₂ foram conduzidos de maneira discreta e indireta (mediante valores de pH e AT) (ARAUJO; NORIEGA; LEFEVRE, 2014; NORIEGA; ARAUJO, 2014) exceto em um trabalho recente realizado nas águas eutróficas da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, com medições diretas da $p\text{CO}_2$ (COTOVICZ JR. et al., 2015). No presente estudo, o equilibrador do tipo *marble equilibrador* foi utilizado para o levantamento direto da $p\text{CO}_2$ aquática e comparação com estimativas indiretas (a partir dos valores do pH e AT) em dois sistemas estuarinos tropicais contrastantes: Baía de Guanabara (Rio de Janeiro) e Estuário do Rio São Francisco (Alagoas). O primeiro sistema, dominado por águas de elevada salinidade, é considerado um dos mais impactados e eutrofizados estuários do mundo (COTOVICZ JR. et al., 2015). O segundo sistema é um estuário do tipo deltaico, dominado pelas águas oligotróficas do Rio São Francisco (KNOPPERS et al., 2006). Ambos os sistemas apresentam elevadas variações nas suas propriedades físico-químicas, e podem ilustrar a aplicação dessa técnica. Uma descrição ilustrativa do sistema de medição contínuo é apresentada, além de testes laboratoriais do tempo de resposta nas medições e comparações entre estimativas diretas e indiretas nos estuários.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Área de Estudo

A Baía de Guanabara (Figura 8a) é uma baía costeira tropical localizada na costa Sudeste do Brasil ($22^{\circ}41' - 22^{\circ}58' S$ e $43^{\circ}02' - 43^{\circ}18' W$). Tem área superficial de 384 km^2 , profundidade média de 5,7 m, e volume de água estimado em $1870 \times 10^6 \text{ m}^3$ (KJERFVE et al., 1997). A baía é governada por um regime de micromarés com variação média de 0,7 m (KJERFVE et al., 1997). A média anual da descarga de água doce para a baía é de $100 \pm 59 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, e varia de aproximadamente $40 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no inverno a $190 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no verão. A baixa descarga de água fluvial comparada com o volume de água da baía que participa na circulação gravitacional resulta em forte predominância de condições salinas nas águas (KJERFVE et al., 1997). A Baía de Guanabara tem sofrido com a intensa influencia antropogênica ao longo dos últimos 50 anos. Atualmente, mais de 7 milhões de pessoas vivem no seu entorno, e como consequência da acumulação a longo prazo do descarte de esgoto doméstico ao longo do seu curso, as águas são classificadas como eutróficas, e hipertróficas em algumas localidades, com florações densas de fitoplâncton ocorrendo ao longo de todo o ano (PARANHOS; PEREIRA; MAYR, 1998; COTOVICZ JR. et al., 2015).

O estuário do Rio São Francisco (Figura 8b) está localizado na região Nordeste (SE/AL) do Brasil ($10^{\circ}15' - 10^{\circ}33' S$ e $36^{\circ}24' - 36^{\circ}36' W$). O Rio São Francisco, em descarga, é o segundo maior rio do Brasil. A bacia hidrográfica do Rio São Francisco cobre aproximadamente 639210 km^2 e corresponde a mais extensa bacia hidrográfica dentro do território brasileiro (MEDEIROS et al., 2011). Desde 1950 o rio vem sofrendo intensas modificações ao longo de suas margens, principalmente com a construção de barragens na forma de cascata, que controlam aproximadamente 98% da bacia de drenagem. As construções das barragens ao longo das margens do rio modificaram a hidrodinâmica, e atualmente a vazão é regular e constante de aproximadamente $2000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (KNOPPERS et al., 2006). A profundidade do estuário é variável, com média de aproximadamente 3 m. A zona costeira onde está inserido o estuário apresenta regime de mesomares semidiurnas. Os níveis baixos de clorofila *a* e nutrientes nas águas do estuário evidenciam as condições oligotróficas (KNOPPERS et al., 2006; MEDEIROS et al., 2011).

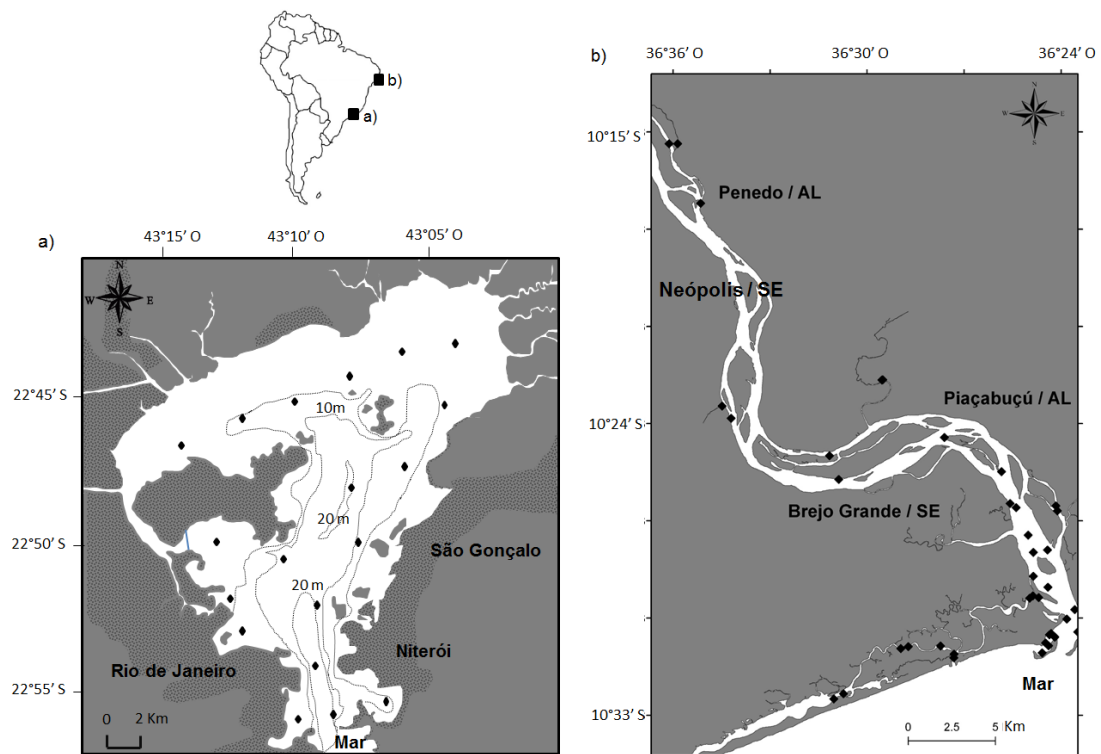


Figura 8. Mapas contendo as áreas de estudos contempladas na presente pesquisa. O Mapa da Figura 1a apresenta a Baía de Guanabara (RJ) com a localização das principais cidades no entorno, as linhas isobatimétricas (de 10 e 20 m) e os pontos de amostragens. A Figura 1b representa o sistema estuarino do Rio São Francisco (SE/AL), com os referentes pontos amostrados e a localização das cidades situadas ao seu arredor.

3.2.2 Procedimentos de amostragens

A campanha amostral na Baía de Guanabara foi realizada entre abril de 2014 e abril de 2015, totalizando 9 campanhas amostrais (COTOVICZ JR. et al., 2015). Na região do baixo Rio São Francisco, um total de 3 campanhas de amostragem foram realizadas em agosto de 2014, março e julho de 2015 (Figuras 8a e 8b). Em todas as campanhas, os procedimentos de amostragens consistiram em varreduras espaciais com o auxílio de uma embarcação (pequeno-mpedio porte, média de 6 tripulantes por campanha) para medições contínuas e *online* de $p\text{CO}_2$, salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), clorofila *a*, pH e posição geográfica, todos os parâmetros medidos e gravados com frequência de 1 minuto. Uma bomba de água submersível (Bomba de Sucção Submersa CIBR 12V) foi acoplada na parte lateral da embarcação de modo a prover água em sub-superfície (0,5 m de profundidade) continuamente para o sistema de medição, com energia alimentada por baterias do tipo automotivas de 60 Ah. Amostragens discretas para AT foram coletadas em aproximadamente 20 estações em ambos os sistemas estuarinos (Figuras 8a e 8b). As amostras de água foram retiradas em sub-superfície a 0,5 m de

profundidade com o auxílio de uma garrafa Niskin (3 L) e acondicionadas (colocadas a frio e no escuro) para posterior análise em laboratório. Em maio de 2013 também foi realizada uma amostragem de 25 horas em uma estação fixa localizada próxima a desembocadura da Baía de Guanabara de modo a testar potencialidades do sistema contínuo de registro de dados para monitoramento das variações diuturnas dos parâmetros considerados nesse estudo.

3.2.3 Procedimentos analíticos

Alcalinidade total (AT) foi determinada em 100 ml de amostras de água filtradas (Filtros Whatman GF/F 25 mm x 0,45 μm) através da titulação clássica de Gran (1952) utilizando um sistema de titulação automático (Metler Toledo Mod. T50). A reprodutibilidade do método foi $\pm 3 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ ($n = 7$). A exatidão estimada das medições foi de aproximadamente $\pm 7 \mu\text{mol Kg}^{-1}$, utilizando material de referência certificado para alcalinidade (CRM provido por A.G. Dickson, da *Scripps Institution of Oceanography*).

As medições contínuas de temperatura, salinidade, clorofila *a* e OD foram realizadas com o auxílio de uma multisonda YSI 6600 V2, devidamente calibrada e inserida em uma estrutura acrílica customizada com fluxo de água corrente. O pH foi medido continuamente e discretamente com um pHmetro WTW 3310, equipado com um eletrodo Sentrix 41, também inserido na estrutura acrílica. A calibração do eletrodo foi feita da forma “*three-point standard*”, mediante valores certificados de pH de 4,01, 7,00 e 10,01 da marca WTW, de acordo com a escala da *National Institute of Standards and Technology* (NIST), antes e após cada amostragem. A precisão estimada das medições de pH foi da ordem de 0,01. A $p\text{CO}_2$ foi medida pela técnica da equilíbrio na qual um fluxo contínuo de água ($1\text{-}2 \text{ L min}^{-1}$) é bombeado para o sistema e segue a partir do topo do equilibrador (diâmetro 8 cm, comprimento 60 cm) para a base, enquanto um fluxo contínuo de ar segue na direção contrária, da base para o topo (1 L min^{-1}) (ABRIL; RICHARD; GUÉRIN, 2006; FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001). A Figura 9 mostra os detalhes do equilibrador e do sistema contínuo de medição, que foi adaptado de prévios trabalhos publicados na literatura (ABRIL et al., 2014; FRANKIGNOULLE; BORGES; BIONDO, 2001; FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001). O principal objetivo dessa técnica é rapidamente alcançar o equilíbrio da $p\text{CO}_2$ entre as fases gasosa e líquida dentro do sistema. O equilibrador consiste em um tubo de acrílico (diâmetro de 8 cm, altura de 1 m), preenchido com bolinhas de gude (*marbles*), que promovem o aumento da área superficial. O ar no sistema é seco utilizando *drierite* antes de passar por um detector de gás infravermelho não-dispersivo (NDIR, LICOR®, Tipo LI-820). Antes e após cada amostragem, o instrumento foi calibrado utilizando 3 misturas de gases padrão com concentrações conhecidas de CO_2 (410, 1007 e 5035 ppmv). N_2

passando por *soda lime* foi utilizado a fim de estabelecer o nível 0 do NDIR, e então a mistura de 1007 ppmv foi utilizada para a calibração. Os outros dois padrões (410 e 5035 ppmv) foram utilizados para verificar a linearidade do sinal. A precisão e a acurácia do sistema foram da ordem de ± 3 e ± 5 ppmv, respectivamente.

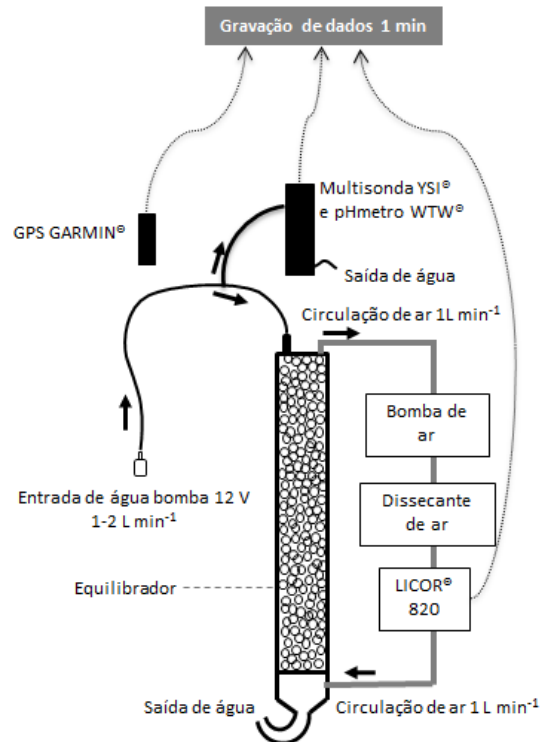


Figura 9. Desenho esquemático mostrando o sistema de medição online e contínuo dos parâmetros físico-químicos considerados na presente pesquisa. O sistema apresenta uma única entrada de água, que se bifurca e distribui o fluxo para dentro do sistema. Uma parte do fluxo é direcionada para a multisonda e o pHmetro. A outra parte do fluxo de água é direcionada para o equilibrador. O sistema de equilíbrio consiste em um fluxo de água constante, do topo para a base do equilibrador, e um fluxo de ar constante, da base para o topo (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001). O preenchimento com bolas de gude aumenta a área superficial dentro do equilibrador e permite rápida equilíbrio entre as fases líquida e gasosa da $p\text{CO}_2$. A circulação de ar conta com uma bomba reguladora de fluxo, dissecante de ar e um sensor infravermelho não dispersivo para detecção do CO_2 . Todos os dados são gravados com intervalo de tempo de 1 minuto, juntamente com a posição geográfica da embarcação (ABRIL et al., 2014).

Testes de desempenho do equilibrador foram conduzidos no laboratório para determinar o tempo de resposta do equilibrador em função de mudanças abruptas nos valores de CO_2 da água. Esses testes foram conduzidos adicionando quantidades de 0,2, 0,5, 1 e 3 mL de HCl 1N em um sistema de circulação de água de torneira com valor de alcalinidade de 0,451 mmol Kg⁻¹. Adicionando ácido nessa água, uma certa quantidade da alcalinidade será neutralizada, produzindo imediatamente CO_2 dissolvido no volume de água, que rapidamente se equilibra dentro do sistema. A entrada e a saída de água do sistema ficaram dentro de um mesmo

recipiente contendo aproximadamente 15 L de água, configurando um sistema fechado de circulação.

3.2.4 Cálculos do Sistema Carbonato e Estatística

O cálculo indireto da $p\text{CO}_2$ foi realizado através dos valores medidos de AT e pH. Foram utilizadas as constantes de dissociação do ácido carbônico de acordo com Mehrbach et al. (1973) reformuladas por Dickson e Millero (1987), a constante de acidez do borato segundo Lee et al. (2010) e o coeficiente de solubilidade do CO_2 de Weiss (1974). Todos os cálculos do sistema carbonato foram realizados no programa CO2calc 1.2.9 (ROBBINS et al., 2010). Foi aplicado o teste estatístico de Shapiro-Wilk para testar a normalidade dos dados. Como os resultados não apresentaram distribuição normal foi aplicado o teste pareado de Wilcoxon para testar a diferença entre médias. Regressões lineares simples foram calculadas para comparar a $p\text{CO}_2$ medida pelo sistema online de medição com a $p\text{CO}_2$ calculada com base nos valores de pH e AT, com verificação do desvio da reta 1:1. O programa GraphPad Prism 6.0 foi utilizado para os cálculos estatísticos.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Teste de desempenho do sistema de equilíbrio e comparações com outros estudos

A adição de ácido rapidamente diminuiu o pH. Em contraste, o aumento da $p\text{CO}_2$ na água foi mais lento devido ao tempo de resposta do equilibrador medido com o detector de gás infravermelho não-dispersivo. A Tabela 2 sumariza os resultados dos testes. O tempo de equilíbrio foi definido como o tempo necessário para se atingir a estabilização nos valores de $p\text{CO}_2$ após a adição de HCl. O tempo de equilíbrio 90% (T 90%) foi considerado como o tempo necessário para se atingir 90% da faixa de variação dos valores da $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2$ final – $p\text{CO}_2$ inicial). O valor final da $p\text{CO}_2$ foi atingido quando a variação da $p\text{CO}_2$ foi menor que 1% do coeficiente de variação durante um período de 2 min.

Tabela 2. Resultados dos testes do tempo de resposta do sistema de equilíbrio.

Adição de ácido HCl (ml)	$p\text{CO}_2$ Inicial (ppmv)	$p\text{CO}_2$ Final (ppmv)	$\Delta p\text{CO}_2$ (ppmv)	$p\text{CO}_2$ no tempo de 90% de equilíbrio (ppmv)	Tempo de 90% de equilíbrio (min)
0,2	1610	2444	834	2433	4,7
0,5	1835	6023	4188	5382	4,6
1	1919	13718	11799	13669	4,5
3	1230	78651	77421	77570	6,4

Os tempos necessários para se atingir 90% (T 90%) da faixa de variação da $p\text{CO}_2$ foram 4,7, 4,6, 4,5 e 6,4 min, para adições de 0,2, 0,5, 1 e 3 mL de HCl, respectivamente. O tempo de equilíbrio para variações de $\Delta p\text{CO}_2$ de 834, 4188 e 11799 ppmv foram equivalentes. A exceção foi após adição de 3 mL de ácido, quando o ΔCO_2 foi aproximadamente 77000 ppmv e o tempo de equilíbrio maior (aproximadamente 2 minutos), entretanto concentrações dessa magnitude não foram verificadas em sistemas estuarinos. A Figura 10 apresenta exemplos das variações da $p\text{CO}_2$ em função do tempo (nessa figura apresentam-se exemplos para adições de HCl de 0,5 e 1 mL). Os tempos de 90% de equilíbrio são registradas nos gráficos.

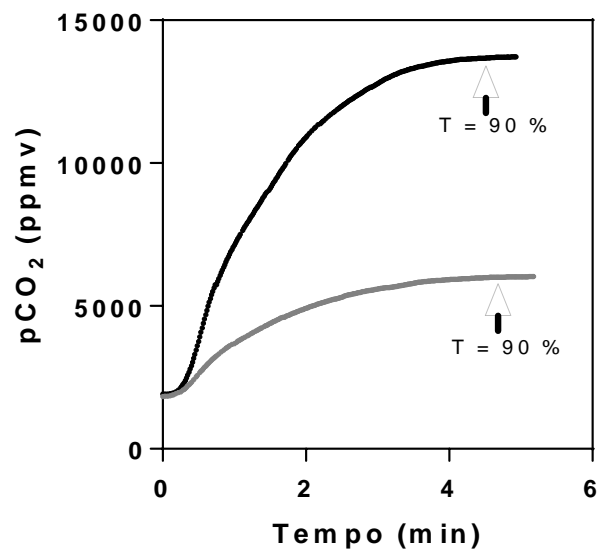


Figura 10 Variação da $p\text{CO}_2$ em função do tempo para os experimentos relacionados com o tempo de equilíbrio. A curva em cinza representa o tempo de equilíbrio após adição de 0,5 ml de ácido, e a curva em preto representa o tempo de equilíbrio após adição de 1 ml de ácido. O gráfico também apresenta a marcação do tempo de equilíbrio de 90% (T = 90%) para ambas as curvas.

O tempo de equilibração de 90%, de aproximadamente 4,6 min, é suficientemente rápido para pesquisas envolvendo a dinâmica do CO₂ em regiões costeiras, e ideal para estudar escalas temporais que atuam em estuários, como as variações de marés e diurnas, como também, a própria variação espacial de curta escala (BORGES; ABRIL, 2011; FRANKIGNOULLE et al., 1998). A diferenças nos tempos de equilibração (T = 90%) para $\Delta p\text{CO}_2$ entre 834 e 11799 ppmv foram menores que 20 s, reforçando o bom, constante e linear tempo de resposta do sistema frente a mudanças abruptas nos valores da $p\text{CO}_2$. Uma das vantagens do presente sistema é permitir uma rápida velocidade de troca entre as fases gasosa e líquida dentro do equilibrador (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001) atingindo o equilíbrio mais rápido que outros equilibradores disponíveis no mercado (SANTOS; MAHER; EYRE, 2012). Nossos resultados do tempo de equilibração mostraram valores mais elevados que aqueles reportados por Frankignoulle e Borges (2001) para águas estuarinas. Uma explicação para essa diferença pode ser a velocidade do fluxo de água, pois para o nosso sistema a vazão foi menor ($1-2 \text{ L s}^{-1}$) que aqueles reportados por Frankignoulle e Borges (2001). O tempo de equilibração é controlado pela velocidade do fluxo de água e pelo volume do sistema (GÜLZOW et al., 2013), sendo que velocidades elevadas de fluxos de água e volumes reduzidos promovem equilíbrio mais rápido (DIMOVA; BURNETT; LANE-SMITH, 2009). O tempo de resposta do nosso sistema está de acordo com os valores encontrados por Santos e Maher (2012) que utilizaram um sistema similar de equilibração adaptado de Frankignoulle e Borges (2001). Os resultados também estão em bom acordo com aqueles de ABRIL et al. (2006) que reportou estabilização de equilibração entre 2–4 min, para um teste realizado em águas de reservatório. Os resultados de Gülzow et al. (2013) também mostraram tempo de equilibração próximo a 4 minutos utilizando o sistema similar acoplado a um espectroscópio de cavidade (ICOS) para detecção do CO₂.

3.3.2 Diferenças entre os valores de $p\text{CO}_2$ calculados e medidos na Baía de Guanabara e no Estuário do Rio São Francisco

A comparação dos valores da $p\text{CO}_2$ calculados e medidos na Baía de Guanabara e no Estuário do Rio São Francisco é apresentada na Figura 11 e na Tabela 3 que também demonstra resultados dos parâmetros físico-químicos das águas dos estuários. Para a Baía de Guanabara, os valores medidos e calculados foram altamente correlatados ($Y = 1,084 * X - 27,71$; $R^2 = 0,95$; $p < 0,001$; $n = 174$), enquanto para o Estuário do Rio São Francisco a correlação foi menor ($Y = 1,596 * X + 802,1$; $R^2 = 0,51$; $p < 0,001$; $n = 63$). Para a Baía de Guanabara, o valor médio da $p\text{CO}_2$ medido foi 418 ± 431 ppmv e o calculado foi 421 ± 452 ppmv. O teste pareado de Wilcoxon mostrou que a diferença não foi estatisticamente diferente ($p > 0,05$). Para o Estuário

do Rio São Francisco, o valor médio da $p\text{CO}_2$ medido foi 1469 ± 2949 ppmv e o calculado foi 3147 ± 6583 ppmv. O teste de Wilcoxon mostrou haver diferenças significativas entre os valores medidos e calculados ($p < 0,01$). De uma maneira geral, os valores calculados da $p\text{CO}_2$ foram superestimados no Estuário do Rio São Francisco, particularmente em amostras de água doce.

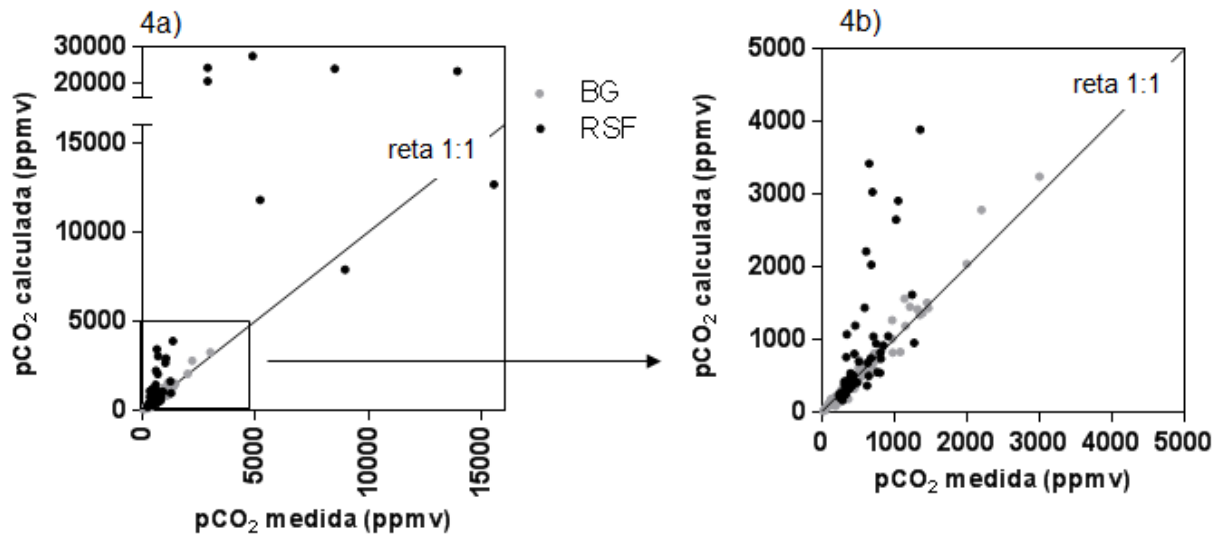


Figura 11. Comparação entre os valores da $p\text{CO}_2$ calculados e medidos. Os pontos em cinza se referem aos dados da Baía de Guanabara (BG), e os pontos em preto se referem aos dados do Estuário do Rio São Francisco (RSF). A Figura 4a contém todos os resultados obtidos nessa comparação. A Figura 4b representa somente os pontos inseridos dentro do quadrado desenhado na Figura 4a para melhor visualização da comparação entre os valores calculados e medidos na escala entre 0 e 5000 ppmv.

A correlação positiva entre os valores calculados e medidos na Baía de Guanabara indica que a $p\text{CO}_2$ pode ser calculada com elevado grau de confiabilidade em ambientes estuarinos em águas de elevada salinidade. Para o estuário do Rio São Francisco, entretanto, a concordância entre os valores calculados e medidos não foi satisfatória, especialmente nas águas de salinidade 0, onde a $p\text{CO}_2$ calculada foi superestimada até + 737%. Se os dados da salinidade entre 0-1 são eliminados para o estuário do Rio São Francisco, a diferença cai para apenas + 4%, evidenciando que a problemática se concentra na região de água doce, onde predominam condições de pH e alcalinidade baixas.

Tabela 3. Sumário dos parâmetros físico-químicos das águas da Baía de Guanabara e Estuário do Rio São Francisco contendo média, desvio padrão, mínimo e máximo.

	Temp. (°C)	Salinidade	AT ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	pH (NIST)	$p\text{CO}_2$ medido (ppmv)	$p\text{CO}_2$ calculado (ppmv)	Superestimativa da $p\text{CO}_2$ (%)
Baía de Guanabara	25,8 \pm 2,5 21,6 / 33,6	29,0 \pm 4,0 15,6 / 34,7	2119 \pm 243 988 / 2488	8,30 \pm 0,32 7,45 / 9,22	418 \pm 431 24 / 3000	421 \pm 452 13 / 3240	-1 \pm 17 -53 / 104
Estuário do Rio São Francisco	27,5 \pm 1,1 25,9 / 31,0	7,7 \pm 10,7 0,0 / 35,8	984 \pm 597 305 / 2401	7,62 \pm 0,65 5,79 / 8,33	1469 \pm 2948 228 / 15529	3148 \pm 6582 163 / 27415	71 \pm 154 -42 / 737

Um ponto recentemente discutido na literatura é a contribuição da matéria orgânica dissolvida na AT, que pode produzir importantes erros nos cálculos da $p\text{CO}_2$ calculada mediante valores de pH e AT (KIM; LEE, 2009; KOEVE; OSCHLIES, 2012). Em alguns rios como Amazonas e Congo, Abril et al. (2015) reportaram significantes superestimativas da $p\text{CO}_2$ calculada (> 50%) quando o pH era menor que 7, e a AT menor que 1 mmol L⁻¹. Esses grandes erros foram atribuídos à presença de alcalinidade orgânica em águas pobremente tamponadas pela alcalinidade carbonática. Enquanto no estuário do Rio São Francisco os erros parecem ser significantes somente na região de baixa salinidade (Figura 12), não podemos excluir que em outros sistemas estuarinos, por exemplo, aqueles influenciados por manguezais e marismas, a presença de ácidos orgânicos possa afetar os cálculos da $p\text{CO}_2$ também em salinidades intermediárias. Entretanto, é provável que os maiores erros ocorram somente em regiões enriquecidas em matéria orgânica e com baixa alcalinidade, as quais ocorrem em regiões de baixa salinidade em estuários. As Figuras 12a, 12b e 12c apresentam gráficos quantificando o erro do cálculo da $p\text{CO}_2$, em porcentagem, em função da salinidade, pH e AT. De uma maneira geral, as maiores superestimativas foram verificadas na região entre 0-1 de salinidade do Rio São Francisco, concomitantes com valores baixos de pH e alcalinidade. Segundo Abril et al. (2015) nenhuma relação empírica pode ser derivada para corrigir o erro nos cálculos. Dessa forma, nossos resultados corroboram com os autores citados anteriormente de que a medição direta e contínua da $p\text{CO}_2$ é essencial para a qualidade dos dados. Dessa forma, os resultados sugerem que o cálculo da $p\text{CO}_2$ não pode ser realizado para regiões de água doce, com pH < 7,5 e AT < 700 $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

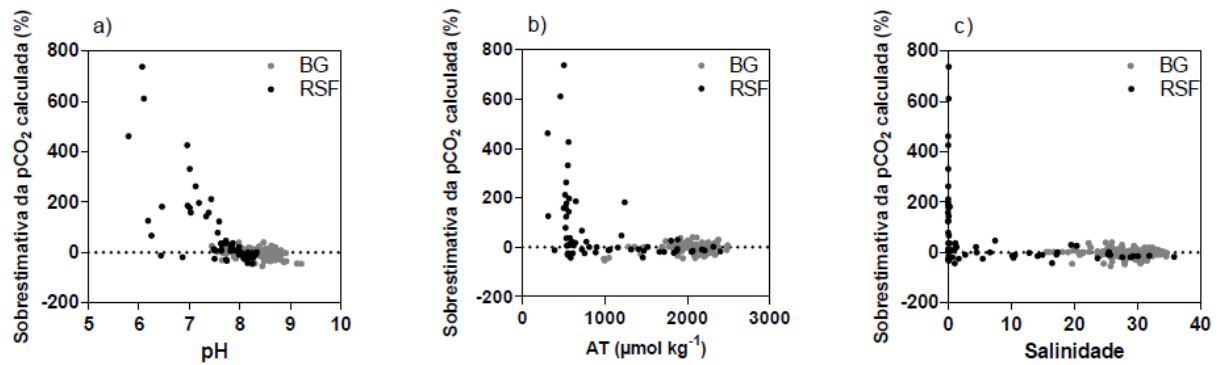


Figura 12. Comparação da superestimativa, em porcentagem, dos valores medidos da $p\text{CO}_2$ entre os dois sistemas estuarinos. Os pontos em cinza se referem a Baía de Guanabara (BG, e os pontos em preto se referem ao Estuário do Rio São Francisco (RSF). O gráfico a) apresenta a superestimativa em função dos valores de pH; O gráfico b) apresenta a superestimativa em função da alcalinidade total; O gráfico c) apresenta a superestimativa em função da salinidade.

Em adição ao impacto dos ácidos orgânicos sobre o cálculo da $p\text{CO}_2$, problemas nas medições do pH também podem ser as causas de discrepâncias importantes entre os valores da $p\text{CO}_2$ calculados e medidos. A Figura 13 apresenta os resultados teóricos do teste de sensibilidade dos cálculos da $p\text{CO}_2$ em função de um erro de 0,05 unidades no pH. Os erros foram estabelecidos para condições típicas nas águas da Baía de Guanabara (salinidade 30, temperatura 25°C, AT 2 mmol kg⁻¹) e no estuário do Rio São Francisco (salinidade 10, temperatura 25°C, AT 1 mmol kg⁻¹). As estimativas cobrem valores de pH entre 6 e 9. Por exemplo, para a Baía de Guanabara, nas águas com salinidade média de 30, pH de 8,45 e alcalinidade de 2 mmol Kg⁻¹, um erro de 0,05 unidades (0,6%) no pH resulta em um erro de $\pm 16\%$ no cálculo da $p\text{CO}_2$. No estuário do Rio São Francisco, na salinidade de 10, pH de 8,05, e alcalinidade de 1 mmol Kg⁻¹, um erro de 0,05 unidades (0,6%) no pH resulta em um erro de $\pm 13\%$ na $p\text{CO}_2$ calculada. Levando-se em conta que a formula para os cálculos dos fluxos de CO_2 na interface água-atmosfera incluem o gradiente da $p\text{CO}_2$ nessa interface, erros de apenas 0,05 nas medições do pH podem levar a erros nos cálculos dos fluxos que passam de 20% em águas oligohalinas a levemente mesohalinas.

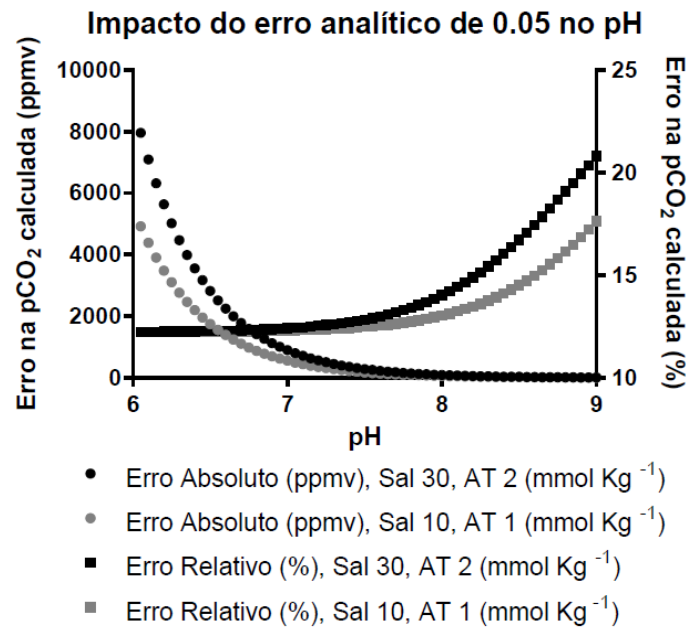


Figura 13. Impacto do erro analítico de 0,05 unidades na medição do pH sobre o cálculo da $p\text{CO}_2$. O gráfico apresenta resultados para condições típicas das águas da Baía de Guanabara (salinidade 30, temperatura 25°C, AT 2 mmol kg⁻¹) e nas águas do estuário do Rio São Francisco (salinidade 10, temperatura 25°C, AT 1 mmol kg⁻¹). O gráfico apresenta resultados do erro absoluto e erro relativo no cálculo da $p\text{CO}_2$.

3.3.3 Exemplos das medições em tempo real em estuários

Para exemplificar a sensibilidade e importância das medições em escalas de pequenas variações espaciais e temporais, a Figura 14 é apresentada com os resultados obtidos na Baía de Guanabara. O traçado em preto no mapa indica o trajeto percorrido pela embarcação e a seta indica o sentido da rota. Ao lado direito do mapa da Baía de Guanabara é possível observar 6 gráficos contendo a variação espacial dos parâmetros ao longo do trajeto percorrido pela embarcação (parâmetro *versus* Longitude), quando foi realizado um N amostral contendo 232 medições (1 por minuto). Os gráficos 14a e 14b apresentam a variação dos valores da $p\text{CO}_2$ e do OD (oxigênio dissolvido). Como esperado, para valores altos de $p\text{CO}_2$, os valores de OD são baixos (COTOVICZ JR. et al., 2015). As diminuições nos valores de $p\text{CO}_2$ concomitantes com altos valores de OD e clorofila *a*, são relacionados com florações fitoplanctônicas que consumiram o CO_2 da água e liberaram OD através do processo da fotossíntese. Também nesses gráficos é possível observar a influência de plumas de rios poluídos (quando os valores de OD são mais baixos e os valores de $p\text{CO}_2$ são mais altos). Esse exemplo serve para mostrar as variações em curta escala que não poderiam ser observadas com tanta precisão caso a amostragem fosse discreta e pontual (os valores da $p\text{CO}_2$ alcançaram variações além de 1500 ppmv em uma distância de apenas 300 m, aproximadamente). A velocidade de navegação da

embarcação foi de aproximadamente $2,3 \text{ m s}^{-1}$, e dessa forma a resolução espacial da amostragem pode ser considerada de alta qualidade (uma medição a cada 138 m, aproximadamente). Importante ressaltar que se os gradientes se tornam acentuados, é necessária a diminuição da velocidade de navegação da embarcação de modo a esperar o estabelecimento do equilíbrio dentro do sistema de medição.

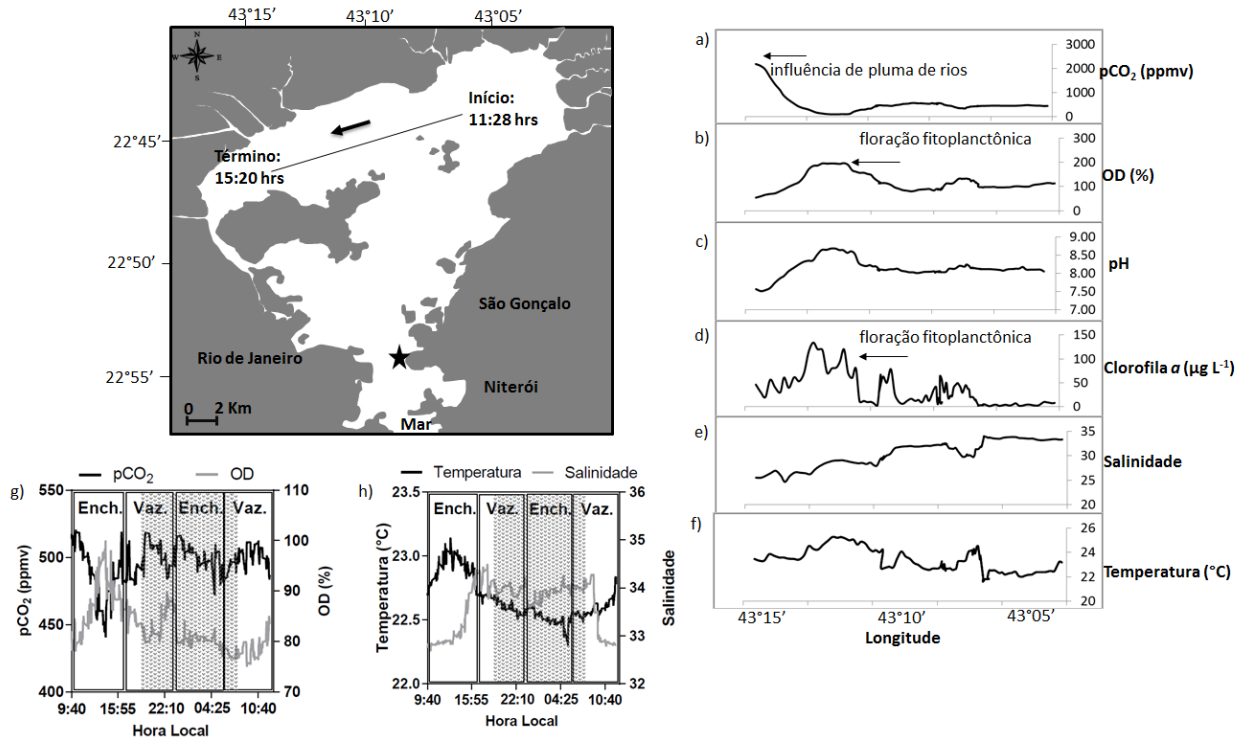


Figura 14. O mapa e os gráficos apresentam exemplos da aplicação do sistema de medição contínuo com resultados obtidos na Baía de Guanabara. A linha em preto no mapa se refere a trajetória da embarcação, e a seta o sentido do trajeto. Os gráficos a), b), c), d), e), f) se referem aos valores da $p\text{CO}_2$, OD, pH, clorofila a, salinidade e temperatura obtidos durante a trajetória. A estrela em preto no mapa se refere a localização de um fundeio de 25 horas, quando foi testada a potencialidade de monitoramento do sistema de medição em julho de 2013. O gráfico g) apresenta as variações diurnas de $p\text{CO}_2$ e OD obtidos durante essa amostragem e o gráfico h) apresenta as variações diurnas da temperatura e salinidade. Dentro dos gráficos g) e h) foram realizadas separações entre os períodos de maré enchente (Ench.) e maré vazante (Vaz.). A parte sombreada nos gráficos representam o período noturno de coleta.

Os gráficos das Figuras 14g e 14h apresentam resultados de um fundeio de 25 horas realizado próximo a desembocadura da baía. Nesses gráficos é possível ver que existem variações diurnas nas concentrações de OD e $p\text{CO}_2$, entretanto não foi possível indicar tendências de diminuição ou aumento da $p\text{CO}_2$ com a variação da maré ou diferenças entre o dia e a noite. Durante as primeiras horas da coleta, durante maré enchente, é possível notar diminuição da $p\text{CO}_2$ e o aumento concomitante do OD, possivelmente relacionado com o processo de fotossíntese. Entretanto, após algumas horas, ainda durante maré enchente, a $p\text{CO}_2$

começa a subir e o OD a diminuir, provavelmente relacionado com a intrusão de águas que estavam adjacentes a baía, e adentraram no sistema. Após esse período, não foi possível visualizar tendências nas variações dos dados. Esses resultados sugerem que os processos relacionados com OD e CO₂ foram influenciados tanto pela variação da maré e circulação das águas, como pela variação diuturna guiadas pelos processos de fotossíntese e respiração, sem a possibilidade de distinção entre tais fatores. A correlação positiva entre OD e *p*CO₂ ($r = 0,71$; $p > 0,001$; Teste de Spearman) corrobora o fato de que os processos de fotossíntese/respiração explicam parcialmente a variação dos dados. Os valores da *p*CO₂ sempre acima de 400 ppmv indicam que a região se comportou como fonte de CO₂ para a atmosfera.

Um trabalho recente publicado na literatura com amostragens realizadas nesse mesmo período, no mesmo setor da baía, indicou uma leve fonte de CO₂ para a atmosfera (2,85 mmol m⁻² h⁻¹), entretanto, considerando balanço anual, a região é um leve sumidouro de CO₂ (-0,51 mmol m⁻² h⁻¹) (COTOVICZ JR. et al., 2015). A faixa da variação da *p*CO₂ durante todo o ciclo completo de marés realizado nesse fundeio foi aproximadamente 90 ppmv, e menor que aqueles reportados na literatura relacionados com variações espaciais e diurnas (COTOVICZ JR. et al., 2015). Para o OD, é possível visualizar uma correlação positiva com a temperatura ($r = 0,68$; $p > 0,001$; Teste de Spearman), quando a temperatura e concentrações de OD foram maiores durante o dia que durante a noite, relacionados com atividade fitoplanctônica. A salinidade mostrou ser um parâmetro de menor importância tanto para variações diurnas do OD quanto da *p*CO₂. O monitoramento de 25 horas realizado na Baía de Guanabara mostrou que o sistema pode ser utilizado para amostragens que podem cobrir variações diurnas, ciclos de marés, e acoplar com medições de outros parâmetros físico-químicos auxiliares na interpretação dos resultados e monitoramento do sistema carbonato. Outros estudos mostraram a importância do monitoramento do CO₂ em função de variações diurnas relacionadas com os processos de fotossíntese e respiração, e ao longo do ciclo de marés (CALL et al., 2015; MAHER et al., 2015). O monitoramento das concentrações diurnas são necessárias juntamente com levantamentos meteorológicos e o sistema de medição contínuo pode abranger essas escalas (ABRIL; RICHARD; GUÉRIN, 2006).

3.4 CONCLUSÃO

Os resultados indicam que para as águas salinas e eutrofizadas como da Baía de Guanabara, as medições contínuas e diretas da $p\text{CO}_2$ apresentaram boa concordância com os resultados da $p\text{CO}_2$ calculada. Entretanto, para o estuário do Rio São Francisco, a diferença entre os valores calculados e medidos da $p\text{CO}_2$ foi alta e significativa, onde a $p\text{CO}_2$ calculada foi superestimada, em média, 74%. Entretanto, esta problemática foi visualizada nas regiões do estuário ainda influenciada pela maré, mas dominada pela água doce onde predominam condições de baixa alcalinidade carbonática e baixo pH e com baixo poder tampão. A superestimativa alcançou até o valor extremo de 737%. Tais diferenças entre a $p\text{CO}_2$ calculada e medida podem ocasionar importantes erros nos cálculos dos fluxos de CO_2 nas regiões estuarinas que apresentam baixo poder de tamponamento do sistema carbonato. Os resultados das medições diretas em tempo real também demonstraram que existem importantes variações de curta escala espacial e temporal nos valores da $p\text{CO}_2$ em ambos os sistemas caracterizados por altas diferenças do grau de trofia, reforçando a importância de medições diretas e contínuas. A grande variabilidade da $p\text{CO}_2$ entre dois estuários distintos, e mesmo espacial para cada um dos estuários, mostra que estudos de $p\text{CO}_2$ na costa brasileira precisam ser intensificados para que se possa progressivamente modelar o comportamento da $p\text{CO}_2$ em águas estuarinas do clima tropical úmido ao subtropical influenciados, ou não, por atividades antrópicas ao longo da costa brasileira. Portanto, para cálculos mais precisos e fidedignos em se tratando dos estudos dos fluxos de CO_2 em sistemas costeiros, se faz necessária a implementação de medições diretas em estuários do Brasil e em regiões tropicais, em geral.

4 A STRONG CO₂ SINK ENHANCED BY EUTROPHICATION IN A TROPICAL COASTAL EMBAYMENT (GUANABARA BAY, RIO DE JANEIRO, BRAZIL)

ii

ABSTRACT

In contrast to its small surface area, the coastal zone plays a disproportionate role in the global carbon cycle. Carbon production, transformation, emission and burial rates at the land–ocean interface are significant at the global scale but still poorly known, especially in tropical regions. Surface water $p\text{CO}_2$ and ancillary parameters were monitored during nine field campaigns between April 2013 and April 2014 in Guanabara Bay, a tropical eutrophic to hypertrophic semienclosed estuarine embayment surrounded by the city of Rio de Janeiro, southeast Brazil. Water $p\text{CO}_2$ varied between 22 and 3715 ppmv in the bay, showing spatial, diurnal and seasonal trends that mirrored those of dissolved oxygen (DO) and chlorophyll *a* (Chl *a*). Marked $p\text{CO}_2$ undersaturation was prevalent in the shallow, confined and thermally stratified waters of the upper bay, whereas $p\text{CO}_2$ oversaturation was restricted to sites close to the small river mouths and small sewage channels, which covered only 10% of the bay's area. Substantial daily variations in $p\text{CO}_2$ (up to 395 ppmv between dawn and dusk) were also registered and could be integrated temporally and spatially for the establishment of net diurnal, seasonal and annual CO₂ fluxes. In contrast to other estuaries worldwide, Guanabara Bay behaved as a net sink of atmospheric CO₂, a property enhanced by the concomitant effects of strong radiation intensity, thermal stratification, and high availability of nutrients, which promotes phytoplankton development and net autotrophy. The calculated CO₂ fluxes for Guanabara Bay ranged between -9.6 and -18.3 mol C m⁻² yr⁻¹, of the same order of magnitude as the organic carbon burial and organic carbon inputs from the watershed. The positive and high net community production (52.1 mol C m⁻² yr⁻¹) confirms the high carbon production in the bay. This autotrophic metabolism is apparently enhanced by eutrophication. Our results show that global CO₂ budgetary assertions still lack information on tropical,

ⁱⁱ COTOVICZ JUNIOR, L. C.; KNOPPERS, B. A.; BRANDINI, N.; COSTA SANTOS, S.; ABRIL, G. A Strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Biogeosciences**, v. 12, p. 6125-6146, 2015. Doi 10.5194/bg-12-6125-2015. Formatado segundo normas do periódico.

marine-dominated estuarine systems, which are affected by thermal stratification and eutrophication and behave specifically with respect to atmospheric CO₂.

4.1 INTRODUCTION

The increase in atmospheric CO₂ concentrations in the last decades is of global concern, mainly due to global atmospheric temperature increases (ALLEN et al., 2009; MATTHEWS et al., 2009) and ocean acidification (DONEY et al., 2009). The oceans are known to act as the major sink of atmospheric CO₂, with well-quantified air–sea exchange and uptake of excess anthropogenic CO₂ (TAKAHASHI et al., 2002; SABINE et al., 2004; ORR et al., 2005). The coastal ocean, however, is still subject to controversy and is poorly understood due to its intrinsic intra- and inter-specific heterogeneity. Some of the reasons for these uncertainties include the lack of sufficient studies covering the spatial and temporal variability with a common standardized sampling strategy and methodology and the manifold diverse ecosystem types (estuaries, deltas, embayments and coastal lagoons) affected by multiple external and internal sources (GATTUSO; FRANKIGNOULLE; WOLLAST, 1998; BORGES, 2005; CHEN et al., 2013; CLOERN; FOSTER; KLECKNER, 2014). Despite the small surface area of the coastal ocean of about 7% of the global ocean, it exerts a disproportionately large influence upon the carbon cycle, especially on the role of primary production, remineralization and sedimentation of organic matter (GATTUSO; FRANKIGNOULLE; WOLLAST, 1998; WOLLAST, 1998). Coastal ecosystems receive material from land via river inputs, submerged groundwater discharge, and atmospheric deposition, as well as from the adjacent open ocean. The climatological regime has great influence over these areas, and contributes to the great variability in biogeochemical processes in space and time. In addition, approximately 37% of the human population lives within 100 km of the coastline (COHEN et al., 1997), making this area subject to intense human impact upon the marine environment, including enhanced loading of nutrients, suspended matter, organic and inorganic matter with associated pollutants, and also overfishing (BAUER et al., 2013).

Several authors have demonstrated that the CO₂ emissions from estuaries are globally significant (BORGES; ABRIL, 2011; CHEN et al., 2013). Total ecosystem respiration generally exceeds gross primary production in most estuaries (GATTUSO; FRANKIGNOULLE; WOLLAST, 1998), which are net heterotrophic and sources of atmospheric CO₂ (BORGES; ABRIL, 2011; CLOERN; FOSTER; KLECKNER, 2014). The

Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone (LOICZ) programme budgetary assertions of more than 250 estuaries and lagoons have also shown that most of them are heterotrophic or may have a balanced metabolism (KNOPPERS, 1994; SMITH; SWANEY; TALAUE-MCMANUS, 2010). CO₂ outgassing in most sectors of the estuaries is supported by the inputs of CO₂-enriched freshwaters, as well as by the CO₂ generated in the estuarine system itself, by planktonic and benthic net heterotrophy, and by CO₂ advection from salt marshes and mangroves (e.g. BORGES; ABRIL, 2011; CAI, 2011). On the other hand, low-*p*CO₂ waters and autotrophic metabolism have been observed in some estuarine plumes but with a small percentage of the surface area when compared to the freshwater influence (BORGES; ABRIL, 2011). As more systems are being included in the budgeting effort, the global estuarine CO₂ emission estimate at the air–water interface has been declining (BORGES; ABRIL, 2011; CHEN et al., 2013; GUO et al., 2012; HUANG et al., 2015). The pioneer estimate of the CO₂ released by estuaries was 0.51 Pg C yr⁻¹ (BORGES, 2005) and the latest estimate has been adjusted to 0.094 Pg C yr⁻¹ (CHEN et al., 2013). In fact, the first budgets were based on data in systems generally located in temperate regions which were river-dominated, macrotidal and turbid (BORGES, 2005; BORGES; ABRIL, 2011). The more recent estimate includes a set of new data from estuaries located in low-wind regions and the Arctic Ocean, which contributed to the decrease in the carbon released (CHEN et al., 2013). Additionally, Jiang et al. (2008) demonstrated that *p*CO₂ can be significantly lower in marine-dominated estuaries than river dominated ones, and according to Maher and Eyre (2012) marine-dominated estuaries with low freshwater influences can be CO₂ sinks.

In tropical regions, the spatial coverage of CO₂ fluxes of estuaries is still scarce. However, the limited number of available studies suggest that tropical estuaries are generally sources of CO₂ to the atmosphere (SOUZA et al., 2009; SARMA et al., 2012; ARAUJO NORIEGA; LEFÈVRE, 2014), with the exception of one lagoon (KONÉ et al., 2009). Also, most studies are potentially biased by the lack of information on the diurnal variations in CO₂, which corresponds to a crucial component of mass balance calculations (BORGES; FRANKIGNOULLE, 1999; ZHANG et al., 2013; MAHER et al., 2015).

The CO₂ budgets of coastal ecosystems may also be altered by eutrophication generated by the anthropogenic nutrient inputs from sewage and fertilizer usage in agriculture, which has become a widespread water quality issue (NIXON, 1995; CLOERN, 2001). The consequences of eutrophication, like the development of excessive algal blooms, toxic algae, loss of submerged aquatic vegetation and increase in hypoxia and anoxia, have been well

documented (BRICKER; FERREIRA; SIMAS, 2003; RABALAIS et al., 2009). However, the influence of eutrophication per se on the CO₂ budgets is poorly documented. In fact, the response of estuarine metabolism to eutrophication seems to be system-type-specific. Some papers have determined that eutrophication can amplify autotrophy and favour CO₂ uptake (GYPENS; BORGES; LANCELOT, 2009), while others have shown that eutrophication can reinforce heterotrophy and CO₂ degassing (SARMA et al., 2012; CHOU et al., 2013; WALLACE et al., 2014).

The present study addresses the question of whether a tropical, marine-dominated, and eutrophic estuarine system – Guanabara Bay (southeast Brazil) – is a sink or a source of atmospheric CO₂. The bay, surrounded by the city of Rio de Janeiro, is the second largest Brazilian estuarine embayment (KJERFVE et al., 1997). The system is one of the most degraded estuaries worldwide. The waters of Guanabara are eutrophic to hypertrophic (according to the classification of Nixon (1995) and provide ideal conditions to assess the response of aquatic CO₂ metabolism under marked eutrophication. CO₂ fluxes at the air–water interface of Guanabara Bay were estimated with continuous monitoring of surface water *p*CO₂, taking into account different temporal (daily and seasonal) and spatial scales. Our results show a very different behavior in terms of carbon cycling of Guanabara Bay compared to previously documented estuaries, with extremely low values of *p*CO₂ and a net uptake of atmospheric CO₂ annually.

4.2 MATERIAL AND METHODS

4.2.1 Study site

Guanabara Bay (22°41'–22°58' S, 43°02'–43°18' W) is located on the southeastern coast of Brazil, in the southwest Atlantic, and embedded within the metropolitan area of Rio de Janeiro, the second most densely populated region of the Brazilian coast (Fig. 15). The bay has a surface area of 384 km², a mean depth of about 5.7 m, and a volume of 1870 x 10⁶ m³. The main subaqueous channel runs from the bay's 1.8 km wide entrance, with depths varying from 25 to 50m up to 6 km inwards and along 24 km to the upper 20 km wide bay, with depths down to about 2 to 3 m. The lateral portions of the bay feature small bays, with depths of about 2 m. It is a partially mixed estuarine embayment (KJERFVE et al., 1997), being completely mixed in wintertime but able to exhibit stratified conditions in summertime due to

concomitant effects of sunlight (thermal stratification) and freshwater discharge (haline stratification), mostly in the central and inner regions (BÉRGAMO, 2010).

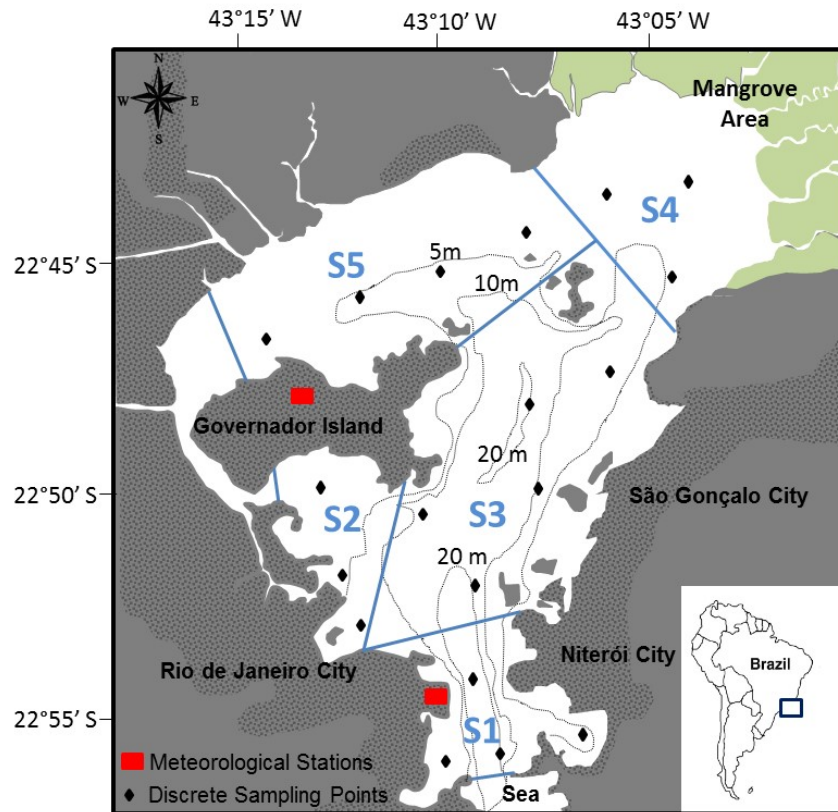


Figure 15. Map of Guanabara Bay. Dark grey indicates the urbanized areas. Green areas represent the mangrove localization. Black points represent the locations of the discrete sampling, black lines are isobaths, red squares represent the locations of the airports with meteorological stations, and blue lines delimit the different sectors in the bay (S1 to S5).

The bay is subject to a semi-diurnal microtidal regime, with an annual mean of 0.7 m and spring tides attaining 1.3 m. With the exception of the entrances of small rivers, salinities vary between 25 and 34. The time for renewal of 50% of the total water volume is 11.4 days and water circulation is complex, as currents are modulated by tide and abrupt changes in the geomorphological configuration (KJERFVE et al., 1997). Circulation between the central and upper western regions is hampered by the presence of a large island (Governador Island, Fig. 15). At the bay's mouth, maximum water velocities vary between 0.8 and 1.5 m s⁻¹ and seawater residence time is much shorter than in most inner regions, particularly behind Governador Island, where maximum current velocities are less than 0.3 m s⁻¹ (KJERFVE et al., 1997).

Guanabara Bay is located in the intertropical zone, and its climate is subject to variability in both the annual temperature and precipitation regimes. The weather is tropical and humid (BIDONE; LACERDA, 2004), with a warm and wet summer in October–March, and a drier winter in April–September. The most frequent winds in the bay are from the north and northeast in spring and summer, with monthly average velocity of 5ms^{-1} . Winds from the south and southeast are associated with polar cold weather fronts, which are more common in autumn and winter (AMARANTE; SILVA; BRASIL, 2002).

The drainage basin has an area of 4080 km^2 and includes 35 small rivers and streams, 6 of which flow into the upper region of the bay and contribute up to 85% of the total runoff to the bay. The average annual freshwater water discharge to the bay is $100 \pm 59\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ and ranges from around $40\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ in winter to $190\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ in summer. Annual freshwater discharge is 9 times smaller than the bay's volume, which also contributes to the two-layered gravitational circulation (the ebb–flood oscillatory tidal current), resulting in the predominant saline (i.e. polyhaline) character of the waters (KJERFVE et al., 1997).

More than 7 million inhabitants discharge $25\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ of untreated domestic wastewaters into the bay (BIDONE; LACERDA, 2004; KJERFVE et al., 1997), which contributes to a load of about 465 t day^{-1} of organic matter (FEEMA, 1998). Small channels directly connected to sewage outlets are completely anoxic, but these represent less than 5% of the surface area of the bay. More intense cultural eutrophication since the 1950s (BORGES et al., 2009) has also contributed to hypoxic conditions of bottom waters in some of the more confined lateral and upper regions of the bay (PARANHOS; PEREIRA; MAYR, 1998; RIBEIRO; KJERFVE, 2002). Fluxes of phosphorus are currently 9 times higher than those estimated since the late 1800s (BORGES et al., 2009). According to Godoy et al. (1998), sedimentation rates have increased up to 14 times over the last 50 years, in parallel with a 10-fold increase in the flux of organic matter to the sediments (CARREIRA et al., 2002).

In this study, five sectors were defined for the treatment, computations and interpretation of the data (Fig. 15). Sector one (S1) corresponds to the region up to 3 km inwards from the narrow and deeper tidal channel, is characterized by a maximum of seawater exchange and material dispersion, and is partially mixed. Sector two (S2), located towards the western part of the bay, is delimited to the north by Governador Island, which creates a barrier for direct tidal advection of waters into the upper northwestern area of the bay. It is one of the most contaminated areas of Guanabara Bay. Sector three (S3) corresponds to the deeper channel which connects S1 (i.e. the bay's outlet to the South Atlantic) with the upper region.

Sector four (S4), in the upper northeastern part of the bay, is shallow, moderately impacted and bordered by 90 km² of mangrove forest and non-urbanized land. Sector five (S5) is the most confined area of the bay, located to the northwest and behind Governador Island. It is shallow, has the longest residence time of waters, and also receives significant amounts of sewage waters. The small western channel connecting S2 and S5 was disregarded in our analysis, due to its difficult access and extreme degree of contamination. However, it covers less than 10% of the entire sampled area.

4.2.2 Sampling strategy

Nine sampling campaigns were performed with a frequency varying between 30 and 45 days from April 2013 to April 2014. Each campaign consisted in continuous measurements of the partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$), salinity, temperature, Chl *a*, DO, pH and GPS position, all at a frequency of 1 min. Subsurface (~30cm) water was pumped alongside the boat. In addition to the spatial screening, the diurnal variations in water $p\text{CO}_2$ were estimated on four occasions within the upper and most eutrophic sectors (S4 and S5), and also once in S1, by performing lateral trajectories back and forth across the sectors from dawn (04:30) to afternoon or dusk (at the latest until 21:30). Diurnal measurements were made in August 2013 and January 2014, February and April 2014 (S4 and S5), and April 2014 (S1).

In addition, discrete sampling was performed at 16 to 19 stations along the continuous tracks (Fig. 1), except in December 2013, when only 8 stations could be sampled due to logistical problems. Water samples were collected in subsurface waters at ~30 cm depth with a Niskin bottle, and then conditioned (i.e. fixed and/or kept on ice in the dark) for further chemical analysis in the laboratory. Vertical profiles of temperature, salinity, fluorescence and DO were performed at all discrete stations with an YSI 6600 V2 multiparameter probe.

4.2.3 Analytical procedures

4.2.3.1 Discrete parameters

Total alkalinity (TA) was determined on 10mL of filtrate from GF/F filtered samples, using the classical Gran (1952) electro-titration method with an automated titration system (Metler Toledo model T50). The reproducibility of TA was 4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ($n = 7$). Measurements were compared to certified reference material (CRM, provided by A. G. Dickson from Scripps Institution of Oceanography) and consistent at a maximum precision level of $\pm 7 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Dissolved inorganic nitrogen (ammonia, nitrite, and nitrate) and

phosphate were quantified as in Grasshof et al. (1999) and Chl *a* as in Strickland e Parsons (1972). Whatman GF/F filters were used for the Chl *a* analyses and the filtrate for the nutrient analyses. All water samples were kept in the dark and on ice during transport to their respective laboratories and nutrient samples and Chl *a* filters were kept at -18°C in a freezer prior to analyses.

4.2.3.2 Online parameters

Continuous measurements of temperature, salinity, fluorescence and DO were performed with a calibrated YSI 6600 V2 multiparameter probe inserted in a flow-through customized acrylic chamber. The values of the fluorescence sensor were correlated with the discrete analysis of Chl *a* to derive a conversion factor. pH was measured continuously with a WTW 3310 pH meter equipped with a Sentix 41 electrode, which was also inserted in the chamber, and calibrated with a three point standard (pH 4.01, pH 7.00 and pH 10.01) according to the National Institute of Standards and Technology (NIST) before each sampling campaign. The precision of the pH measurements was about 0.01 (after seven verifications against standards). As we have overdetermined the carbonate system ($p\text{CO}_2$, pH, and TA), we have chosen to use direct $p\text{CO}_2$ measurements and TA to calculate DIC. The pH measurements only served for a quality check. $p\text{CO}_2$ was measured using one marble-type equilibrator, through which seawater flowed ($1\text{--}2\text{ L min}^{-1}$) from the top to the bottom of the cylinder filled with marbles and air was pumped upwards (1 L min^{-1}) (FRANKIGNOULLE; BORGES; BIONDO, 2001; ABRIL; RICHARD; GUÉRIN, 2006). The air in the equilibrator was dried before passing to a non-dispersive infrared gas analyzer (LI-COR®, type LI-820). We used three gas mixture standards ($p\text{CO}_2$ of 410, 1007 and 5035 ppmv) to calibrate the LI-820 before each sampling (White Martins Certified Material, RJ, Brazil). We used N_2 passing through fresh soda lime to set the zero, and we used the standard at 1007 ppmv to set the span. We used the 410 and 5035 ppmv standards to check for linearity. Around seven verifications were performed after each calibration. The LI-820 signal was stable and linear in the range of calibration and observations in the field (0–5000 ppmv). We also verified the drift before and after each sampling campaign. The partial pressure of atmospheric CO_2 was measured in dry air twice a day, at the start and the end of the continuous runs. The precision and the accuracy of the $p\text{CO}_2$ measurements were about 3 and 5 ppmv, respectively.

Solar radiation, wind velocity (U10), accumulated precipitation and atmospheric temperature were recorded in the meteorological stations of Santos Dumont and Galeão airports (red squares in Fig. 1) and were provided by the Brazilian Institute of Aerial Space

Control (ICEA). The data sets of solar radiation (R_s) were converted into daily-averaged photosynthetically active radiation (PAR) using a conversion factor PAR/ R_s of 0.5 (MONTEITH, 1977).

4.2.4 Calculations

4.2.4.1 The carbonate system

Dissolved inorganic carbon (DIC) was calculated using two different pairs of measured parameters: $p\text{CO}_2$ -TA and pH-TA using the carbonic acid constants sets proposed by Mehrbach et al. (1973) refitted by Dickson and Millero (1987), the borate acidity constant from Lee et al. (2010), and the CO_2 solubility coefficient of Weiss (1974). Calculations were performed in the CO2calc 1.2.9 program (ROBBINS et al., 2010). Both calculations gave very consistent DIC concentrations at $\pm 6.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$. DIC calculated from $p\text{CO}_2$ -TA and pH-TA pairs gave an excellent agreement (slope: 1.008; $R^2 = 0.995$). The slope was not statistically different from 1 ($p = 0.20$) and the intercept was not significantly different from 0 ($p = 0.86$). The excess of DIC (E-DIC, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) was calculated as the difference between the in situ DIC (DIC in situ, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) and a theoretical DIC at atmospheric equilibrium (DIC equilibrium, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) according to Abril et al. (2003). The DIC equilibrium was calculated from observed TA and the atmospheric $p\text{CO}_2$ measured in the bay. The apparent oxygen utilization (AOU, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) was calculated from the temperature, salinity and DO concentrations measured continuously with the probe and the theoretical DO saturation (BENSON; KRAUSE, 1984).

Diffusive air-sea CO_2 fluxes were computed from $p\text{CO}_2$ measured in the water and the atmosphere and a gas transfer velocity derived from wind and other physical drivers. We used the k wind parameterizations of Raymond and Cole (2001) and Abril et al. (2009), which are gas exchange coefficients specific for estuarine waters. The Raymond and Cole (2001) (RC01) equation is based on the compilation of gas transfer velocities derived from tracers applied to nine rivers and estuaries, using only wind speed as an entry parameter. The Abril et al. (2009) (A09) relationship is based on chamber flux measurements in seven estuaries, and uses wind speed, estuarine surface area, and water current velocity as entry parameters. We also calculated the fluxes with the parameterization of Wanninkhof (1992) (W92), which was initially developed for open ocean waters. The gas transfer coefficients normalized to a Schmidt number of 600 obtained with the three parameterizations were then converted to the gas transfer velocity of CO_2 at in situ temperature and salinity following the procedure of

(JAHNE et al., 1987). Fluxes were computed for each sector of Guanabara Bay, using water pCO_2 representative for diurnal and seasonal variations.

4.2.4.2 The net community production (NCP)

The NCP was calculated by the changes in dissolved inorganic carbon (DIC) obtained from a set of lateral trajectories performed back and forth from dawn to dusk. As such, sampling addressed different times of the day at similar locations and NCP was computed from the diurnal DIC variations according to the following equation:

$$NCP = ((DIC_1 - DIC_2)\rho d)/\Delta t - FCO_2, \quad (14)$$

where NCP is in $mmolm^{-2} h^{-1}$, DIC_1 and DIC_2 represent the salinity-normalized concentration of dissolved inorganic carbon ($mmol kg^{-1}$) during two consecutive trajectories (from dawn to dusk), ρ is the seawater density (kgm^{-3}), d is the average depth (m) of the area, t represents the time interval (hours) and FCO_2 is the carbon dioxide flux ($mmolm^{-2} h^{-1}$) across the water-atmosphere interface. The computations were carried out with the mean values of DIC during each trajectory.

4.2.4.3 Temperature and biological effect on pCO_2 variations

The temperature vs. biological effect on pCO_2 variations in Guanabara Bay was verified using the (TAKAHASHI et al., 2002) approach. The relative importance of the temperature and biological effects can be expressed as a ratio between both the temperature and the biology effect. The biological component is estimated by the seasonal amplitude of the temperature-normalized pCO_2 and the temperature component is characterized by the seasonal amplitude of the annual mean pCO_2 corrected for the seasonal temperature variation. The following equations were applied (TAKAHASHI et al., 2002) :

$$pCO_2 \text{ at } T_{mean} = pCO_{2obs} \times \exp[0.0423(T_{mean} - T_{obs})] \quad (15)$$

(variations driven by biological effect),

$$pCO_2 \text{ at } T_{obs} = pCO_{2mean} \times \exp[0.0423(T_{obs} - T_{mean})] \quad (16)$$

(variations driven by thermodynamic effect);

where T is the temperature in $^{\circ}C$, and the subscripts “*mean*” and “*obs*” indicate the annual average and observed values, respectively. These equations were applied to summer and winter conditions as a whole. The biologic effect on the surface water, pCO_2 value,

$(\Delta pCO_2)_{Bio}$, is represented by the seasonal amplitude of pCO_2 values corrected by the mean annual temperature, (pCO_2 at T_{mean}), using Eq. (15):

$$(\Delta pCO_2)_{Bio} = (pCO_2 \text{ at } T_{mean})_{max} - (pCO_2 \text{ at } T_{mean})_{min} \quad (17)$$

where the subscripts “*max*” and “*min*” indicate the seasonal maximum and minimum values. The effect of temperature changes on the mean annual pCO_2 value, $(pCO_2)_{temp}$, is represented by the seasonal amplitude of $(pCO_2 \text{ at } T_{obs})$ values computed using Eq. (16):

$$(\Delta pCO_2)_{Temp} = (pCO_2 \text{ at } T_{obs})_{max} - (pCO_2 \text{ at } T_{obs})_{min} \quad (18)$$

A ratio of $(\Delta pCO_2)_{Temp}/(\Delta pCO_2)_{Bio}$ (Temp/Bio) >1 indicates dominance of the temperature effect over mean annual pCO_2 values, whereas a ratio <1 indicates dominance of a biological effect (TAKAHASHI et al., 2002).

4.2.5 Statistical analysis

A normality test was carried out by means of the Shapiro–Wilk test. If the data showed parametric distribution, we used a t test to compare averages. If the data showed nonparametric distribution, we used the Mann–Whitney test. The calculations of correlations between variables were performed with the Spearman rank coefficient. Simple linear regressions were calculated to compare calculated and measured variables (DIC and pH), and the comparison between slopes was made with one test equivalent to an analysis of covariance (ANCOVA). For the principal component analysis (PCA) calculation, the sampling campaigns were taken as cases, and the parameters were taken as variables. The PCA technique starts with a correlation matrix presenting the dispersion of the original variables (data were normalized by z scores with average data for each sampling campaign), utilized for extracting the eigenvalues and eigenvectors. Thereafter, the principal components were obtained by multiplying an eigenvector by the original correlated variables. All statistical analyses were based on $\alpha = 0,05$. We utilized the STATISTICA 7.0 program to perform all PCA steps and the GraphPad Prism 6 program to perform the other statistical tests.

4.3 RESULTS

4.3.1 Climatic, hydrological and biogeochemical conditions

Climatic conditions during the study period followed a classical seasonal trend (Fig. 16), with the exception of January 2014 and February 2014, when the air temperature was warmer (2.2°C higher, $p < 0.001$, t test) than the average reference period of 60 years (1951–

2010). The other sampled months had air temperature and precipitation consistent with historical data (Fig. 16), despite some deviations from the historical average, especially for accumulated precipitation. Sector-averaged surface water temperature in Guanabara Bay (Table 1) varied between 23.8 and 26.8°C and salinity varied between 27.0 and 32.2. In the upper portion of the bay (S4 and S5), salinity decreased in winter and temperature increased in summer, with an observed maximum of 33.9°C. S1, at the entrance of the bay, exhibited lowest temperatures and highest salinities, with little seasonal variation. A maximum seasonal amplitude of 3.4 and 2.8°C of sector averaged temperature occurred in S4 and S5, respectively. When considering sector-averaged values, seasonal contrasts were less than 2 salinity units in all sectors. Spatially, the most confined northern sectors, which receive more river water, showed the lowest salinity, particularly in the vicinity of river mouths, and during the rainy season, with a minimum of 14.6 in April 2013 in S4.

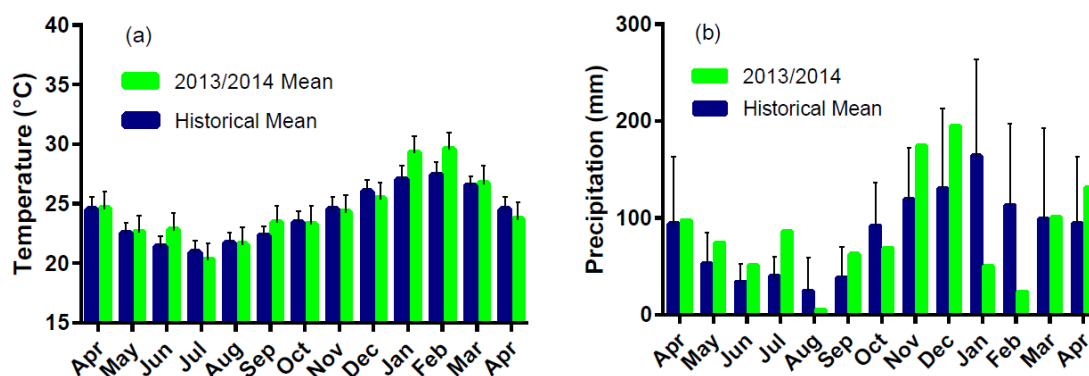


Figure 16. Meteorological conditions during the sampling period (in green) compared with historical values (1951 – 2014, in blue). (a) Presents the monthly accumulated precipitation; (b) presents the monthly average of atmospheric temperature.

Average values for pH, TA, DIC, Chl *a* and nutrient data reported for each sector in Table 4 reflect the eutrophic (S1 and S3) to hypertrophic (S2, S4 and S5) conditions prevailing in Guanabara Bay, consistent with previous works (REBELLO; PONCIANO; MELGES, 1988; RIBEIRO; KJERFVE, 2002). All water quality parameters (nutrients and Chl *a*) exhibited a large standard deviation (SD) to the mean. Ammonium (NH₄-N) was the dominant form of dissolved inorganic nitrogen (DIN) and reached average concentrations of around 45 and 27 μM in S2 and S5 and 8, 9 and 5 μM in S1, S3 and S4, respectively. The maximum range was recorded in S5 (0.13–130 μM NH₄-N) and the minimum range in the lower parts of S1 (8.15–22.5 μM NH₄-N).

Extremely high Chl *a* values were associated with high pH and moderate to low nutrient concentrations, indicating that nutrients were fixed into phytoplankton biomass. Average Chl *a* concentrations followed the trophic state gradient, increasing from the mouth of the bay toward its upper portion and also in the lateral embayments (Table 4). All sectors showed high spatial and temporal variability in Chl *a*. In general, highest values were recorded during summer conditions and lower values during winter. This feature has also been observed in other studies (Guenther et al., 2008; Guenther et al., 2012). S3, S4 and S5 experienced the densest phytoplankton blooms, with Chl *a* reaching maxima on one occasion of 537 $\mu\text{g L}^{-1}$ in S3, 289 $\mu\text{g L}^{-1}$ in S4 and 822 $\mu\text{g L}^{-1}$ in S5.

Table 4. Mean (\pm standard deviation), minimum, maximum and number of observations (N) of the principal physicochemical properties of the waters of Guanabara Bay for the sampling period separated by sectors

	Sector 1	Sector 2	Sector 3	Sector 4	Sector 5
Temp. (°C)	23.8 \pm 1.7 (21.0 - 29.3) N = 1918	25.5 \pm 2.2 (22.1 - 32.4) N = 1047	25.4 \pm 2.1 (22.1 - 31.5) N = 2035	26.8 \pm 2.6 (22.0 - 32.3) N = 1594	26.7 \pm 2.2 (22.6 - 33.9) N = 2397
Salinity	32.2 \pm 2.1 (25.4 - 34.9) N = 1918	30.3 \pm 2.4 (17.7 - 33.7) N = 1047	29.8 \pm 3.0 (15.1 - 33.8) N = 2035	27.0 \pm 4.3 (14.6 - 33.2) N = 1594	27.2 \pm 3.5 (16.6 - 32.9) N = 2397
DO (%)	103 \pm 29 (48 - 221) N = 1918	97 \pm 59 (2 - 263) N = 1047	138 \pm 51 (56 - 357) N = 2035	142 \pm 62 (30 - 361) N = 1594	160 \pm 69 (46 - 370) N = 2397
pCO ₂ (ppmv)	411 \pm 145 (104 - 747) N = 1918	711 \pm 561 (50 - 3715) N = 1046	286 \pm 157 (41 - 660) N = 2035	307 \pm 256 (29 - 2222) N = 1594	272 \pm 293 (22 - 2203) N = 2397
pH (NBS)	8.20 \pm 0.16 (7.90 - 8.71) N = 1581	8.15 \pm 0.32 (7.33 - 8.96) N = 910	8.35 \pm 0.23 (7.88 - 8.96) N = 1790	8.34 \pm 0.29 (7.39 - 9.01) N = 1490	8.44 \pm 0.31 (7.51 - 9.23) N = 2225
TA ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	2240 \pm 92 (1942 - 2320) N = 44	2291 \pm 99 (1890 - 2488) N = 32	2168 \pm 177 (1507 - 2500) N = 40	2045 \pm 369 (2111 - 3920) N = 39	2137 \pm 166 (1479 - 2314) N = 53
DIC ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	1985 \pm 120 (1720 - 2127) N = 44	2044 \pm 268 (1526 - 2523) N = 32	1847 \pm 257 (1332 - 2290) N = 32	1658 \pm 259 (1095 - 2118) N = 35	1758 \pm 264 (1198 - 2190) N = 52
Chl- <i>a</i> ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	19.1 \pm 22.0 (2.0 - 128.0) N= 34	46.2 \pm 51.4 (3.3 - 212.9) N= 33	57.6 \pm 90.0 (1.6 - 537.2) N= 33	69.2 \pm 60.2 (13.1 - 288.8) N= 32	107.7 \pm 101.8 (1.5 - 822.1) N= 47
NO ₃ -N (μM)	3.50 \pm 3.30 (0.13 - 12.50) N= 34	3.72 \pm 4.93 (< LD - 18.63) N= 33	4.12 \pm 5.27 (0.16 - 19.12) N= 32	2.14 \pm 3.29 (< LD - 14.74) N= 33	1.92 \pm 2.08 (0.04 - 9.20) N= 47
NO ₂ -N (μM)	1.60 \pm 1.92 (0.05 - 7.30) N= 36	2.59 \pm 2.89 (0.10 - 10.67) N= 33	1.81 \pm 2.58 (< LD - 10.79) N= 33	1.46 \pm 2.74 (0.03 - 9.37) N= 33	1.71 \pm 1.98 (0.03 - 7.08) N= 47
NH ₄ -N (μM)	8.15 \pm 6.26 (0.09 - 22.50) N=37	44.9 \pm 25.2 (0.15 - 94.73) N= 33	9.10 \pm 9.48 (0.04 - 37.95) N= 33	4.96 \pm 6.92 (0.04 - 29.29) N= 33	26.82 \pm 27.67 (0.13 - 130.12) N= 47
PO ₄ -P (μM)	1.11 \pm 0.60 (0.11- 2.44) N= 37	5.28 \pm 3.88 (0.17 - 20.79) N= 33	1.51 \pm 1.07 (0.17 - 1.10) N= 33	1.10 \pm 0.79 (0.03 - 2.96) N= 33	2.23 \pm 2.17 (0.02 - 8.72) N= 47

4.3.2 Vertical structure of the water column

The vertical profiles for temperature, salinity, DO and Chl *a* in S1, S3 and S5, shown in Fig. 17, are well representative of other observations in the outer, middle and inner regions of Guanabara Bay, both for summer and winter conditions. During winter, the water column was well mixed in all sectors. Indeed, temperature and salinity showed few vertical variations during this season (Fig. 17a, c and e). Chl *a* and oxygen profiles were also vertically homogeneous, except in the most confined and shallow S5, where Chl *a* was typically 2.5 times higher in the first 2 m compared to the bottom (Fig. 17f). During summer, all sectors showed important thermal and saline stratification (Fig. 17g, i and k), halocline and thermocline being located almost at the same depth. In 20 m deep water columns (S1 and S3; Fig. 17g and i), an ~4m deep surface layer was ~2–3°C warmer and had salinity ~1-2 units lower than the bottom layer; in 5m deep water column (S5; Fig. 17k), the warmer surface layer was ~2m deep with similar temperature and salinity contrasts between the surface and the bottom. The vertical water profile was also analysed to investigate the diurnal variations in temperature and salinity (Fig. 17k and l). Comparison between daytime and night-time conditions revealed that stratification was subject to diurnal variations, driven by temperature convection concomitant with a moderate mixing of water currents by microtidal action. Summer stratification of the water column was accompanied by a consistent vertical distribution of Chl *a* and oxygen, with a maximum in the surface layers and a minimum at the bottom. Note that the salinity varied less than the temperature over the day (>2°C of variation in 5 h; Fig. 17k). Stratification apparently favoured phytoplankton development, as Chl *a* concentrations were highest (up to 240 µg L⁻¹) at the surface of the stratified water columns. These physical conditions were largely predominant in summer and in the shallowest, calmest and most confined sectors of the bay (S4 and S5).

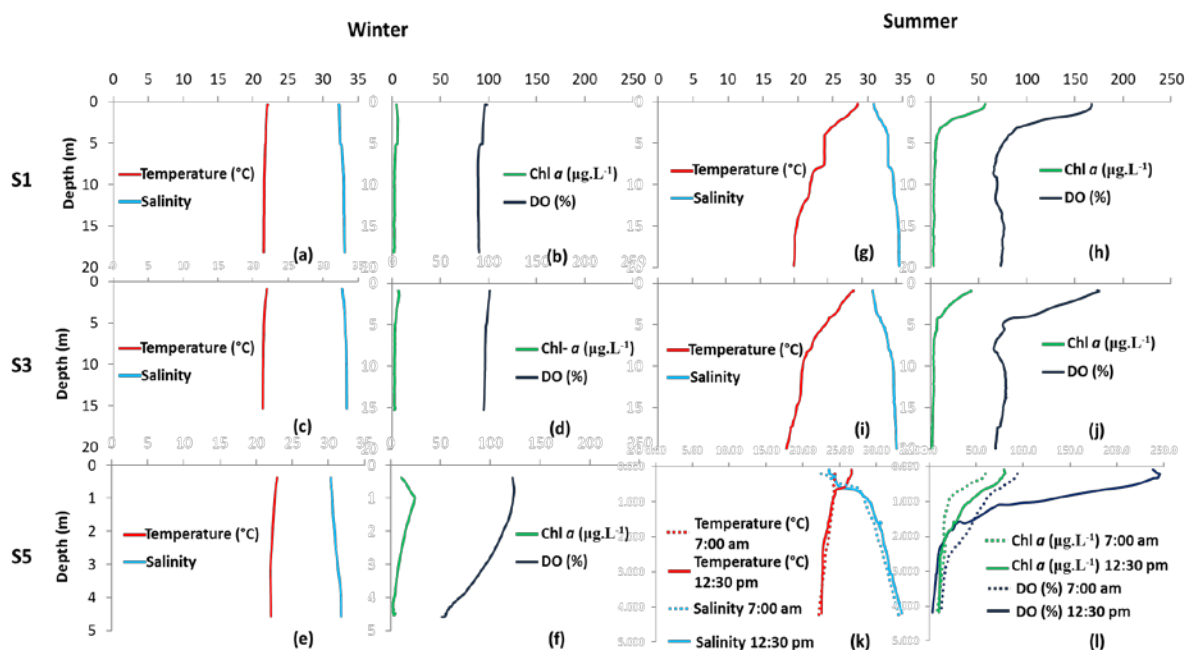


Figure 17. Typical vertical profiles of salinity, temperature, dissolved oxygen (DO) and chlorophyll a (Chl a) in water column. Profiles are shown for S1, S3 and S5 in summer and winter conditions. Note the different depth scale for S5. The dotted line in (k) and (l) shows the night-time period profile (07:00), whereas the full line shows a daytime (12:30) for the same station

4.3.3 Spatial distributions of $p\text{CO}_2$ in surface waters

Spatial distributions of surface water $p\text{CO}_2$ measured continuously along the trajectories revealed strong spatial gradients between and/or inside each sector, from over- to undersaturation with respect to the atmosphere (Fig. 18). Temporally and spatially, water $p\text{CO}_2$ was inversely correlated with dissolved oxygen ($R^2 = -0.88$; $n = 9002$; $p < 0.0001$) and Chl a ($R^2 = -0.54$; $n = 9004$; $p < 0.0001$). S1 presented $p\text{CO}_2$ values close to the atmospheric equilibrium, with moderate temporal variation around this average (411 ± 145 ppmv). DO and Chl a in S1 were $103 \pm 29\%$ and $19 \pm 22 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. S2, close to most urbanized area, showed highest heterogeneity, from a maximum $p\text{CO}_2$ value of 3750 ppmv in hypoxic waters (DO = 2% saturation) at the vicinity of the highly polluted urban channels in January 2014 (Fig. 18g) to strong undersaturation, as low as 50 ppmv, related to a bloom formation (Chl $a = 212 \mu\text{g L}^{-1}$) in January 2014. In S2, the extent of $p\text{CO}_2$ supersaturation apparently induced by the urban sewage loads was favoured by strong rains the day before sampling and lower PAR incidence in July, August and September 2013 compared to all the other cruises (Fig. 18). In S3, S4 and S5, which account for 75% of the surface sampled area of Guanabara Bay, $p\text{CO}_2$ was predominantly below the atmospheric equilibrium, particularly during daytime

summer cruises (Fig. 18 and Table 4). Massive phytoplankton blooms were sampled during our survey, characterized by extreme patchiness in summer. For example, an extreme of 22 ppmv pCO_2 , 350% saturated DO and $550 \mu\text{g L}^{-1}$ Chl *a* was recorded in February 2014 in a brown/red bloom. In S3, S4 and S5, water pCO_2 was lower than 150 ppmv around midday in all seasons. These blooms and the associated pCO_2 undersaturation occurred in S4 and S5 during winter and progressively spread to the entire bay during the summer months (Fig. 18). From September 2013 to February 2014, midday undersaturation was encountered over the whole bay, except for the urban-impacted S2 (Fig. 18). Finally, some increases in water pCO_2 above the atmospheric equilibrium (up to a maximum of 2200 ppmv) were observed in July 2013, August 2013 and April 2014, in the northeastern parts of S4 and S5, related to river plumes. Before reaching the bay waters of S4, these riverine plumes flowed across a preserved mangrove area. However, the extent of these small plumes was limited (Fig. 18) and their contribution to the sector CO_2 balance was apparently negligible.

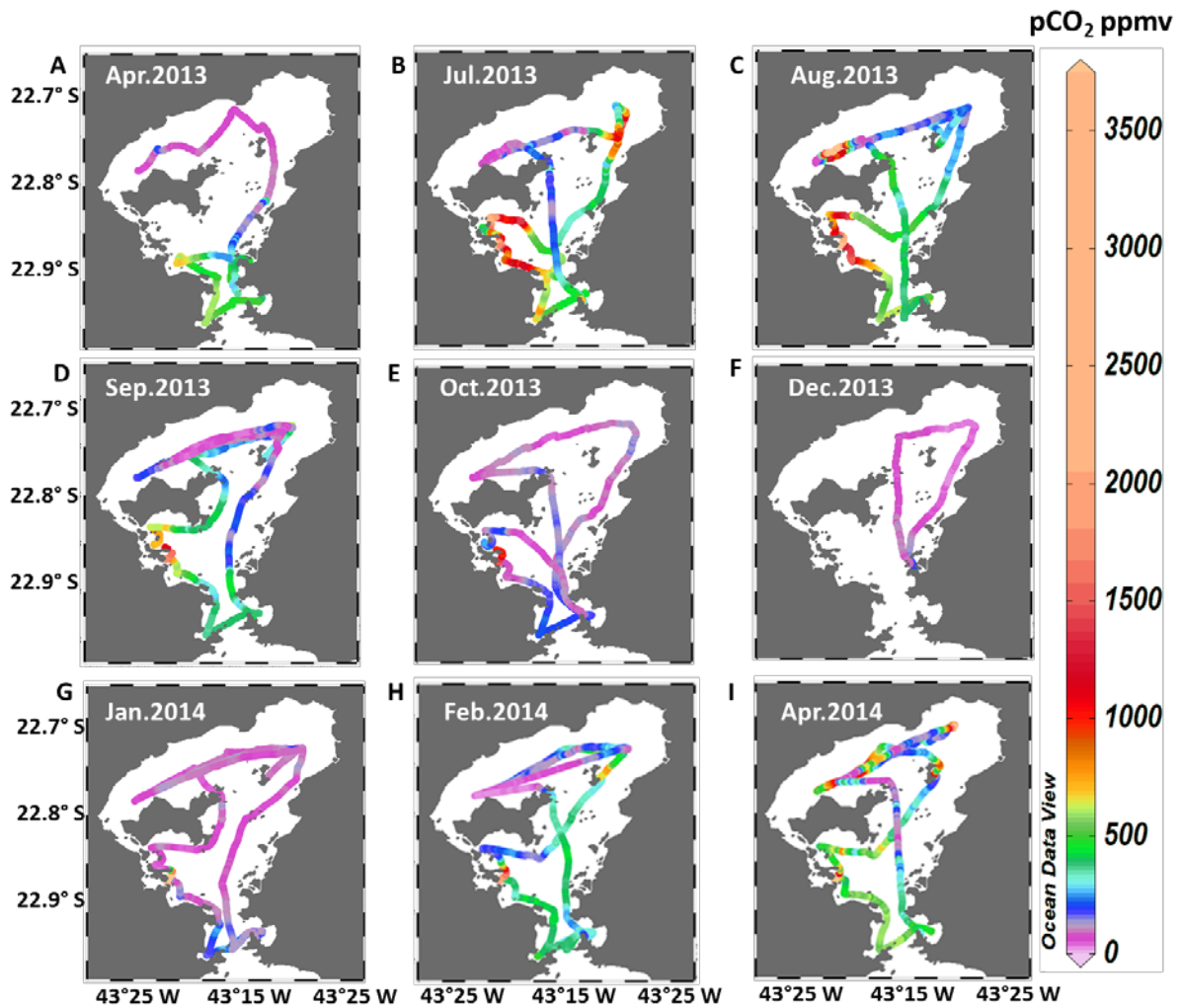


Figure 18. Concentration maps of continuous $p\text{CO}_2$ measurements in surface waters of Guanabara Bay for all sampling campaigns.

4.3.4 $p\text{CO}_2$ diurnal variations

The five back-and-forth tracks revealed important diurnal changes in water $p\text{CO}_2$ in S4 and S5, but not in S1 (Fig. 19). In the S1 in February 2014 (Fig. 5d), night-time (predawn) $p\text{CO}_2$ (451 ± 38 ppmv) was not significantly different ($p > 0.05$ Mann–Whitney test) from daytime $p\text{CO}_2$ (466 ± 26 ppmv). In contrast, in S4 and S5, rapid and significant decreases in water $p\text{CO}_2$ were recorded in the early hours of the morning, followed by a relatively stable undersaturation from 10:00 and all throughout the afternoon (Fig. 19). For instance, in September 2014, $p\text{CO}_2$ decreased from 800 ppmv at 08:30 to 200 ppmv at 13:40 at the same geographical location (Fig. 19a). The decrease in water $p\text{CO}_2$ occurred relatively quickly on all occasions at around 09:30, which apparently corresponded to the hour of maximum photosynthetic activity by phytoplankton. Thus, 09:30 was used as the limit to separate night-

time $p\text{CO}_2$ from daytime $p\text{CO}_2$. In S4 and S5, $p\text{CO}_2$ changes from night-time to daytime were from 591 ± 231 to 194 ± 114 ppmv in September 2013, from 163 ± 40 to 116 ± 25 ppmv in January 2014, from 346 ± 166 to 146 ± 106 ppmv in February 2014, and from 637 ± 421 to 265 ± 186 ppmv in April 2014. In all these cases, water $p\text{CO}_2$ was significantly higher ($p < 0.001$; Mann–Whitney test) before than after 09:30. Consequently, S4 and S5 shifted from a CO_2 source at night-time to a CO_2 sink during daytime in September 2013 and April 2014, but remained a CO_2 sink throughout the entire day and night in January and February 2014. In addition to these five back-and-forth tracks described in Fig. 19, we could compare water $p\text{CO}_2$ values measured on the same day in the early morning (before 09:30) with those measured in late afternoon in S1, S3 and S4. Consequently, our data provided a fairly good indication of the diurnal variability in $p\text{CO}_2$ throughout the entire sampling period, in all sectors except for S2 (Fig. 20).

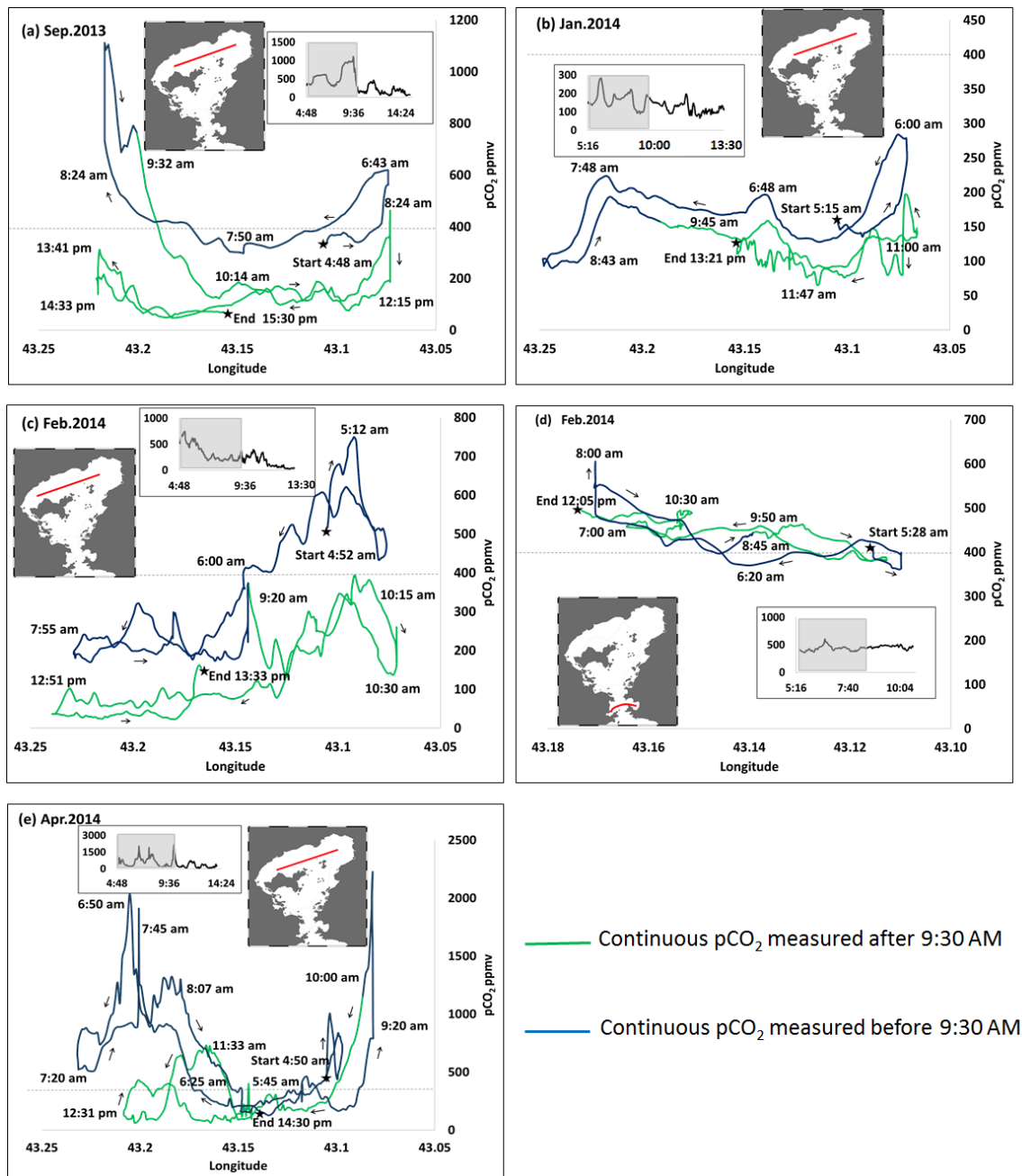


Figure 19. Diurnal variations of $p\text{CO}_2$ concentrations. The ship back and forth tracks are indicated as red lines in small maps. Arrows show the boat direction and sampling time are indicated along each track. Blue parts of the tracks are considered as nighttime (< 9:30 AM) and green parts as daytime (> 9:30 AM). Inserted small graphs also show the water $p\text{CO}_2$ evolution versus time, and shadow area represents the sampling before 9:30 AM (nighttime). The grey lines indicate the atmospheric $p\text{CO}_2$ (400 ppmv). Note the different $p\text{CO}_2$ scales for each survey

4.3.5 Seasonal variations

Clear seasonal changes were observed in $p\text{CO}_2$ of surface waters (Fig. 20), with higher values in winter (April 2013, July 2013, August 2013, September 2013 and April 2014) than in summer (October 2013, December 2013, January 2014 and February 2014). Seasonal variations in DO and Chl *a* mirrored the $p\text{CO}_2$ variations, with a maximum phytoplanktonic biomass and oxygen saturation in summer, when $p\text{CO}_2$ was at its minimum. S1 was a source of atmospheric CO_2 during winter ($p\text{CO}_2$ of 501 ± 98 ppmv) but a sink during summer ($p\text{CO}_2$ of 304 ± 117 ppmv). S2 presented the highest $p\text{CO}_2$ differences between winter (923 ± 484 ppmv) and summer (423 ± 530 ppmv), with high standard deviations resulting from spatial heterogeneity for both periods (Fig. 20). In S3, S4 and S5, CO_2 undersaturation prevailed along the year, except in winter and during nighttime, when oversaturations prevailed. In these three sectors, oxygen remained oversaturated throughout the year. Average measured values of $p\text{CO}_2$ for winter and summer were respectively 353 ± 141 and 194 ± 127 in S3, 380 ± 286 and 203 ± 159 in S4, and 364 ± 343 and 132 ± 74 ppmv in S5. Note that these averages are in their majority based on daytime measurements and that integrated yearly average CO_2 fluxes had to be quantified by accounting for both seasonal and diurnal variations (see following section and discussion).

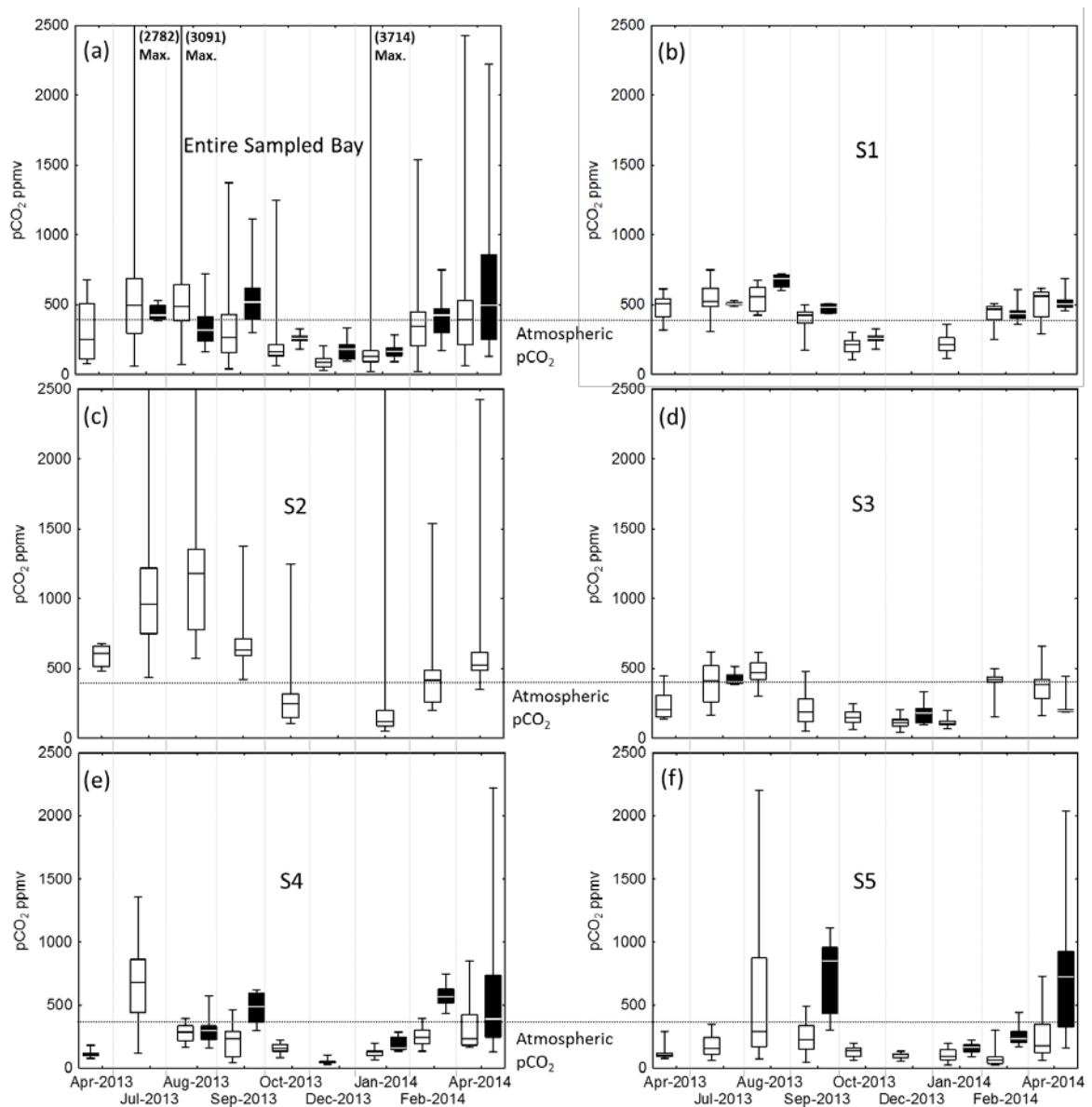


Figure 20. Figure 6. Box plots (maximum, percentile 75%, median, percentile 25% and minimum) of $p\text{CO}_2$ data for all the campaigns (a), and for each individual sectors (b, c, d, e and f). Black box plots represents the nighttime data (< 9:30 AM), when available, and white box plots represent daytime data (> 9:30 AM).

4.3.6 Gas transfer velocities, CO_2 fluxes at the air–sea interface and NCP

Wind speeds (12 h averaged) varied between 1.4 and 3.9 ms^{-1} , were significantly higher during summer than winter ($p < 0.001$; t test), and were significantly higher during daytime than night-time ($p < 0.001$; t test) (Table 5). Instantaneous wind speed showed some peaks at a maximum of 15 ms^{-1} during short (< 1 h) events. Wind speeds measured at the

meteorological station in the southern part of the bay were higher (S1, S2 and S3) than those recorded at the station in the northern region (S4 and S5) (Table 2).

Table 5. Summary of calculated mean values for wind speed (U_{10}), gas exchange coefficient (k_{600}) and CO_2 fluxes at the air-sea interface in each sectors and entire Guanabara Bay. Diurnal variations (nighttime < 9:30 AM; daytime > 9:30 PM) seasonal means (winter and summer) and time-integrated values are reported. W92 are the data calculated according to k_{600} of Wanninkhof (1992), RC01 are the data calculated according to k_{600} of Raymond and Cole (2001), and A09 are data calculated according to k_{600} of Abril et al. (2009).

			U_{10} ($m\ s^{-1}$)	k_{600} ($cm\ h^{-1}$)			CO_2 Flux ($mmol\ m^{-2}\ h^{-1}$)		
				W92	RC01	A09	W92	RC01	A09
Sector 1 (47 Km^2)	Winter	Nighttime	1.8	1.2	3.5	7.2	0.55	1.59	3.37
		Daytime	2.5	2.6	4.7	9.0	0.50	1.19	2.33
	Summer	Nighttime	2.5	2.7	4.8	9.2	-0.84	-1.27	-2.35
		Daytime	3.8	6.6	8.5	12.3	-1.23	-3.88	-5.42
	Time-integrated			2.6	3.2	5.3	9.4	-0.25	-0.57
Sector 2 (32 Km^2)	Winter	Nighttime	1.9	1.9	3.7	7.5	5.19	7.74	14.61
		Daytime	2.4	2.3	4.4	8.8	3.29	4.99	10.29
	Summer	Nighttime	2.5	3.1	4.8	9.2	1.75	1.97	2.87
		Daytime	3.3	4.4	6.2	10.9	1.12	1.28	2.02
	Time-integrated			2.5	2.9	4.7	9.1	2.27	4.00
Sector 3 (96 Km^2)	Winter	Nighttime	1.4	0.8	3.0	6.1	-0.13	0.06	0.34
		Daytime	2.6	2.8	4.9	9.2	-0.19	-0.79	-1.53
	Summer	Nighttime	2.8	3.0	5.0	9.7	-1.97	-3.28	-6.37
		Daytime	3.9	6.7	8.4	12.2	-4.82	-6.22	-9.65
	Time-integrated			2.6	3.3	5.3	9.3	-1.77	-2.56
Sector 4 (55 Km^2)	Winter	Nighttime	1.5	0.9	3.2	6.2	-0.10	-0.33	-0.59
		Daytime	2.3	2.3	4.4	7.8	-1.04	-1.26	-2.00
	Summer	Nighttime	2.1	1.7	4.0	7.4	-0.24	-0.43	-0.76
		Daytime	3.2	4.6	6.4	9.9	-4.28	-5.90	-9.13
	Time-integrated			2.2	2.3	4.5	7.8	-1.41	-1.97
Sector 5 (80 Km^2)	Winter	Nighttime	1.5	0.9	3.2	6.1	0.83	3.32	5.88
		Daytime	2.4	2.4	4.5	8.0	-1.61	-2.67	-4.87
	Summer	Nighttime	2.1	1.8	4.0	7.4	-2.67	-3.25	-4.99
		Daytime	3.1	4.2	6.0	9.6	-4.27	-6.21	-9.73
	Time-integrated			2.2	2.3	4.4	7.7	-1.93	-2.20
All Bay (310 Km^2)	Winter	Nighttime					0.78	1.86	3.53
		Daytime					-0.24	-0.46	-0.67
	Summer	Nighttime					-1.29	-1.92	-3.45
		Daytime					-3.42	-5.02	-7.73
	Time-integrated						-1.10	-1.38	-2.07

Calculated gas transfer velocities averaged over daytime and night-time periods varied between 0.8 and 12.3 $cm\ h^{-1}$ (Table 2). k_{600} values calculated from the equation of Abril et al. (2009) that accounts for the wind velocity, the fetch effect linked to estuarine size and the current velocity were systematically higher than those calculated from the relationships of Raymond and Cole (2001) and Wanninkhof (1992), which consist in exponential functions of

wind velocity, with the former being specific for estuarine waters and the latter primarily developed for open ocean waters. Average k_{600} values based on 15 min wind speed were not significantly different from k_{600} based on 12 h average wind speed, showing that short storms had a negligible impact on daily integrated gas transfer velocities. CO₂ fluxes were calculated using the measured $p\text{CO}_2$ in each sector during the respective period: summer and winter, daytime and nighttime. In the absence of data, we interpolated $p\text{CO}_2$ from surrounding areas and/or measurement periods. For S2, the only sector that was not sampled at night, we applied the mean diurnal variations in S1 and S3. Because of the relatively narrow range of k_{600} variation, calculated CO₂ fluxes followed the pattern of surface water $p\text{CO}_2$ and varied between 14.6 mmolm⁻² h⁻¹ in the polluted S2 during winter and night-time and -9.7 mmolm⁻² h⁻¹ in dense phytoplanktonic blooms of S5 during summer and daytime (Table 5). Time-integrated CO₂ fluxes, accounting for seasonal and daily variations, revealed that all sectors except S2 behaved as CO₂ sinks on an annual basis.

The NCP estimates for Guanabara Bay encompassed four sampling campaigns (September 2013, January 2014, February 2014 and April 2014). The values ranged between 51 and 255 mmolm⁻² d⁻¹, with an annual average of 143 ± 56 mmol m⁻² d⁻¹. The summertime period presented an average of 161 ± 49 mmolm⁻² d⁻¹, whereas for wintertime the NCP was 126 ± 51 mmol m⁻² d⁻¹. All values of NCP were positive, indicating that the upper sectors of Guanabara Bay were autotrophic.

4.4 DISCUSSION

4.4.1 Estuarine typology: comparing Guanabara Bay with other estuaries

The results of the continuous measurements and the concomitant discrete sampling of water quality parameters showed that, in terms of CO₂ atmospheric exchange, Guanabara Bay does not follow the patterns of a typical drownedriver-valley estuary with a marked longitudinal estuarine gradient between its fresh and marine water endmember sources (PRITCHARD, 1952). Rather, Guanabara Bay corresponds to a tropical marine-dominated system, owing to the small freshwater discharge relative to its water volume and tidal exchange, maintaining 85% of the bay with salinities always higher than 25. Its geomorphological characteristics and rather complex circulation of water masses make it difficult to apply standard approaches to discern sources or sinks from composite plots between salinity and material concentrations (BOURTON; LISS, 1976). Furthermore,

Guanabara Bay has been considered one of the world's most degraded embayments, characterized by constant eutrophic to hypertrophic conditions and the frequent occurrence of red tides (REBELLO; PONCIANO; MELGES, 1988; VILLAC; TENENBAUM, 2010; GUENTHER et al., 2012).

The CO₂ behavior in Guanabara Bay is different from that in most of documented estuaries worldwide. Indeed, the majority of studies that were conducted in macrotidal, turbid and river-dominated estuaries reveal that these systems are heterotrophic and emit large amounts of CO₂ both in temperate and tropical regions (BORGES; ABRIL, 2011; FRANKIGNOULLE et al., 1998; SARMA et al., 2012). These drowned valley, river-dominated estuaries also exhibited a significant inverse trend between salinity and *p*CO₂ (FRANKIGNOULLE et al., 1998), which was not observed in Guanabara Bay. The absence of a negative relationship between *p*CO₂ and salinity for the range of 27 to 32 is in fact more consistent with observations in some estuarine plumes (although less pronounced), where *p*CO₂ undersaturation and diurnal variations are often reported (BORGES; FRANKIGNOULLE, 1999, 2002; DAI et al., 2009; BOZEC et al., 2011). Therefore, our results in Guanabara Bay are still consistent with the comparative analysis of CO₂ dynamics in river- and marine-dominated estuaries by Jiang et al. (2008). In Guanabara Bay, salinities lower than 27 were confined to the upper region at the mouths of the small rivers in S4 (max. *p*CO₂ = 2222 ppmv), S5 (max. *p*CO₂ = 2203 ppmv) and some polluted channels of S2 (max. *p*CO₂ = 3715 ppmv) (Table 4 and Fig. 18). However, these heterotrophic and strong CO₂ degassing regions are relatively small when compared to the total surface area. In contrast, *p*CO₂ in S1, which is directly affected by marine water intrusion, exhibited minor diurnal and seasonal variations fluctuating around the atmospheric value of 400 ppmv. However, S3, S4 and S5 as a whole, which cover around 75% of the bay's area, behaved as a net CO₂ sink on an annual basis, with concentrations even down to about 30 ppmv on some occasions (Table 5). These three sectors are subject to weaker tidal currents, higher water residence times, and stratification at shallow depths, favoring CO₂ uptake by phytoplankton primary production and autotrophic metabolism, especially during summer. Indeed, thermal or haline stratification of estuarine waters has been identified as a determinant factor that favors the ecosystem to act as a CO₂ sink (BORGES, 2005; CHOU et al., 2013).

Low *p*CO₂ values in surface waters were reported for the inner shelf of the Changjiang Estuary (CHOU et al., 2013), the outer Loire estuary (BOZEC et al., 2012), the lower Pearl River estuary (DAI et al., 2008), the Amazon River plume (KÖRTZINGER, 2003) and on the

Mississippi River-dominated continental shelf (HUANG et al., 2015), all with enhancement of stratification stimulating phytoplankton bloom development and uptake of CO₂. Low *p*CO₂ values were also observed in estuaries which receive low freshwater discharge and present low water exchange with the sea (JIANG; CAI; WANG, 2008; KONÉ et al., 2009; MAHER; EYRE, 2012; SARMA et al., 2012).

The comparison of the E-DIC versus AOU values (Fig. 21) from our study with a compilation of data obtained for 24 estuaries, in mostly river-dominated estuaries located in temperate regions (BORGES; ABRIL, 2011), illustrates the specific metabolic characteristics of Guanabara Bay. The negative E-DIC and AOU values found for Guanabara Bay suggest the system is autotrophic. The 1:1 line represents the quotient between CO₂ and O₂ during planktonic primary production and community respiration (BORGES; ABRIL, 2011). The values close along this line for Guanabara Bay suggest that gross primary production and total (autotrophic and heterotrophic) respiration are coupled, and largely dominated the signal, with a strong biological control on the production/ consumption of these gases. Many data from other estuaries are situated well above the 1:1 line, especially at high *p*CO₂ values, indicating lateral inputs of dissolved CO₂ from tidal marshes or mangroves, faster equilibration of oxygen with the atmosphere than carbon dioxide due to differences in solubility and the buffering capacity of the carbonate system, and/or anoxic respiration in sediments (CAI et al., 1999; ABRIL et al., 2002; BOUILLON et al., 2008; BORGES; ABRIL, 2011). In Guanabara Bay, the extent of mangrove forests is not great, and the volume of water exchanged with the mangrove sediments is moderate due to the modest tidal amplitude. For that reason, we could not find supersaturated *p*CO₂ conditions near the mangrove region, at least at about 2 km distance from the mangrove. This suggests that dissolved CO₂ export from the mangrove is low and probably associated with a rapid consumption of mangrove-derived DIC by the phytoplankton.

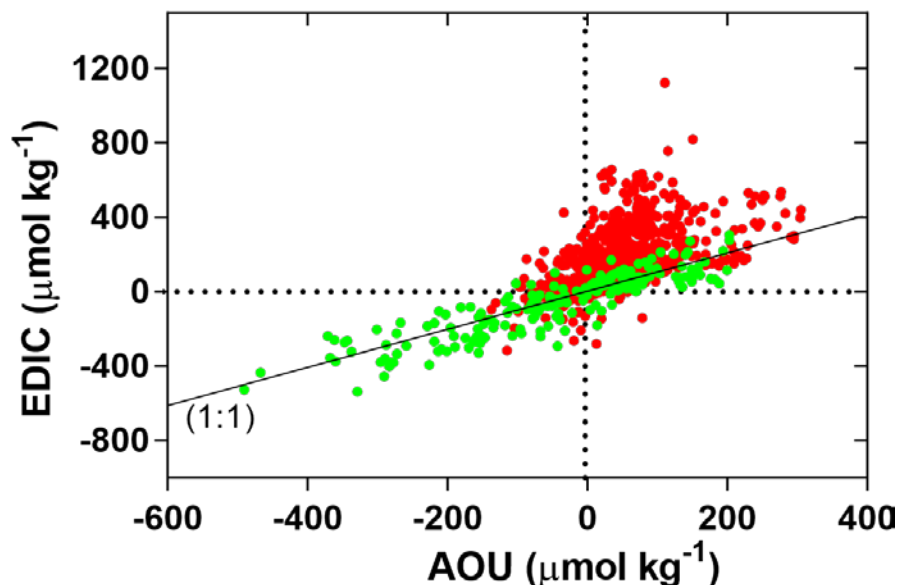


Figure 21. Relationship between the excess dissolved inorganic carbon (E-DIC) and apparent utilization of oxygen (AOU) in Guanabara Bay (green dots) compared to those reported in 24 estuarine environments (red dots, Borges and Abril, 2011). The 1:1 line represents the quotient between CO_2 and O_2 during the processes of photosynthesis and respiration.

4.4.2 Meteorological and biological control of $p\text{CO}_2$ in Guanabara Bay

A PCA was performed to better identify the variable contributions of the data. For each sampling day, we calculated the mean values of $p\text{CO}_2$, DO, pH, Chl *a*, temperature, salinity, wind velocity, PAR incidence and also the 7 days of accumulated precipitation. The PCA revealed a strong meteorological control on the $p\text{CO}_2$ dynamics in Guanabara Bay (Fig. 22). Factor 1 explains 65% of the total variance, revealing that $p\text{CO}_2$ was well separated and negatively related to DO, Chl *a*, temperature, wind velocity and PAR incidence. This suggests a strong external meteorological control on phytoplankton dynamics and, in turn, the CO_2 , DO and Chl *a* at spatial and temporal scales. Indeed, the high incident light simultaneously provides energy for phytoplankton growth and favours the development of thermal stratification, particularly in the shallow and less hydrodynamic regions (Fig. 17). In the tropics, high light incidence combined with the presence of nutrients contributes to phytoplankton blooms and CO_2 depletion both directly, by supplying light for photosynthesis, and indirectly, by favouring stratification of the water column. It is worth noting that high wind speed in the region of Guanabara was correlated with high PAR and, consequently, gas exchange was favoured during daytime, when CO_2 depletion attained its maximum. In contrast, salinity and the 7-day accumulated precipitation were not related to the other parameters, and dominated the factor 2 of the PCA, which explains about 19% of the variance

in the data. This suggests that pulsed inputs of freshwater, typical of tropical storms, affect salinity in Guanabara Bay but have little impact on the intensity of blooms and the CO₂ uptake by the phytoplankton.

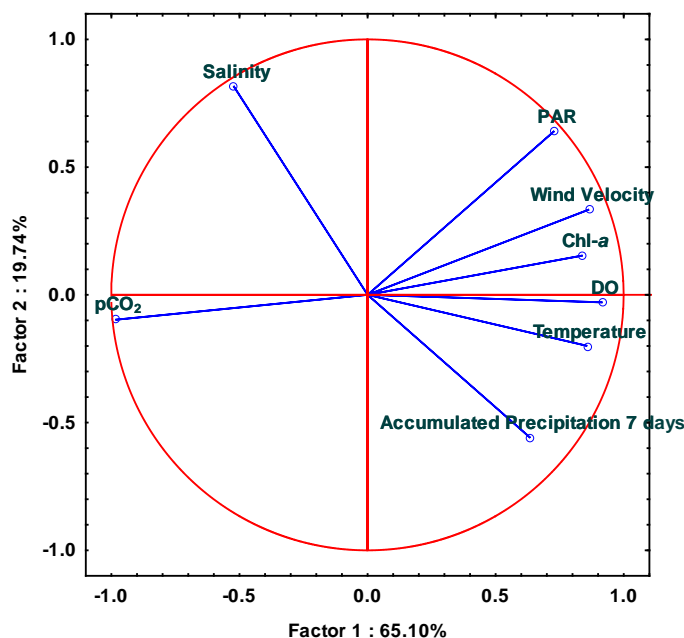


Figure 22. Principal Components Analysis (PCA) based on mean values for each sampling campaign of the physical and biogeochemical properties of the water (temperature, salinity, $p\text{CO}_2$, DO and Chl *a*) and meteorological conditions (wind velocity and accumulated precipitation of 7 days before each survey). The data-set was normalized by z-scores.

Our diurnal measurements along the hypertrophic S4 and S5 also showed marked differences in $p\text{CO}_2$ concentrations between daytime and night-time. The night-time $p\text{CO}_2$ values were about 30% higher than daytime (differing by up to 395 ppmv). As the PAR incidence increased throughout the day, the surface $p\text{CO}_2$ decreased due to the enhancement of photosynthesis and rapid formation of thermal stratification (Figs. 17 and 19). Our report of strong diurnal variation in $p\text{CO}_2$ in Guanabara Bay (Fig. 19) reveals how photosynthesis and respiration processes vary temporally, especially in areas with high phytoplankton biomass (indicated by Chl *a* values above 50, sometimes reaching 200 $\mu\text{g L}^{-1}$). In their study of primary production based on oxygen incubations in Guanabara Bay, Rebello et al. (1988) postulated that some intriguing very low rates in Chl *a*-rich samples were due to the occurrence of CO₂ limitation. Indeed, the extremely low values of $p\text{CO}_2$ observed in S5 (for example 24 ppm or 0.6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ of dissolved CO₂) confirm that CO₂ might be one of the limiting factors for primary production. However, in such CO₂-limiting conditions,

phytoplankton would need to take up bicarbonate using the proton pump mechanism and the carbonic anhydrase enzyme (KIRK, 2011). Some diurnal variations in $p\text{CO}_2$ controlled by biological activity have been reported in several other estuarine systems worldwide (YATES et al., 2007; DAI et al., 2009; BOZEC et al., 2011; ZHANG et al., 2013). In the Bay of Brest, a temperate coastal embayment, the phytoplankton blooms were responsible for 10 to 60% of the seasonal $p\text{CO}_2$ drawdown observed during spring, equivalent to 100–200 ppmv (BOZEC et al., 2011). In Tampa Bay, a shallow subtropical estuary, the diurnal variations in $p\text{CO}_2$ (median of 218 ppmv) were largely influenced by primary productivity and respiration of benthic communities (YATES et al., 2007). Also, Zhang et al. (2013) reported diurnal $p\text{CO}_2$ variations mainly controlled by biological activities (maximum 218 ppm in autumn) in a Chinese tropical open bay dominated by fringing reefs; however, calcification was also an important driver of diurnal $p\text{CO}_2$ variations in winter. In one suite of different coastal ecosystems in the South China Sea, including inshore and onshore locations, Dai et al. (2009) concluded that temperature was a major driver of $p\text{CO}_2$ diurnal variability in the oligotrophic and offshore regions (10–16 ppmv variations), tidal effects in the nearshore (41–152 ppmv), and biological metabolism in the coral reef system (up to 608 ppmv diurnal variations). Thus, it is clear that diurnal variations must be accounted for in estuarine CO_2 budget assertions. Otherwise, budget estimates based on daytime $p\text{CO}_2$ measurements only might shift the conclusions towards an overestimate of the CO_2 sink, or an underestimate of the CO_2 source. Therefore, we use $p\text{CO}_2$ measurements at different hours of the day and night in order to integrate the diurnal variations.

The contributions of temperature and biological activity for Guanabara Bay were estimated at 33 and 255 ppmv, respectively, showing the strong influence of biological productivity upon $p\text{CO}_2$ dynamics in this tropical coastal embayment (ratio of 0.12). Some authors utilized the same approach in other estuarine systems with different dominances between temperature and the biological effect (BOZEC et al., 2011; ZHANG; XUE; LIU, 2012; HUNT; SALISBURY; VANDEMARK, 2014). The temperature dominating effect was detected for Jiaozhou Bay (Yellow Sea); Zhang et al. (2012) obtained $p\text{CO}_2$ variation differences of 93 and 78 ppmv for temperature and biological activity, respectively (weak temperature prevalence and ratio of 1.19). In the Kennebec Estuary (USA), Hunt et al. (2014) found different ratios according to the salinity zones and showed that, in general, higher ratios prevailed at low salinities (1.9–2.1), with higher temperature control on $p\text{CO}_2$ variations. Bozec et al. (2011), on the other hand, in one interannual approach, encountered a

mean value of 0.49 in the Bay of Brest, a temperate embayment in France, confirming that the biological processes were the main driver of the seasonal $p\text{CO}_2$ dynamic. The ratio for Guanabara Bay is much lower than in all these systems, and also consistent with atypical CO_2 dynamics.

4.4.3 Eutrophication and CO_2 dynamics

In several coastal systems worldwide, important CO_2 changes, either increasing or decreasing, have been attributed to eutrophication processes (GYPENS; BORGES; LANCELOT, 2009; BORGES; GYPENS, 2010; SUNDA; CAI, 2012; CAI et al., 2011; CHOU et al., 2013). Eutrophication occurs when massive anthropogenic inputs of both organic (mainly domestic) and inorganic (agricultural or industrial) nutrients (sometimes over several decades) enrich estuarine waters and sediments with bioavailable nitrogen and phosphorus (RABALAIS et al., 2009). Increases in $p\text{CO}_2$ have been reported in river-dominated estuaries at the vicinity of megacities (FRANKIGNOULLE et al., 1998; ZHAI; DAI; GUO, 2007; SARMA et al., 2012). Then sewage is discharged in such river-dominated systems, heterotrophy is enhanced and CO_2 outgassing increases (ZHAI; DAI; GUO, 2007; SARMA et al., 2012). Indeed, environmental conditions in these turbid estuarine waters strongly limit primary production in favour of heterotrophy. Turbidity, together with stratification, is indeed a key parameter that explains $p\text{CO}_2$ variation in estuaries (JIANG; CAI; WANG, 2008; BORGES; ABRIL, 2011). In Guanabara Bay, sewage also predominates as a source of organic nutrients (BIDONE; LACERDA, 2004). However, the $p\text{CO}_2$ spatial distribution (Fig. 18) suggests that mineralization of this domestic organic matter occurs predominantly within the sewage network itself and in small rivers and channels and their plumes that represent a small surface area in the bay. It can be noted, for example, that $p\text{CO}_2$ oversaturation was more extended in S2 in August 2013, which corresponds to a sampling just after strong rains over the city of Rio de Janeiro. Mineralization of organic matter in these extremely polluted areas leads to rapid CO_2 (and probably CH_4) outgassing and, concomitantly, contributes to a long-term enrichment of the bay in bioavailable nitrogen and phosphorus (PARANHOS; PEREIRA; MAYR, 1998; RIBEIRO; KJERFVE, 2002).

Except for these peripheral zones, most sectors of Guanabara Bay experienced massive algal blooms due to the optimal conditions for primary production, including nutrient, light, and water column stratification. The driving phytoplankton assemblages of Guanabara Bay are typical for eutrophic to hypertrophic systems that are largely dominated by bloom and also red tide forming nanoplankton, filamentous cyanobacteria and some

microplankton (VALENTIN et al., 1999; SANTOS et al., 2007; VILLAC; TENENBAUM, 2010). Preliminary investigations of the collected material from this study suggests that cyanobacteria were frequently encountered in S2, S4 and S5 during the nine sampling periods, and a great deal of patchiness was observed with a succession of intense red-, brown- and/or green-coloured waters, leading to the marked short spatial variability in $p\text{CO}_2$, DO and Chl *a*. In the waters dominated by phytoplankton blooms, the $p\text{CO}_2$ values were always extremely low and the sink characteristics were prevalent, with high CO_2 uptake and autotrophy characteristics. It has been shown that, during summer, the heterotrophic bacterial production (BP) lay within the range of only 0.4–19% of primary production (PP) at the surface and 5–52% at the bottom, being nutrient-dependent (GUENTHER et al., 2008). Our spatial and temporal $p\text{CO}_2$ data set (Fig. 18) also suggests that the most confined part of the inner bay apparently behaved as a “bloom genesis region” that can spread phytoplanktonic production, biomass, and associate CO_2 consumption over the rest of the estuarine system. Indeed, CO_2 -depleted waters were confined to S4 and S5 in October 2013 and progressively extended to all sectors (except S2) in January 2014. During this period, conditions became ideal for bloom developments with increasing air and water temperature and the development of water stratification (Fig. 17 and 18).

Eutrophication thus enhances the low surface $p\text{CO}_2$ concentrations in Guanabara Bay. Phytoplankton uses more nutrients and dissolved CO_2 in the surface waters and produce larger biomass of organic matter. When this additional material reaches the bottom, the organic matter and associated nutrients are recycled, increasing $p\text{CO}_2$ and decreasing the oxygenation of bottom waters (Fig. 17k, l). Some authors have recently discussed the increase in bottom water acidification enhanced by coastal eutrophication, especially in stratified ecosystems (CAI et al., 2011; SUNDA; CAI, 2012). It has been shown that water column stratification and bottom water stagnation enhance the isolation of O_2 and CO_2 in deeper waters and, consequently, their exchange between bottom and surface waters (CHEN; GONG; SHIAH, 2007). Koné et al. (2009) reported a consistent CO_2 vertical distribution in the Aby and Tendo lagoons, in Ivory Coast, where a warmer, fresher, Chl *a*-rich surface layer was depleted in CO_2 and nutrients, whereas a more saline and anoxic bottom layer was enriched in CO_2 and nutrients. Gypens et al. (2009) developed and validated a process-based model in the Scheldt estuary plume, which revealed that eutrophication could make the system shift from a net source of atmospheric CO_2 to a net sink if anthropogenic nutrient loads increased, thereby stimulating the carbon fixation by autotrophs. Chou et al. (2013) also suggested that a human-

induced increase in nutrient loading may have stimulated primary production and thus enhanced the CO₂ uptake capacity on the inner shelf off the Changjiang Estuary. Our results reveal that the impact of eutrophication on estuarine systems in terms of CO₂ exchange strongly depends on their typology. Drowned-valley, river-dominated, “funnel-type” estuaries, which are generally light-limited and heterotrophic, respond in a completely way to estuarine plumes, marine-dominated lagoons or embayments like Guanabara Bay, where optimal conditions for autotrophic primary production occur over large surface areas. These estuarine types are different in their hydrological and geomorphological configuration, availability of light, diversity of primary producer and heterotrophic assemblages, and their response to increasing nutrient loading (SMITH; SWANEY; TALAUE-MCMANUS, 2010; CLOERN; FOSTER; KLECKNER, 2014). Depending on the hydrodynamics, the additional organic carbon produced by enhanced eutrophication can be buried, mineralized, and/or exported. In quiescent embayments like Guanabara Bay, long-term burial can be significant (CARREIRA et al., 2002), resulting in a net uptake and storage of atmospheric carbon within the ecosystem.

4.4.4 Air–water CO₂ fluxes in Guanabara Bay

The spatial and temporal CO₂ fluxes were integrated for the bay, taking into account the diurnal and seasonal variations in $p\text{CO}_2$, wind speed, and gas exchange coefficients. Efforts were made to sample all the sectors of the bay with different PAR intensities (higher, medium and low intensity, for each sampling day, and especially in the more eutrophic waters). Characteristic daytime and night-time $p\text{CO}_2$ values were deduced from the five back-and-forth observations in S4 and S5, and from the comparison of early morning (before 09:30) $p\text{CO}_2$ data with late afternoon data in S1, S3 and S4. Compared to seasonal changes, diurnal changes were significant, surface $p\text{CO}_2$ sometimes shifted from sink behaviour in the evening to source behaviour at the end of the night, or sometimes remained undersaturated throughout the entire night (Fig. 20). Except for S2, the more polluted sector, and the only one acting as a CO₂ source, our data could be used to integrate diurnal variability in $p\text{CO}_2$ throughout the sampling period (Fig. 20). For S2, the only region that was not sampled during the night, the values of the diurnal differences obtained in S1 and S3 were applied, which seems reasonable owing to their similar Chl *a* concentrations.

From comparison of the three k_{600} used for the calculated fluxes, the k_{600} of Abril et al. (2009) can be considered the higher flux estimate, based on chamber measurements in nine estuarine systems, whereas the k_{600} of Wanninkhof (1992) provides a more conservative

value. The model of Raymond and Cole (2001), based on non-intrusive “tracers-only” data, provided intermediate fluxes compared to the other two models. k_{600} values varied from 0.8 to 12.3 cm h^{-1} , which corresponds to wind speed velocities between 1.8 and 3.9 ms^{-1} . Current velocity (a few dozen centimeters per second) contributed to a minor fraction of k_{600} in the Abril et al. (2009) equation. On an annual basis, Guanabara Bay was a net sink of atmospheric CO_2 (year integrated flux of -9.6, -12.0 and -18.1 $\text{mol C m}^2 \text{yr}^{-1}$ for kW02, kRC01 and kA09, respectively) but with strong differences at temporal and spatial scales. On a daily basis, summer CO_2 uptake was maximal in S3, S4 and S5, with daily fluxes of -190, -110 and -170 $\text{mmol C m}^2 \text{d}^{-1}$, respectively, whereas in the winter fluxes decreased to -14, -30 and +12 $\text{mmol C m}^2 \text{d}^{-1}$, respectively (note that S5 changed from a large sink in summer to a slight source in winter). S1 was a moderate source in winter (+60 $\text{mmol C m}^2 \text{d}^{-1}$) and a moderate sink in summer (-90 $\text{mmol C m}^2 \text{d}^{-1}$), as well as on an annual basis (-4.45 $\text{mol C m}^2 \text{d}^{-1}$). In the highly polluted S2, where a large part of the domestic organic matter is apparently respired, a strong annual outgassing occurred (+213 $\text{mmol C m}^2 \text{d}^{-1}$). However, this region occupies only about 10% of the surface-sampled area of the bay. It is interesting to note that the winds were stronger during the midday/ afternoon periods than during the night/early morning periods. This conforms to the classical daily wind cycle at coastal regions guided by the thermal difference between the land and the water surface (AMARANTE; SILVA; BRASIL, 2002), which apparently favours the CO_2 sink. Higher wind speed during daytime and in summer also favoured the CO_2 uptake.

The sink of CO_2 at air–sea interface showed values very close to the burial rates of organic carbon in the sediments. Table 6 presents one summary of the documented carbon fluxes in the Guanabara Bay. Carreira et al. (2002) found a 10-fold increase in the flux of organic carbon to the sediments in the last 50 years (maximum of 114 $\text{mmol C m}^{-2} \text{d}^{-1}$. in S5). Our annual budget of carbon uptake at the air–water interface was 105 $\text{mmol C m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for this same region, showing that Guanabara Bay is, in fact, a strong CO_2 sink and has an autotrophic metabolism. The autotrophic nature of Guanabara Bay is also confirmed by the relationship between autotrophic and heterotrophic communities (GUENTHER; VALENTIN, 2008; GUENTHER et al., 2008).

Table 6. Summary of the documented carbon fluxes in the Guanabara Bay.

<i>Inputs</i>	<i>mmol C m⁻² d⁻¹</i>	<i>Comment</i>
CO ₂ air-water flux	26 – 49*	All bay average; This study
CO ₂ air-water flux	33 – 102*	Sectors 3, 4 and 5; This study
Organic carbon load from sewage	43	All bay average; FEEMA (1998), majority of organic carbon seems to be mineralized in sewage network
River DIC, DOC and TOC inputs	Undocumented	
<i>Internal Processes</i>	<i>mmol C m⁻² d⁻¹</i>	<i>Comment</i>
NCP	51 – 225 (143)**	Sectors 4 and 5; This study
NPP	60 – 300 (170)**	Sectors 2, 3 and 5; Rebello et al., (1988)
Total Respiration	Undocumented	
<i>Outputs</i>	<i>mmol C m⁻² d⁻¹</i>	<i>Comment</i>
Organic carbon burial	27 – 114	Sectors 3, 4 and 5; Carreira et al., (2002); Monteiro et al., (2011)
DIC and TOC export to the coastal area	Undocumented	

*Annual average according to the k600 model parameterizations of Wanninkhof (1992) and Abril et al., (2009). The lower value refers to the model of Wanninkhof (1992), whereas the higher value refers to the model of Abril et al. (2009).

** Range and annual average in parenthesis.

Rebello et al. (1988) estimated phytoplankton primary production rates from monthly measurements over an annual cycle to vary between 60 and 300 mmolCm² d⁻¹, with highest rates in the lateral and upper regions of the bay. The bacterial production used only a small fraction of the dissolved organic carbon pool, which had a turnover between 23 and 71 days in waters of the bay (GUENTHER et al., 2008). Average net primary production (NPP) was 170 mmol C m² d⁻¹. Compared with our results, the NPP values are very close to those found for the carbon uptake at air–water interface for summer conditions in S3, S4 and S5, being 200, 149 and 189 mmol C m⁻² d⁻¹, respectively. After normalization to the total surface area of Guanabara Bay, the total average organic load from sewage and rivers is about 43 mmol Org C m⁻² d⁻¹ (FEEMA, 1998), compared to the annual CO₂ uptake at the air–water interface of 49 mmol C m⁻² d⁻¹. However, the *p*CO₂ spatial distribution supports the idea that most of the sewage-derived organic carbon is respired at the vicinity of the urban area, and little contributes to the carbon budget in the rest of the bay, except for S2. In addition, molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter of Guanabara Bay revealed the predominance of autochthonous organic matter (KALAS et al., 2009). What also leads us to the conclusion that Guanabara Bay behaves as a net autotrophic system are the high positive values of NCP in S4 and S5. The annual average NCP was 143 mmol m⁻² d⁻¹, which is the

highest value compared to the compiled data set of Borges and Abril (2011), which included 79 estuaries, of which 66 are net heterotrophic, 12 net autotrophic, and 1 balanced. The summertime period showed the highest values of NCP and coincides with the strongest sink of CO₂ at the air–water interface. Guanabara Bay showed NCP values near that found in the tropical eutrophic Bojorquez Lagoon (Mexico) at the annual scale (REYES; MERINO, 1991) and in the subtropical coastal waters of Hong Kong during summertime (YUAN et al., 2011), both systems being highly impacted by sewage discharge.

4.5 CONCLUSIONS

In Guanabara Bay, annual uptake of atmospheric CO₂ associated with a net burial of organic matter in sediments was due to the synergic and cumulative effects of three factors: (i) an estuarine typology of marine-dominated embayment with fairly long residence times of saline waters together with nutrient inputs in its upper sectors permitting phytoplanktonic developments, (ii) the tropical climatic conditions that increase light availability and favour the stratification of the water column, and (iii) a long-term discharge of untreated domestic waters that have enriched the bay in nutrients and led to eutrophication. Eutrophication has also modified the phytoplanktonic assemblages toward smaller, more productive and short-lived groups (VILLAC; TENENBAUM, 2010), including some nitrogen-fixing species (cyanobacteria). A net autotrophic metabolism of Guanabara Bay is attested by the annual CO₂ uptake at the air–water interface, the positive and high NCP values, the low bacterial production relative to the primary production (GUENTHER et al., 2008), and the large burial of autochthonous organic carbon to the sediments (CARREIRA et al., 2002). It is the first estuarine system where the synergy of these three factors has been clearly identified as the predominant driver of CO₂ dynamics and carbon balance. Some other cases of net CO₂ uptake have been reported in some relatively polluted tropical coastal lagoons in Ivory Coast (KONÉ et al., 2009), in three temperate and marine-dominated Australian estuaries (MAHER; EYRE, 2012), in temperate and tropical estuarine plumes either preserved (KÖRTZINGER, 2003) or human-impacted (BOZEC et al., 2012; CAI, 2003; ZHAI; DAI, 2009), and in some pristine Arctic and subarctic fjords (RUIZ-HALPERN et al., 2010; RYSGAARD et al., 2012). In contrast, inner and low-salinity regions of most river-dominated, drowned-valley, “funnel-type” estuaries, which are generally well-mixed and relatively turbid environments, have been documented as heterotrophic and CO₂ emitters under tropical (ARAUJO; NORIEGA; LEFÈVRE, 2014), temperate (FRANKIGNOULLE et al., 1998) and boreal

(SILVENNOINEN et al., 2008) climates, regardless of the anthropogenic pressure (ABRIL et al., 2003, 2004; ZHAI; DAI; GUO, 2007; BORGES; ABRIL, 2011; CAI, 2011; SARMA et al., 2012;).

Our findings of a net annual CO₂ sink in Guanabara Bay indicate that more field data are needed, in particular in the highly productive tropical coastal ocean, in order to adequately integrate estuarine CO₂ fluxes at the global scale. In Brazil, most previous studies have concerned river dominated estuaries, especially along the northern and northeastern coast, which all behave as CO₂ sources (SOUZA et al., 2008; ARAUJO; NORIEGA; LEFÈVRE, 2014; NORIEGA; ARAUJO, 2014). In contrast to Guanabara Bay, highest CO₂ fluxes correspond to denser population in the watersheds of these net heterotrophic systems (NORIEGA et al., 2014). In fact, the Brazilian coast presents several estuarine types (river estuarine deltas, estuaries, lagoons and large embayments) which have very different metabolisms (BERNARDES et al., 2012) but where CO₂ fluxes have as yet to be established. Large *p*CO₂ temporal variations can be expected, for instance, in a phytoplankton dominated coastal lagoon in Brazil that exhibited an annually balanced metabolism but with seasonal shifts between autotrophic and heterotrophic conditions (CARMOUZE; KNOPPERS; VASCONCELOS, 1991; KNOPPERS; CARMOUZE; MOREIRA-TURCQ, 1999; KNOPPERS; EKAU; FIGUEIREDO, 1999). Lagoons dominated by macroalgae or microphytobenthos exhibited different metabolic trends, but still with a significant potential for a net uptake of atmospheric CO₂ (KNOPPERS, 1994). Undersampling coastal embayments and lagoons with clear and stratified waters, compared to turbid and well-mixed, river dominated estuaries, would potentially lead to an overestimation of the regional estuarine CO₂ budget. In addition, diurnal variations might impact the net CO₂ budget more significantly in autotrophic systems than in heterotrophic systems and need to be assessed in the field. Continuous *p*CO₂ measurements on autonomous buoys (e.g. FRANKIGNOULLE et al., 2003; BOZEC et al., 2011) are very promising tools for reaching sufficient temporal resolution. We also showed that *p*CO₂ dynamics were strongly correlated with meteorological conditions. Taking into account the fact that the last projections of Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) include unequivocal predictions of the climate system warming for the next years (STOCKER et al., 2013), the increase in water temperature can reinforce the net sink of Guanabara Bay.

5 SPATIO-TEMPORAL VARIABILITY OF METHANE (CH₄) CONCENTRATIONS AND DIFFUSIVE FLUXES FROM A TROPICAL COASTAL EMBAYMENT SURROUNDED BY A LARGE URBAN AREA (GUANABARA BAY, RIO DE JANEIRO, BRAZIL)ⁱⁱⁱ

ABSTRACT

The increasing concentrations of methane (CH₄) in the atmosphere stress the importance of monitoring and quantifying the fluxes from coastal environments. In nine sampling campaigns between 2013 and 2014, we measured the spatial CH₄ concentrations, identified major sources and calculated the fluxes at the air-water interface in an eutrophic tropical embayment, Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. The bay presented high spatial variability of CH₄ concentrations, without a significant trend with salinity, but observed the influence of the urban areas at watershed. Although the more polluted region of the bay accounts for about 10% of the sampled surface area, it contributed to one half of the bay's total CH₄ emissions. In most cases, high CH₄ concentrations seemed be sustained by allochthonous sources such as the sewage network and polluted rivers, especially under high accumulated precipitation conditions. In the most stratified region, at the inner and centre of the Bay, CH₄ concentrations were not significantly higher in bottom hypoxic waters than in surface waters, suggesting that CH₄ diffusion from these sediments was modest, due to the prevalence of sulphate reduction over methanogenesis. Our calculated annual air-sea fluxes (565 – 980 μmol m⁻² d⁻¹) are well above those of most estuaries worldwide, showing that urban pollution can be an important source of CH₄ to the coastal waters and even more significant than the presence of organic-rich environments, like salt marshes and mangroves. Comparing the greenhouse gas emissions in terms of CO₂-equivalent, CH₄ emissions reduced the net CO₂ sink in Guanabara Bay by 16%.

ⁱⁱⁱ COTOVICZ JUNIOR, L. C.; KNOPPERS, B. A.; BRANDINI, N.; POIRIER, D.; COSTA SANTOS, S.; ABRIL, G. Spatio-temporal variability of methane (CH₄) concentrations and diffusive fluxes from a tropical coastal embayment surrounded by a large urban area (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Limnology and Oceanography**. Aceito para publicação em 2016 e formatado segundo normas do periódico.

5.1 INTRODUCTION

Since the beginning of the industrial era, emissions of greenhouse gases due to human activities have led to a marked increase in their atmospheric concentrations (IPCC, 2013). Methane (CH₄) is an important and effective greenhouse gas with a molecule-for-molecule basis about 28 times more efficient in trapping radiation than carbon dioxide (CO₂) as established for a 100 year period (IPCC, 2013). The concentration of CH₄ in the atmosphere has increased by a factor of 2.5 since pre-industrial times, from 0.7 μatm in 1750 to 1.8 μatm in 2011 (present emissions are 553 Tg yr⁻¹), and exceeded the pre-industrial levels by about 150%, with some projections indicating a further doubling by 2100 (IPCC, 2013).

Despite the small surface area compared to the open ocean, the coastal ocean contributes to about 75% of global oceanic methane emissions (BANGE, 2006; REEBURGH, 2007). This reflects larger inputs and sedimentation rates of reactive organic matter arising from continental sources (BOUSQUET et al., 2006; EPA, 2010). The spatial distribution of CH₄ concentrations in some estuaries appears to be partly controlled by inputs from high-CH₄ concentrations in river waters, which mix with low-CH₄ concentrations in seawaters, converging to the general spatial profile of high-CH₄ waters in the upper sections and low salinity regions of estuaries (DE ANGELIS; LILLEY, 1987; UPSTILL-GODARD et al., 2000; MIDDELBURG et al., 2002). Up to 90% of the riverine CH₄ input to estuaries is lost to the atmosphere during its transport, with only a small fraction being oxidized in the water column (UPSTILL-GODDARD et al., 2000; ABRIL; IVERSEN, 2002). In coastal areas, the ecosystem and habitat heterogeneity ensures several transport pathways of CH₄ to the atmosphere, including water-air (and soil-water) diffusion, ebullition through the water column, ebullition at low tide in intertidal areas, transport through plants in tidal wetlands, and tidal pumping, i.e. transport of dissolved CH₄ from the intertidal areas to the channels with ebb tide (DE ANGELIS; SCRANTON 1993; SANSONE et al., 1999; ABRIL; IVERSEN, 2002; MIDDELBURG et al., 2002, BORGES; ABRIL, 2011). In estuaries, the balance between methanogenesis and methanotrophy is driven by microbial and physical processes that are highly variable depending on the inputs of reactive organic matter to the sediments, availability of electron acceptors, hydrodynamics, hydrostatic pressure, salinity and temperature (MARTENS et al., 1998; BORGES; ABRIL, 2011). In general, methane production is greater in freshwater areas because the high sulphate availability in marine waters inhibits methane production, which starts to occur deeper in the sediments, when sulphate becomes depleted (MARTENS; BERNER, 1974). High methanogenesis in marine

sediments was documented in estuaries that present extremely high sedimentation rates of reactive organic matter that can lead to a rapid sulphate depletion in the top layers of the sediments (MARTENS et al., 1998). The competition between sulphate reduction and methanogenesis processes can also explain the general seaward decrease in CH₄ concentrations and fluxes (BORGES; ABRIL, 2011).

The high spatial and temporal heterogeneity in the methanogenesis, methanotrophy and transport patterns make it difficult to estimate precise estuarine global emissions of CH₄ (BANGE, 2006; BORGES; ABRIL, 2011). A previous analysis of CH₄ emission patterns in boreal, temperate and tropical estuarine systems, revealed a high spatial variability depending on their typology, and their respective organic carbon sedimentation rates and salinities (BORGES; ABRIL, 2011). The uncertainties in the fluxes at the coastal zone are attributed to sparse data collection, poor habitat/typology coverage, lack of tropical and southern latitude sampling, and the absence of seasonal, annual or interannual temporal studies. Most of the studies were conducted in river-dominated and temperate estuaries and little is known about the CH₄ emissions in marine-dominated systems such as lagoons and coastal bays. Concerning diffusion only, the CH₄ water-air flux varies from $0.04 \pm 0.17 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for coastal plumes and open waters to $1.85 \pm 0.99 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for fjords and coastal lagoons, with intermediate values for low salinity regions, marsh and mangrove creeks (BORGES; ABRIL, 2011). The very high standard deviations of these values represent large uncertainties in the estimated fluxes.

Another point recently discussed is the perturbation of the coastal CH₄ balance driven by organic pollution and eutrophication (BANGE, 2006; NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008; ALLEN et al., 2010; CASTRO-MORALES et al., 2014; BURGOS et al., 2015). Indeed, extremely high emissions of CH₄ were found in some highly polluted systems especially closer to the discharge of wastewater and at localities under strong anthropogenic influence (NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008; BURGOS et al., 2015). The dissolved CH₄ concentrations and emissions can span several orders of magnitude both spatially and temporally in estuaries subject to effluent contamination and eutrophication (NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008). Also, studies comparing pristine and perturbed systems showed lower CH₄ waters in pristine environments (KRISTENSEN et al., 2008; ALLEN et al., 2010). An increase in CH₄ emissions may be expected for developing countries (most located in tropical regions) taking account the current low coverage of wastewater treatment plans in these countries and the fast rates of population growth, particularly in coastal regions. Thus,

the monitoring and quantification of the CH₄ concentrations and fluxes in polluted and eutrophic estuarine systems can become a significant issue in the coastal carbon cycle.

The aims of this study are to document spatial and temporal variabilities in CH₄ concentrations and to calculate diffusive CH₄ fluxes in a highly polluted and eutrophic tropical marine embayment, Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. The objectives include identifying the regions of CH₄ emissions in the bay, discuss the origin of CH₄ concentrations and quantify the diffusive fluxes at the air-water interface at the local scale of the sampled area. We describe how anthropogenic activities affect the CH₄ emissions in densely populated coastal areas and more precisely in tropical marine-dominated estuaries for which there is still paucity of information. Further, we compare the CH₄ concentrations in Guanabara Bay with those from other estuarine types in different climatic regions.

5.2 MATERIAL AND METHODS

5.2.1 Study Site

Guanabara Bay (22°41 – 22°58 S and 43°02 – 43°18 W) is located at the SE-Brazil coast, and is surrounded by the metropolitan area of Rio de Janeiro city, the second most populous region of Brazil (Figure 23). The bay has a surface area of 384 km², a mean depth of about 5.7 m, and a water volume of 1870 x 10⁶ m³. It is characterized by a microtidal regime (tidal amplitude of 0.7 m on average and 1.3 m at spring tides), and is a partially mixed estuary (KJERFVE et al., 1997) that can become stratified in summertime due to concomitant effects of sunlight and freshwater discharge (BÉRGAMO 2010; COTOVICZ JR. et al., 2015). Salinity varies between 25 and 34, with exceptions of the outlet of small rivers where the salinity is lower. The residence time for renewal of 50% of the total water volume is 11.4 days (KJERFVE et al., 1997). At the bay's mouth, maximum water velocities vary between 0.8 – 1.5 m s⁻¹, whereas at the most confined upper northern regions the maximum current velocities are 0.3 m s⁻¹, and residence times of the water are longer (KJERFVE et al., 1997). Guanabara Bay is located in the intertropical zone where climate is characterized by warm and wet summer conditions between October to March, and a cooler and drier winter between April to September (BIDONE; LACERDA, 2004). The yearly average freshwater water discharge into the Bay is 100 ± 59 m³ s⁻¹ (40 m³ s⁻¹ in winter and 190 m³ s⁻¹ in summer). This low freshwater input compared to the bay's water volume contributes to the predominance of polyhaline to euhaline waters.

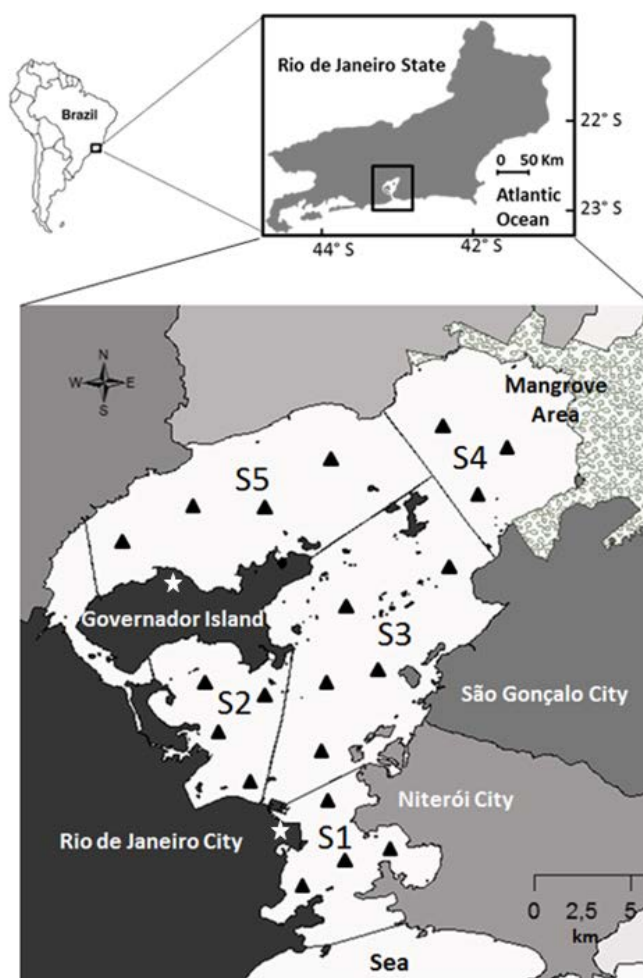


Figure 23. Location of the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. The Bay was divided into five sectors in order to analyse spatial heterogeneity. The black triangles represent the sampling stations. The two white stars represent the locations of the airports with the meteorological stations. The different colour tonalities represents the demographic occupation around the bay, with the most dark colour representing the most densely populated areas.

The bay is one of the most polluted and eutrophic coastal systems worldwide. Approximately 7 million inhabitants discharge $25 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ of untreated domestic effluents directly into the bay (KJERFVE et al., 1997; BIDONE; LACERDA, 2004). Some small channels are directly connected to point source sewage discharge and contribute to the formation of permanent anoxic zones at the western margin of the Bay. Temporary hypoxic conditions also occur in the bottom waters of some internal regions especially when water column stratification is enhanced (PARANHOS et al., 1998, RIBEIRO; KJERFVE, 2002; COTOVICZ JR. et al., 2015). The eutrophication process started since the 1950s (BORGES et al., 2009), when the human settlement increased drastically. Fluxes of phosphorous are

currently 9-times higher than those estimated since the late 1800s (BORGES et al., 2009), and sedimentation rates have increased up to 14-times over the last 50 years (GODOY et al., 2012), in parallel with a 10-fold increase in the flux of organic matter to the sediments (CARREIRA et al., 2002). Actually, the intense eutrophication process of the bay contributes to the predominance of a strong sink of atmospheric CO₂, whereas strong CO₂ outgassing is restricted to the most polluted channel at the vicinity of the urban area (COTOVICZ JR. et al., 2015). The geomorphological configuration and physicochemical water characteristics of the bay, despite of the irregular human settlement along the watershed, only generates a moderate spatial heterogeneity of the waters properties, particularly along its main and deeper water channel.

We compartmentalized the bay into 5 domains (sectors 1, 2, 3, 4 and 5) as described by Cotovicz Jr. et al. (2015) for the treatment, computations and interpretation of the data (Figure 23). Briefly, sector one (S1) corresponds to the lower portion at the mouth of the bay with a narrow and deep tidal channel, where the maximum water exchange with the coastal waters occurs. Sector two (S2), located at the western part of the bay and delimited to the north by the Governador Island, is one of the most contaminated areas of Guanabara Bay which receives sewage from Rio de Janeiro City. Sector three (S3) is a transitional region that corresponds to the deeper channel and connects the mouth of the bay (S1) with the upper more enclosed region which embeds sectors 4 and 5. Sector four (S4), located at the northeastern part of the bay, is shallow, moderately impacted and bordered by a 90 km² of mangrove forest. Sector five (S5) is the most confined area of the bay, located behind the Governador Island. It is shallow, presents the longest water turnover times and receives significant amounts of sewage waters. The small western channel connecting S2 and S5 was not included in this research due to its difficult access and extreme degree of contamination, but only covers less than 5% of the entire bay.

5.2.2 Sampling Strategy

Nine sampling campaigns were conducted from April 2013 to April 2014. For each survey, discrete sampling for methane, chlorophyll-a (Chl *a*), dissolved inorganic nutrients (nitrate, nitrite, ammonium and phosphate) and dissolved oxygen (DO) was conducted at 16 to 19 stations distributed across the bay, except in December 2013, when only 8 stations could be sampled in sectors 3, 4 and 5 due to logistical problems (Figure 23). The number of stations for each sector was chosen in accordance to the surface area (size) of each sector, their oceanographic characteristics, as well as, the degree of anthropogenic influence derived

from the literature. The depths of the sampling stations ranged between 2 to 30 m, in all averaging a depth of 5.5 m. The number of stations for each sector varied between 3 and 5. Surface water samples were collected at ~30 cm depth with a Niskin bottle model Alfakit 3 L, and henceforth conditioned (i.e. fixed and/or kept on ice in the dark) for further chemical analysis in the laboratory. Vertical profiles of temperature, salinity and DO were performed at all discrete stations with a calibrated multiparameter probe model YSI 6600 V2. The comparison between surface and bottom waters in terms of CH₄ concentrations and other parameters was only performed at some stations, during the summer period, and during conditions of maximum stratification in sectors 3, 4 and 5. The total number of concomitant surface and bottom water samples were 17, 11 and 20, in sectors 3, 4 and 5, respectively, all covering the period from October-2013 to February-2014.

5.2.3 Analytical Procedures

Samples for dissolved methane were collected in 60 ml pre-weighted serum glass bottles, completely filled with water from a homemade sampler that limits gas exchange and prevents bubble formation (ABRIL et al., 2007). The bottles were sealed and preserved with saturated mercuric chloride to inhibit microbial activity. In the laboratory, a headspace was created by injecting 10 ml of N₂ into the bottles. The samples were vigorously shaken to obtain complete equilibration between air and water phases. After a period of 10-12 hours, CH₄ concentrations were determined by gas chromatography (GC) with flame ionization detection (FID) (ABRIL et al., 2007). In situ methane concentrations were calculated using the respective volumes of water and headspace in the vial and the solubility coefficient of methane of Yamamoto et al. (1976) as a function of temperature and salinity. Reproducibility of the CH₄ analysis was generally better than 5%. Whatman GF/F filters were used for the Chl *a* analyses and the filtrate for the nutrient analyses. Dissolved inorganic nitrogen (ammonium, nitrite, and nitrate) and phosphate were quantified as in Grasshoff et al. (1999) and Chl *a* as in Strickland and Parsons (1972). All water samples were kept in the dark and on ice during transport to the respective laboratories and nutrient samples and Chl *a* filters kept at -18 °C in a freezer prior to analyses. Wind velocity (U₁₀), accumulated precipitation over 7 days (the precipitation rate reaching the ground over the period of 7 days) and atmospheric temperature were recorded at the two airports of Rio de Janeiro city, Santos Dumont and Galeão, located in the outer and inner regions of the Bay, respectively, and were kindly provided by the Brazilian Institute of Aerial Space Control (ICEA, Fig. 1).

5.2.4 Calculations

Diffusive fluxes of CH₄ at the air-water interface were computed with the following equation:

$$F(CH_4) = k_{g,T} * \Delta CH_4 \quad (19)$$

with $F(CH_4)$, the diffusive flux of CH₄, $k_{g,T}$ the gas transfer velocity of a given gas (g) at a given temperature (T) and $\Delta CH_4 = (CH_{4w} - CH_{4eq})$ the CH₄ concentration gradient between the water (CH_{4w}) and the water at equilibrium with the overlying atmosphere (CH_{4eq}). The considered atmospheric partial pressure of CH₄ was 1.8 μ atm, which corresponds to CH₄ concentrations (CH_{4eq}) in the range of 2.3-2.4 nmol.L⁻¹ due to variations in water temperature and salinity and air temperature.

The gas transfer velocity $k_{g,T}$ was computed with the following equation (JÄHNE et al., 1987):

$$k_{g,T} = k_{600} * (600 / Sc_{g,T})^n \quad (20)$$

where k_{600} is the gas transfer velocity normalized to a Schmidt number of 600 ($Sc = 600$, for CO₂ at 20 °C), $Sc_{g,T}$ is the Schmidt number of a given gas at a given temperature (WANNINKHOF, 1992) and n being equal to 2/3 for wind speed < 3.7 m s⁻¹ and equal to 0.5 for higher wind speed (JÄHNE et al., 1987; GUÉRIN et al., 2007).

In this study, we use two empirical equations in order to derive the k_{600} values: the parameterization as a function of wind speed by Raymond and Cole (2001; RC01) and the parameterization as a function of wind speed, estuarine surface area and water current velocity by Abril et al. (2009; A09).

The Raymond and Cole (2001) parameterization can be calculated by the follow equation:

$$k_{600} (RC01) = 1.91 \exp(0.35 U_{10}) \quad (21)$$

where k_{600} is the gas transfer velocity normalized to a Schmidt number of 600 expressed in cm h⁻¹, and U_{10} is the wind speed at 10 m height in m s⁻¹.

The Abril et al. (2009) parameterization can be calculated by the follow equation:

$$k_{600} (A09) = 1.80 \exp(-0.0165v + [1.23 + 1.00 \text{LOG}(S)] U_{10}) \quad (22)$$

where k_{600} is the gas transfer velocity normalized to a Schmidt number of 600 expressed in cm h⁻¹, v is the water current velocity in m s⁻¹, S is the surface area of the estuary expressed in km², and U_{10} is the wind speed at 10 m height in m s⁻¹. The k value of CH₄ for the in situ conditions is then calculated from eq. (22) using the Schmidt number of a given gas at a given temperature and salinity (Wanninkhof, 1992).

The RC01 and A09 parameterizations are specific for estuaries, although they have been established in macro-tidal and funnel-type estuaries, they provide, respectively, k_{600} values 12% and 70% higher than those predicted by the oceanic parameterization (WANNINKHOF, 1992) for a wind speed of 5 m s^{-1} . The coefficient of Raymond and Cole (2001) is based on tracer injections applied in nine rivers and estuaries and can be considered the more conservative estimative, whereas the coefficient of Abril et al. (2009) is based on chamber measurements in seven estuaries, and accounts for the current velocity effect in addition to wind and gives higher k values. Wind speed data was logged every hour and averaged at 12 hour intervals throughout the sampling days. The 12 hour averages were henceforth integrated over the entire sampling season. According to Cotovicz Jr. et al. (2015), average k_{600} values based on 15 min wind speed were not significantly different from k_{600} based on 12 h average wind speed, suggesting that short storms had a negligible impact on daily integrated gas transfer velocities. We used values of tidal-average current velocity per sector as described in Kjerfve et al. (1997). In Guanabara Bay, the impact of current velocity on the k_{600} calculated with the A09 equation was only about 2% at maximum current velocity close to the bay outlet, where current velocities were $0.6\text{-}0.8 \text{ m s}^{-1}$ on average (Kjerfve et al. 1997). The fluxes were calculated for each sector and for each sampling campaign, separating night-time (campaigns conducted before 09:30 AM) and daytime (campaigns conducted after 09:30 AM) periods in order to account for the diel wind patterns as described in Cotovicz Jr. et al. (2015), and after integrated over the entire sampled period. The CH_4 fluxes calculated with each equation were expressed in $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in each sector. In order to compare the air-water fluxes of CH_4 with those of CO_2 (COTOVICZ JR. et al., 2015) and N_2O (GUIMARÃES; DE MELLO, 2008) we used the concepts of global warming potential (GWP), by considering that one gram of CH_4 and N_2O have a GWP equivalent of 28 and 268 grams of CO_2 , respectively, on a 100 years basis (IPCC, 2013).

5.2.5 Statistical Analysis

Tests for the normal distribution of the data were carried out with the Shapiro-Wilk test. As the tests did not present normal distributions for the data set, we used the non-parametric Wilcoxon test to compare the average values between deep and surface waters composition, as well as for seasonal differences. The calculations of correlations between accumulated precipitation of 7 days (mm), wind velocity (cm s^{-1}), dissolved oxygen (DO; %), Chl a ($\mu\text{g L}^{-1}$), aquatic partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$; μatm), salinity, temperature ($^{\circ}\text{C}$) and CH_4 (nmol L^{-1}) were performed with the Spearman rank coefficient analysis. For the Principal

Component Analysis (PCA) calculation, we started with a correlation matrix presenting the dispersion of the original variables (data were normalized by z-scores with average data for each sampling campaign), that was utilized to extracting the eigenvalues and eigenvectors. Thereafter, the principal components were obtained by multiplying an eigenvector, by the original correlated variables. The $p\text{CO}_2$ and photosynthetically active radiation (PAR) values in the PCA were obtained from Cotovicz Jr. et al. (2015). All statistical analysis were based on $\alpha = 0.05$. We used the STATISTICA 7.0 program (STATISTICA software, StatSoft, Inc., Tulsa, OK) to perform all PCA steps and the GraphPad Prism 6 program (GraphPad Software, Inc., La Jolla, CA) to perform the other statistical tests.

5.3 RESULTS

The air temperature showed a seasonal trend and the precipitation regime abided to a unimodal seasonal pattern similar to the longer term historical record (with exceptions of December-2013 and January-2014 that were exceptionally warmer and drier). The average air temperature in summer was 26.3°C (October-2013 to March-2014) and in winter was 22.3°C (April-2013 to September-2013). More details about the climatological conditions for the sampled period are available in Cotovicz Jr. et al. (2015). Table 7 shows the results of the principal physico-chemical properties of the waters in Guanabara Bay, separated for the 5 sectors and for the winter and summer seasons. The variations of salinity and water temperature averaged by sectors varied along the bay between 27.0 – 32.2, and $23.8 - 26.8^\circ\text{C}$, respectively. In general, in the upper sectors of the bay (S4 and S5), the salinities were lower and temperatures were higher. The sector closest to the entrance of the bay (S1), showed the lowest temperatures and highest salinities, with small seasonal variations.

Table 7. Mean, standard deviation, minimum and maximum values of the main physico-chemical water properties of Guanabara Bay, for each sector and season. Where: temp. = temperature, sal. = salinity, DO = dissolved oxygen, Chl *a* = chlorophyll *a*, NO₃-N = nitrate, NO₂-N = nitrite, NH₄⁺- N = ammonium, PO₄- P = phosphate, *p*CO₂ = pressure partial of CO₂, CH₄ = methane, DL = detection limit

	Winter					Summer				
	Sector 1	Sector 2	Sector 3	Sector 4	Sector 5	Sector 1	Sector 2	Sector 3	Sector 4	Sector 5
Temp.	23.0 ± 0.9	24.7 ± 0.9	23.9 ± 1.1	25.4 ± 2.6	25.2 ± 1.6	24.4 ± 2.3	27.3 ± 2.7	27.1 ± 1.9	28.9 ± 1.2	28.3 ± 2.3
(°C)	24.4 - 22.0	23.1 - 26.5	22.6 - 26.8	22.5 - 31.3	23.2 - 28.8	21.6 - 28.9	23.3 - 32.2	24.3 - 30.9	26.5 - 31.0	24.3 - 33.6
Sal.	32.2 ± 2.2	30.7 ± 1.7	29.9 ± 3.2	26.9 ± 5.3	27.3 ± 4.7	32.5 ± 1.7	28.3 ± 3.6	29.4 ± 3.0	26.2 ± 3.1	27.2 ± 3.2
	26.3 - 34.0	26.8 - 33.0	21.5 - 32.8	15.6 - 31.7	18.1 - 32.7	28.8 - 34.6	20.0 - 33.5	22.3 - 33.5	19.9 - 30.8	19.6 - 32.1
DO	87 ± 9	72 ± 35	112 ± 25	153 ± 71	157 ± 69	115 ± 30	141 ± 90	158 ± 48	155 ± 48	166 ± 71
(%)	69 - 105	10 - 148	74 - 164	57 - 336	54 - 278	68 - 221	4 - 263	61 - 357	83 - 361	66 - 370
Chl <i>a</i>	11 ± 7	25 ± 43	27 ± 19	52 ± 44	78 ± 73	24 ± 31.61	122 ± 93	85 ± 69.41	76 ± 60	86 ± 61
(µg L ⁻¹)	2 - 37	3 - 200	74 - 164	4 - 162	6 - 324	2 - 126	4 - 279	1 - 537	17 - 288	8 - 822
NO₃-N	4.85 ± 3.58	5.85 ± 5.58	6.60 ± 6.12	3.12 ± 3.75	2.67 ± 2.32	1.31 ± 1.11	0.84 ± 0.75	1.32 ± 1.36	0.26 ± 0.19	0.89 ± 0.88
(µmol L ⁻¹)	0.34 - 12.54	< DL - 18.69	0.16 - 19.13	< DL - 14.74	0.04 - 9.20	0.13 - 3.66	0.02 - 2.56	0.18 - 5.31	0.07 - 0.78	0.04 - 3.66
NO₂-N	2.10 ± 2.22	3.52 ± 3.44	2.80 ± 3.24	2.26 ± 3.19	2.09 ± 2.25	0.73 ± 0.70	1.33 ± 1.10	0.77 ± 0.86	0.07 ± 0.04	1.11 ± 1.29
(µmol L ⁻¹)	0.12 - 7.30	0.10 - 10.67	0.12 - 10.79	0.03 - 9.37	0.03 - 7.08	0.06 - 2.28	0.13 - 4.36	0.00 - 2.53	0.03 - 0.13	0.05 - 3.82
NH₄⁺- N	10.20 ± 5.94	45.53 ± 22.68	14.32 ± 9.87	6.78 ± 3.28	35.58 ± 30.34	4.78 ± 5.40	34.84 ± 27.93	3.56 ± 4.95	1.76 ± 3.28	12.70 ± 14.60
(µmol L ⁻¹)	1.40 - 22.50	11.51 - 94.73	0.26 - 37.96	0.04 - 29.29	0.36 - 130.12	0.60 - 18.27	0.15 - 70.30	0.04 - 15.17	0.11 - 11.72	0.13 - 53.75
P-PO₄	1.33 ± 0.53	5.51 ± 2.43	1.31 ± 0.84	0.98 ± 0.66	2.67 ± 2.55	0.76 ± 0.57	4.97 ± 5.36	1.73 ± 1.28	1.32 ± 0.98	1.52 ± 1.10
(µmol L ⁻¹)	0.56 - 2.45	2.62 - 10.22	0.19 - 2.76	0.03 - 2.38	0.04 - 8.72	0.11 - 2.12	0.17 - 20.79	0.17 - 4.10	0.2 - 2.96	0.02 - 3.90
<i>p</i>CO₂*	542 ± 81	999 ± 578	404 ± 103	296 ± 252	352 ± 339	329 ± 115	564 ± 840	124 ± 77	160 ± 107	149 ± 93
(µatm)	400 - 662	417 - 2,500	184 - 559	53 - 1,140	80 - 1,390	130 - 507	67 - 3,000	47 - 364	53 - 437	24 - 411
CH₄	147 ± 116	1,634 ± 2,844	155 ± 86	182 ± 201	292 ± 223	193 ± 146	2,185 ± 3,717	177 ± 130	100 ± 39	307 ± 261
(nmol L ⁻¹)	19 - 568	73 - 10,350	59 - 358	57 - 963	67 - 725	62 - 559	110 - 11,803	40 - 456	45 - 180	42 - 882

* Data from Cotovicz Jr et al. (2015)

All sampling points of Guanabara Bay showed water methane concentrations higher than the atmospheric concentrations. The supersaturated conditions indicated that Guanabara Bay is a permanent source of CH₄. The sector-averaged methane concentrations exhibited marked spatial heterogeneity between the sectors (Table 7 and Figure 24). Figure 25 shows a map with the spatial distribution of methane and salinity for the entire data set. Highest CH₄ concentrations occurred in S2 in the western part of the bay and were not associated with lower salinities. Some high CH₄ concentrations (though lower than in S2) also occurred in the S4 and S5, being consistent with lower salinities. Figure 26 shows the relationship between CH₄ concentrations and salinity. Only S5 showed a significant and inverse correlation of CH₄ and salinity ($r = -0.40$; $p < 0.01$; Spearman correlation). For the whole bay, the averaged concentration of CH₄ was $430 \pm 1,355 \text{ nmol L}^{-1}$, and saturation levels were $25,929 \pm 77,032 \%$ (note the strong standard deviation due to both temporal and spatial variation inside the sector). The minimum and maximum concentrations of CH₄ were 18.8 and 11,803 nmol L⁻¹, and saturation states were 948 and 606,884%, respectively. The CH₄ concentrations were not prone to significant seasonal differences ($p > 0.05$, Wilcoxon Test), with average bay concentrations of $437 \pm 1,278$ and $426 \pm 1,448 \text{ nmol L}^{-1}$ in winter and summer, respectively. Sector 2 that is under a large and direct influence of sewage discharge, showed highest CH₄ values with an annual average of $1,858 \pm 3,181 \text{ nmol L}^{-1}$. S5, which is under influence of discharge of small-polluted rivers, attained an annual average of $298 \pm 236 \text{ nmol L}^{-1}$ and a maximum concentration of 882 nmol L⁻¹. The other three sectors presented similar methane concentrations, with annual average values of 169 ± 129 , 140 ± 82 and $149 \pm 160 \text{ nmol L}^{-1}$ for, S1, S3 and S4, respectively.

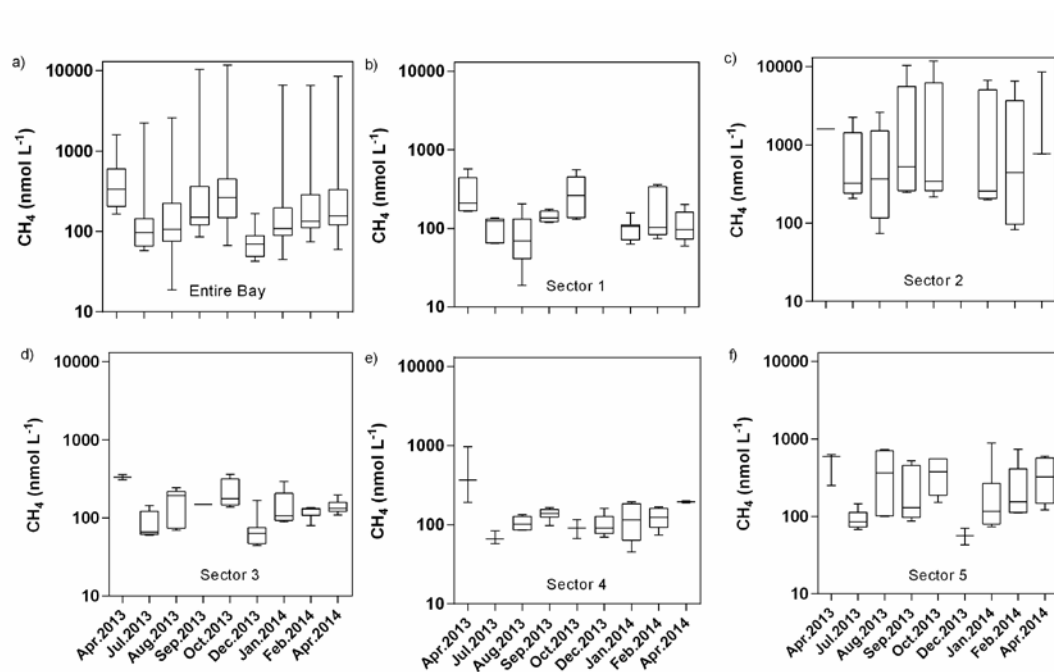


Figure 24. Box plots (maximum, percentile 75%, median, percentile 25% and minimum) of CH_4 concentrations for all sampling campaigns (a) and for each individual sector 1-5 (b, c, d, e and f). Note that graphs are in logarithm scales.

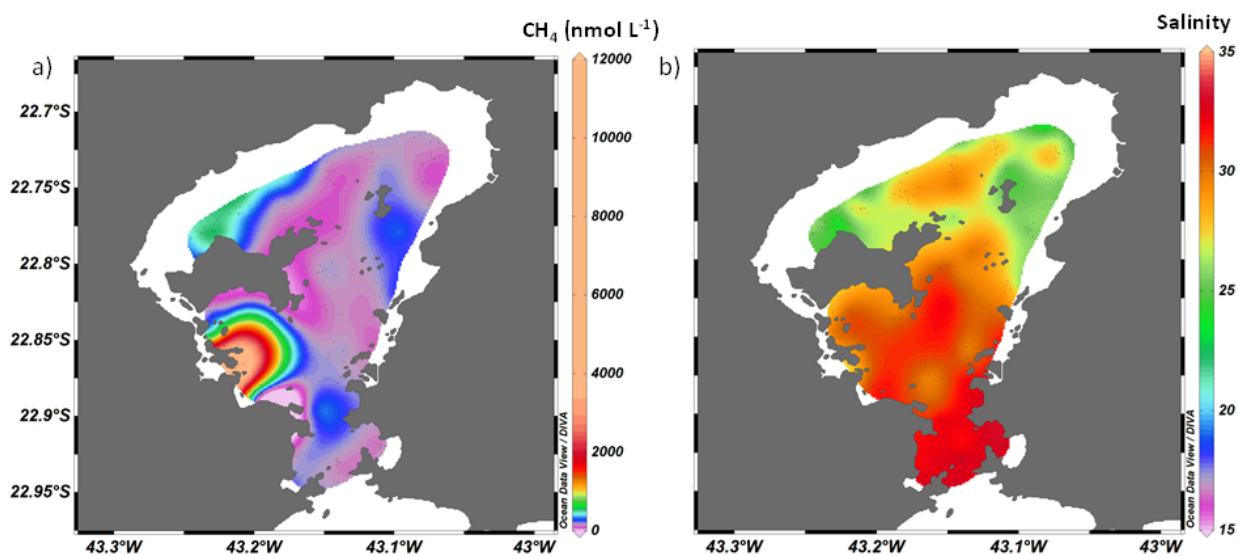


Figure 25. Composite maps showing the spatial distributions of the CH_4 concentrations (a) and salinity (b) in surface waters of the Guanabara Bay for all sampling periods.

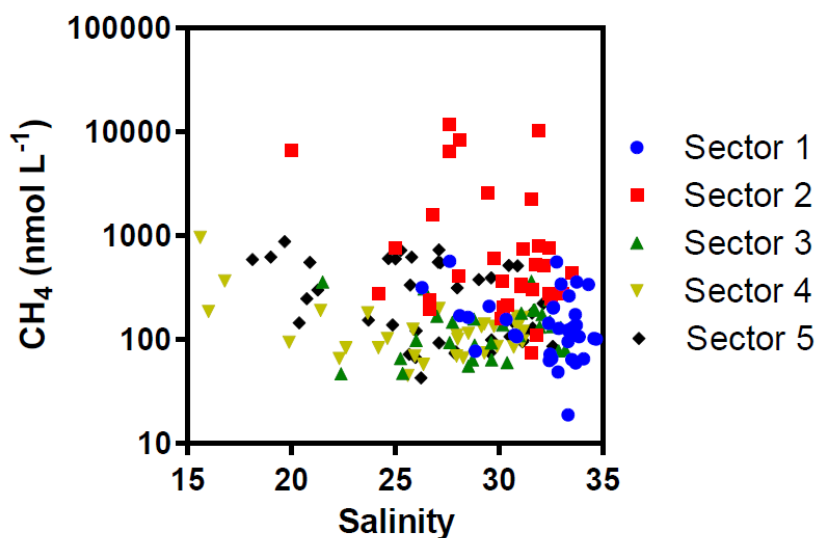


Figure 26. Relationship between CH₄ concentrations and salinity for each sector of Guanabara Bay.

We tested the influence of accumulated precipitation on CH₄ concentration distributions. The distinction between the dry and wet conditions was made using the accumulated precipitation during 7 days before each sampling campaign. If the accumulated precipitation of 7 days was < 15 mm the sampling campaign was considered in as a dry situation (July-2013, August-2013, September-2013 and December-2013), and if the accumulated precipitation of 7 days was > 15 mm the sampling campaign was considered to be representative of wet conditions (April-2013, October-2013, January-2014, February-2014 and April-2014). Considering the overall data set, the CH₄ concentrations showed high significant differences between dry and wet conditions ($p < 0.001$, Wilcoxon Test), with average concentrations of $324 \pm 1,125$ and $513 \pm 1,513$ nmol L⁻¹, respectively.

Table 8 presents the comparison between surface and bottom waters for CH₄, ammonium (NH₄⁺-N), temperature, salinity and DO concentrations, in S3, S4 and S5 during the summertime period. The differences between surface and bottom waters for CH₄ values were not significant ($p > 0.05$, Wilcoxon Test), with mean concentrations of 150 ± 132 and 134 ± 58 nmol L⁻¹, respectively. However, for temperature, salinity, DO and NH₄⁺-N concentrations, the differences between surface and bottom waters were highly significant ($p < 0.001$; Wilcoxon Test; Table 8). No vertical variation occurred in CH₄ concentrations, although water column stratification occurred particularly in these regions of the bay during summer. It must be kept in mind that bottom water samples were not collected at all stations

and campaigns, which explains why these average values for the period are different from those of the entire dataset.

Table 8. Comparison between surface and bottom waters for temperature, salinity, DO, NH₄ and CH₄ (average concentrations \pm standard deviation; n = 43).

	Temperature*** (°C)	Salinity***	DO*** (%)	Chl <i>a</i> ** ($\mu\text{g L}^{-1}$)	NH ₄ -N* ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	CH ₄ (nmol L^{-1})
Surface water	26.0 \pm 2.8	29.3 \pm 3.8	128 \pm 58	62 \pm 68	7.6 \pm 12.3	150 \pm 132
Bottom water	22.1 \pm 2.7	33.0 \pm 2.4	53 \pm 23	10 \pm 12	12.8 \pm 11.5	134 \pm 58

*Significant difference between surface and bottom waters (Wilcoxon teste; $p < 0.05$)

**Significant difference between surface and bottom waters (Wilcoxon test; $p < 0.001$)

***Significant difference between surface and bottom waters (Wilcoxon test; $p < 0.0001$)

Results of the principal component analysis (PCA) are shown in figure 27 and included the parameters of temperature, salinity, DO, Chl *a*, PAR, wind velocity, accumulated precipitation of 7 days, $p\text{CO}_2$ and CH₄. The factors 1 and 2 together explain for about 80 % of the data variance. Factor 1, that explains 52.4 % of the data variance, is dominated by CO₂ in one hand and by DO, Chl *a* and temperature on the other hand. Factor 2, that explains about 28.4% of the data variance, shows the influence of CH₄ and salinity, and also the accumulated precipitation of 7 days. The PCA and correlations matrix consistently reveal that the controlling processes over CH₄ and CO₂ are different and not linked. Table 9 summarizes the results of the Spearman correlations performed with the average concentrations, per campaign, with the same variables utilized for the PCA analysis. The results of the PCA and the Spearman correlation analysis were very consistent. Methane concentrations were shown to be positively correlated with the accumulated precipitation of 7 days, whereas the CO₂ concentrations were strongly and inversely correlated with DO, Chl *a*, PAR and wind velocity (Cotovicz Jr. et al. 2015).

Table 9. Spearman correlation matrix for accumulated precipitation of 7 days (Accum Prec 7; mm), wind velocity (Wind; cm s^{-1}), dissolved oxygen (DO; %sat), chlorophyll *a* (Chl *a*; $\mu\text{g L}^{-1}$), $p\text{CO}_2$ (μatm), salinity, temperature (Temp; $^{\circ}\text{C}$) and CH_4 (nmol L^{-1}) in the Guanabara Bay. The values were established with averages for each sampling campaign. The values of $p\text{CO}_2$ were included from the data published by Cotovicz Jr. et al. (2015).

	Accum Prec 7	Wind	DO	Chl <i>a</i>	$p\text{CO}_2$	Salinity	Temp	CH_4
Accum Prec 7		0.29	0.47	0.43	-0.46	-0.55	0.27	0.81*
Wind	0.29		0.88**	0.83**	-0.91**	-0.08	0.66	-0.13
DO	0.47	0.88**		0.76*	-0.93**	-0.36	0.76	-0.10
Chl <i>a</i>	0.43	0.83**	0.76*		-0.85**	-0.06	0.60	-0.01
$p\text{CO}_2$	-0.46	-0.91**	-0.93**	-0.85**		0.38	-0.86**	0.05
Salinity	-0.55	-0.08	-0.36	-0.06	0.38		-0.43	-0.08
Temp	0.27	0.66	0.76*	0.60	-0.86**	-0.43		0.01
CH_4	0.82*	-0.13	-0.10	-0.01	0.05	-0.08	0.01	

*Correlations significant at $p < 0.05$

**Correlations significant at $p < 0.01$

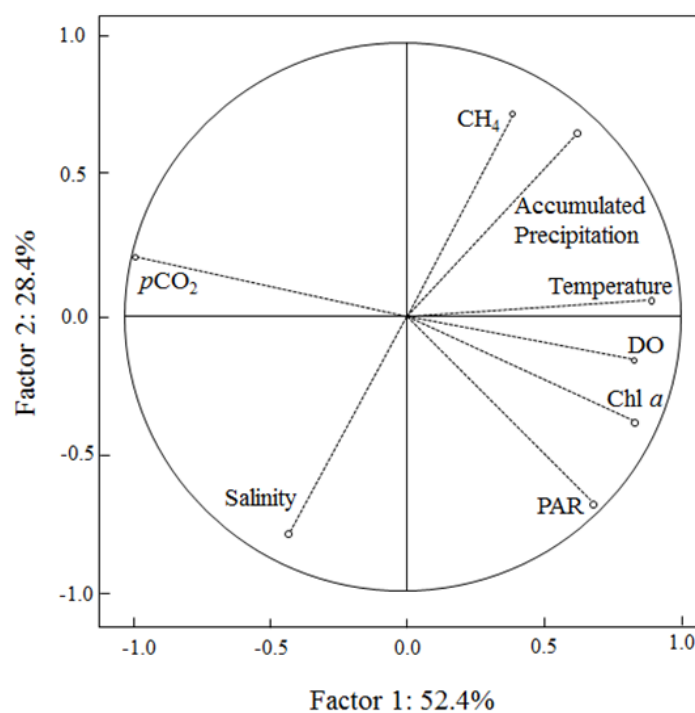


Figure 27. Bi-dimensional plot of factor 1 and factor 2 obtained by Principal Component Analysis (PCA) using averaged data for each sampling campaign for CH_4 , $p\text{CO}_2$, DO, Chl *a*, temperature, salinity, PAR, wind velocity and accumulated precipitation of 7 days. $p\text{CO}_2$ and PAR data are from Cotovicz Jr. et al. (2015).

Table 10 shows the annual calculated fluxes of CH₄ at the air-water interface for Guanabara Bay. Note that the fluxes were computed taking into account two different estuarine-specific gas exchange coefficients as described in the methodology section (Raymond and Cole, 2001; Abril et al., 2009). Sector 2 exhibited the highest CH₄ fluxes (2583 – 4798 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) responding approximately to half of the total bay emissions, despite of its smallest surface area as compared to the other sectors. Second highest CH₄ fluxes were observed in S5 (463 – 807 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Sector 3 showed higher fluxes than sectors S1 and S4, despite of the little differences between the calculated emissions of these sectors. For the entire bay, the calculated fluxes were 565 and 980 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for the gas transfer velocities of RC01 and A09, respectively. The total CH₄ emissions of Guanabara Bay were between 2.10 and 3.65 t C-CH₄ d⁻¹.

Table 10. Annual average concentrations of CH₄, current velocity, wind velocity (U_{10}), gas exchange velocity (k_{600}) and CH₄ fluxes calculated according to Raymond and Cole (2001) (RC01) and Abril et al (2009) (A09) for each sector (1-5) and integrated for entire superficial area. Note that for CH₄ concentrations we presented the average, standard deviation, minimum and maximum values.

	CH ₄ (nmol L ⁻¹)	Current Velocity (m s ⁻¹)*	U_{10} (m s ⁻¹)	k_{600} (cm h ⁻¹)		CH ₄ Flux ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)		CH ₄ Flux (t C CH ₄ d ⁻¹)	
				RC01	A09	RC01	A09	RC01	A09
				Sector 1 (47 Km ²)	169 ± 129 (18 – 568)	0.6	3.1	6.6	10.6
Sector 2 (32 Km ²)	1,858 ± 3,181 (73 – 11,803)	0.6	2.8	5.3	9.8	2583	4798	0.99	1.89
Sector 3 (96Km ²)	140 ± 82 (40 – 364)	0.6	3.2	6.6	10.7	296	444	0.34	0.51
Sector 4 (55 Km ²)	149 ± 160 (45 – 963)	0.3	2.7	5.4	8.8	242	394	0.16	0.26
Sector 5 (80 Km ²)	298 ± 236 (42 – 882)	0.3	2.7	5.2	8.8	463	807	0.44	0.77
Entire Bay (310 Km ²)	430 ± 1353 (18 – 11,803)					565	980	2.10	3.65

*According to Kjerfve et al. (1997)

5.4 DISCUSSION

5.4.1 Origin of dissolved CH₄ in Guanabara Bay

Methane concentrations in estuarine waters results from the balance between dissolved CH₄ advection with water masses (input and output) and CH₄ production, oxidation, and degassing (BORGES; ABRIL, 2011). With respect to production, the bacterial mineralization of sedimentary organic matter occurs following a sequence of reactions, which starts with aerobic decomposition and ends with methanogenesis, the latter taking place when all electron acceptors are depleted (MARTENS, BERNER, 1974). Consequently, CH₄ production in estuarine waters greatly depends on salinity and organic matter sedimentation rate (BORGES; ABEIL, 2011). Gas bubble formation in the sediment is favoured by high sedimentation rates and low salinity and sulphate availability. In estuaries, the transport of these bubbles through the water column is controlled by variations in hydrostatic pressure with the tide (methane transported in gas bubbles generally escapes oxidation) (MARTENS; KLUMP, 1980; MIDDELBURG et al., 1996; BORGES; ABRIL, 2011). Generally the fraction of these CH₄ bubbles that dissolves in the water column is minor in shallow systems like estuaries (McGINNIS et al., 2006) and the presence of gas bubbles in the sediment is not necessarily related to high dissolved CH₄ concentrations in surface waters. Microbial losses of CH₄ in estuaries include anaerobic and aerobic microbial oxidation processes, whose intensity depend on the concentration of available CH₄ and potential oxidants and their transport in waters and sediments, as well as environmental factors that directly affect microbial activity such as temperature, salinity and turbidity (BORGES; ABRIL, 2011).

Despite the fact that CH₄ production has been reported in gassy coastal sediments found in shallow and productive environments where methane production might occur near the sediment-water interface (MARTENS et al., 1998), most studies converge to the conclusion that high-CH₄ waters are restricted to the low salinity estuarine regions (UPSTILL-GODDARD et al., 2000; MIIDDELBURG et al., 2002; BISWAS et al., 2007; CHEN et al., 2008; ZHANG et al., 2009; ZHOU et al., 2009; DUTTA et al., 2015). Indeed, a general seaward decrease has been observed for dissolved CH₄ concentrations and air-water diffusive fluxes (UPSTILL-GODDARD et al., 2000; MIIDDELBURG et al., 2002) and sediment-water CH₄ fluxes (KELLEY et al., 1990), as well as sediment-air fluxes at low tide in intertidal areas (BARLETT et al., 1987; BORGES; ABRIL, 2011). The simple model of Martens et al. (1998) quantitatively describes how total organic carbon remineralization rates can be divided between sulphate reduction and methane production as a function of both

organic carbon sedimentation and degradation rates. According to this model developed for coastal and marine sediments, in saline environments where sulphate is available, methanogenesis starts to be significant only when the organic carbon sedimentation rate exceeds about $35 \text{ mol C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (MARTENS et al., 1998).

Beside the eutrophic status of Guanabara Bay and the fact that it behaves as a CO_2 sink (COTOVICZ JR. et al., 2015), the average flux of total organic carbon to the sediments was much lower than this value (about $25 \text{ mol C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; CARREIRA et al., 2002) and thus not sufficient to sustain marked CH_4 production in the sediments. In addition, the sedimentation rates of Guanabara Bay (mean of $1\text{-}2 \text{ cm yr}^{-1}$, GODOY et al., 2012) are considerably lower than those reported in gassy organic-rich coastal sediments (i.e. $> 10 \text{ cm yr}^{-1}$; MARTENS; KLUMP, 1980). Because of the overall high salinity, the production of methane in Guanabara Bay probably occurs much deeper in the sediment, and this CH_4 can be subject to an almost complete anaerobic CH_4 oxidation at the sulphate– CH_4 transition, which prevents CH_4 to diffuse upward (MARTENS; BERNER, 1977; BLAIR; ALLER, 1995). This is probably the reason why we found no significant differences in CH_4 concentrations between bottom and surface waters, even in the most confined S4 and S5 and during maximal stratification of the water column at daytime in summer. In these conditions, other parameters such as oxygen, Chl *a*, DO and NH_4^+ -N did show marked vertical gradients (Table 8) induced by photosynthesis, respiration and sediment-water fluxes (COTOVICZ JR. et al., 2015). The significantly higher NH_4^+ -N concentrations in bottom waters compared to surface waters ($p < 0.01$, Wilcoxon Test), indicates significant diffusion from anoxic sediments and the occurrence of anaerobic processes other than methanogenesis, such as sulphate reduction.

In Guanabara Bay, the spatial distribution of CH_4 clearly indicates a major source due to sewage discharge near the harbour of Rio de Janeiro (Figure 25), which generates the highest CH_4 concentrations in S2 all year long (Figure 24). This area of high CH_4 concentrations in polyhaline waters also showed high CO_2 and NH_4^+ -N, and low pH and DO concentrations (COTOVICZ JR. et al., 2015). Other CH_4 maxima occurred in S4 and S5, close to the mouths of small rivers, being concomitant with lower salinities (Figure 25). This spatial distribution suggests that the dissolved CH_4 in Guanabara Bay largely originates from the sewage network (in S2) and from polluted rivers (in S4 and S5), and much less from the internal benthic carbon recycling of phytoplankton and/or sewage derived material. The weak relationship between salinity and CH_4 (Figure 26) indicates that CH_4 is readily dispersed in the estuarine system at relatively high salinities, as the distance of the fresh water source and

estuarine mixing zone is very short. This is confirmed by the spatial distributions of CH₄ and salinity for the whole sampling period (Figure 25 and Figure 26). These CH₄ distributions also suggest that maybe a fraction of the labile domestic organic matter does not disperse over the entire bay, but deposits rather rapidly in the most polluted confined anoxic areas of the bay, where it is degraded anaerobically to CH₄.

It is probable that methane production can occur near the high polluted and very shallow saline waters (< 1 m) and/or intertidal zones close to the urban areas (i.e. western area of the bay, see Figure 23) which could not be sampled for logistic reasons, but that potentially receive high organic carbon inputs. This region of the bay, close to the urban area and sewage outlet has been described as hypoxic to anoxic, heavily polluted with organic matter and dissolved inorganic nutrients (PARANHOS et al., 1998; RIBEIRO; KJERFVE, 2002) and is subject to the highest values of bacteria and virus abundances (FISTAROL et al., 2015). Previous studies reported that this inner portion of the bay presented bacterioplankton taxonomic sequences closely related to methanogenic archaea (VIEIRA et al., 2007; TURQUE et al., 2010). Ebullition in these very polluted shallow areas might also be significant (NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008), particularly at low tide, but could not be quantified in this study. It is thus assumed that the CH₄ is transported in dissolved form from these polluted channels to the centre of the bay where it progressively degasses to the atmosphere. Such transport mechanisms explains the correlation between CH₄ concentration and 7-days accumulated precipitation (Table 9 and Figure 27) that favours methane inputs from lateral advection. Further, these mechanisms could explain the weak correlation between CH₄ and salinity as a large fraction of the methane production can occur in highly polluted saline waters.

In an Indian estuary, Nirmal Rajkumar et al. (2008) also reported a similar spatial variability independent with salinity due to strong environmental pollution. In a polluted estuary in Spain, Burgos et al. (2015) also found a positive relationship between precipitation and CH₄ concentrations due to wastewater discharge. In Guanabara Bay, a saline and moderately stratified system, the in situ production of CH₄ in the bay itself appears minor, in spite of the high levels of eutrophication. It should also be noted, that contrary to other sites elsewhere (BARNES, et al., 2006; BISWAS et al., 2007; RAMESH et al., 2007; DUTTA et al., 2015), we found no clear enrichment of waters in CH₄ in the region close to a mangrove forest located in the northeastern part of Guanabara Bay (Figure 24 and Figure 25). As also observed for CO₂ (COTOVICZ JR. et al., 2015), export of CH₄ from the mangroves does not

seem to be important in Guanabara Bay. Although we could not sample the shallowest waters at the vicinity of the flooded forest, the transport by tidal pumping from the upper mangrove forest itself appears to be governed by slow advective processes, due to the microtidal character of the Bay (average tidal amplitude 0.7 m).

5.4.2 Comparison of CH₄ concentrations and emissions patterns from other estuaries

Comparative studies conducted between pristine and impacted sites reveal higher methane concentrations at human-impacted estuaries (ALLEN et al., 2010; KRISTENSEN et al., 2008). The averaged and some extreme methane concentrations in Guanabara Bay are well above those reported in most estuaries worldwide (appendix 1, 2 and 3). Figure 28 shows an estuarine ranking of CH₄ concentrations compiled from published data. Guanabara Bay presented the third highest CH₄ estuarine water concentrations worldwide. If we consider the most polluted region of Guanabara Bay (S2), only two estuaries showed average concentrations close ours (Adyar river estuary, NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008 and Guadalete river estuary, BURGOS et al., 2005). These two estuaries are drowned river valley, funnel-type estuaries, with a spatially well-defined salinity gradient and receive sewage waters in their low salinity regions, which potentially favour in situ methane production. If we consider marine-dominated estuaries with high salinity waters like Guanabara Bay, the CH₄ concentrations in Guanabara Bay are higher than those reported in the literature so far.

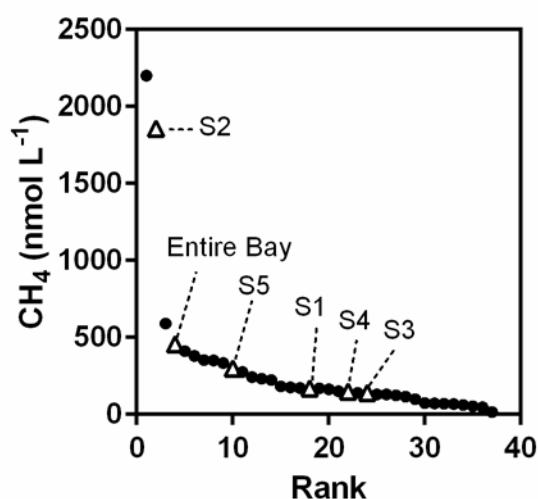


Figure 28. Rank of averaged dissolved CH₄ concentrations (nmol L⁻¹) in estuarine environments. Data compiled from the literature as reported in appendix 1.

Analysing the types of estuarine systems (appendix 3), we did not find clear higher diffusive emissions of CH₄ in the tropics. The scarce number of studies conducted in tropical estuaries (less than 20% of the references cited in the appendix 3) unables us to cover this knowledge-gap with high degree of confidence. In the tropical studies, we can observe high (NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008; KONÉ et al., 2010) and low (JONES; AMADOR 1993; ZHOU et al., 2009) CH₄ concentrations, depending mainly on the hydro-geomorphological conditions of the study sites, as well as the degree of human influence. In Guanabara Bay, for example, the higher emissions of CH₄ seems to be more related to the strong anthropogenic influence than the tropical climatic condition. Indeed, tropical regions present the major part of the developing countries, which are prone to high population growth rates and low sewage treatment facilities. Both of these conditions are likely to contribute to higher CH₄ emissions as also shown for Guanabara Bay.

The cross-system comparison of *p*CO₂ and CH₄ in estuaries also provides information regarding the role of physical and biogeochemical settings in the control of organic carbon cycling and production of CO₂ and CH₄ (Figure 29 and appendix 2). According to the analysis of Borges and Abril (2011), there is a positive relationship between CH₄ and *p*CO₂ in well-mixed estuarine systems, and a marked negative relationship in stratified estuarine systems. In well-mixed systems, CH₄ and CO₂ are largely derived from the degradation of allochthonous organic matter in soils and saltmarsh sediments and are then transported to the estuary. In stratified systems, autochthonous organic matter is produced by phytoplankton, consuming CO₂ in surface waters, and transferring organic matter across the pycnocline and promoting anoxic conditions in bottom layers favourable for methanogenesis in the sediments (FENCHEL et al., 1995; KONÉ et al., 2010). Methane can then diffuse to surface waters and lead to high CH₄ concentrations. Figure 29 illustrates that Guanabara Bay occupies an extreme position with low *p*CO₂ (COTOVICZ JR. et al., 2015) and high CH₄ concentrations (360 μatm and 436 nmol L⁻¹, respectively). Despite the fact that Guanabara Bay is a large partially stratified system, stratification is not strong enough to maintain a permanent anoxic bottom layer such as observed for the Aby and Tendo lagoons (Ivory Coast; KONÉ et al., 2010) or the Mariager Fjord (Denmark; FENCHEL et al., 1995). As such we believe that in situ methanogenesis sustained by phytoplankton production is not important in our sampled area and CH₄ mainly originated from lateral inputs. Indeed, when analysing the different sectors of Guanabara Bay separately, we observe a positive relationship between *p*CO₂ and CH₄ indicating a common source, i.e. sewage derived organic carbon degradation.

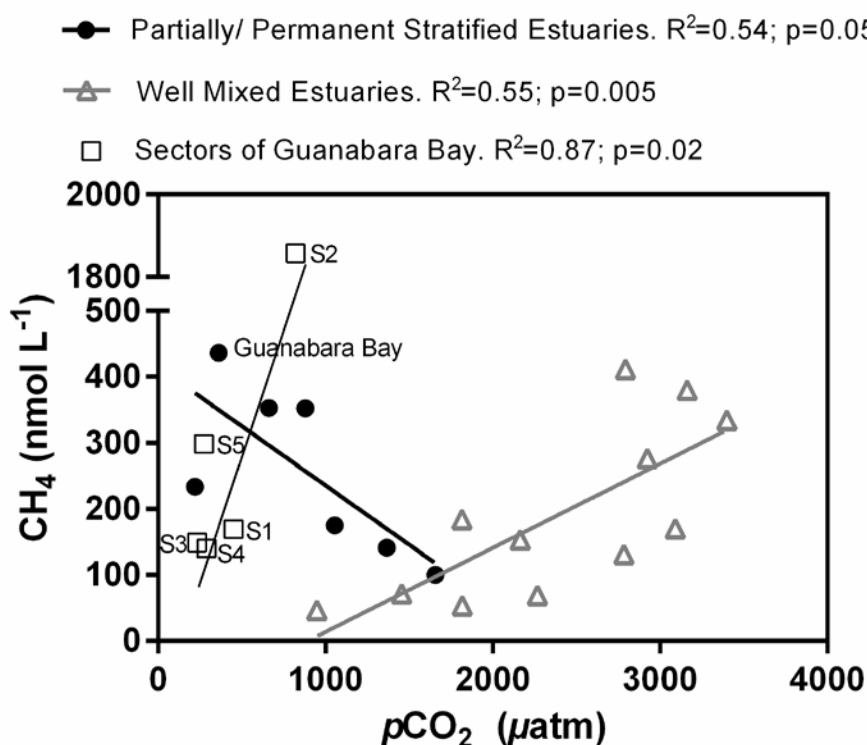


Figure 29. Average CH_4 dissolved concentrations (nmol L^{-1}) vs. average partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$ in μatm) in 19 estuarine systems. This figure was adapted from Borges and Abril (2011). The appendix 2 presents the included systems and references.

5.4.3 Calculated methane fluxes and impact on the greenhouse gas budget

The highest CH_4 degassing occurred in S2. Despite the fact that this sector occupies only approximately 10% of the sampled area, it accounts for about 50% of the total emissions showing the sewage discharge as one hotspot in the CH_4 degassing. This highlights the irregular and heterogeneous emissions of methane in Guanabara Bay, as also reported in other estuaries (CALL et al., 2015; MAHER et al., 2015). Comparing emissions of this sector with the reported fluxes in the literature shows that Guanabara Bay exhibits one of the highest estuarine emissions worldwide (Supporting Information 3). Barnes et al. (2006) speculated that mangrove-dominated systems could dominate coastal CH_4 emissions along the world coastal zone. However, as we see for Guanabara Bay and other estuaries, the principal source of CH_4 for coastal areas can be the polluted waters. Guanabara Bay showed emissions higher than those reported for mangrove waters (Appendix 3). The polluted waters of Guanabara Bay also presented some CH_4 concentrations ($11,803 \text{ nmol L}^{-1}$) that can be even higher than the

mangrove pore water CH₄ concentrations encountered in Sundarbans estuary (BISWAS et al., 2007; DUTTA et al., 2015).

The drivers and controls of two of the most important greenhouse gases (CO₂ and CH₄) are very different for Guanabara Bay (Table 9 and Figure 27). On the one hand, CO₂ is governed by the hydrology (temporal stratification), high availability of nutrients and photosynthetically active radiation (COTOVICZ JR. et al., 2015). These conditions promote the development of dense phytoplankton blooms and a strong annual CO₂ sink (COTOVICZ JR. et al., 2015). On the other hand, the CH₄ dynamics are controlled mainly by the precipitation regime and the pollution in the watershed. When the precipitation is high, the runoff of dissolved CH₄ is enhanced and the methane concentration in the waters of the bay increases. The eutrophication process in Guanabara Bay tends to promote net CO₂ uptake (COTOVICZ JR. et al., 2015), whereas for CH₄ the strong pollution in S2 seems to reinforce the emission. Guanabara Bay is also a source of atmospheric N₂O, another important greenhouse gas, which showed highest concentrations in the polluted regions of the bay (S2 and S5), and an average flux between 0.5 and 5.1 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (GUIMARÃES; DE MELLO, 2008).

We used the concepts of global warming potential (GWP) and CO₂-equivalent emissions (CO₂-eq) (IPCC, 2013) to compare the fluxes of CH₄ with those of CO₂ (COTOVICZ JR. et al., 2015) and also those of N₂O published by Guimarães and de Mello (2008) at air-water interface in Guanabara Bay. These concepts allow us to account for the fluxes of different greenhouse gases on a common scale. We considered the last IPCC report (IPCC, 2013), which provides the GWP for CH₄ and N₂O of 28 and 268, respectively (1 g of CH₄ = 28 g of CO₂; 1 g of N₂O = 268 g of CO₂; assuming a time horizon of 100 years). After converting to CO₂-equivalent emissions our diffusive CH₄ fluxes, as well as those of N₂O from Guimarães and de Mello (2008), we obtained average emissions of 92.2 g CO₂-eq m⁻² yr⁻¹ for CH₄ and 20.9 g CO₂-eq m⁻² yr⁻¹ for N₂O. These numbers can be compared to the average CO₂ uptake by the bay of 531.8 g CO₂-eq m⁻² yr⁻¹. As a result, the negative radiative balance of Guanabara Bay due to the CO₂ uptake is lowered by the CH₄ and N₂O emissions by 17% and 4%, respectively. Therefore, eutrophication amplifies the CO₂ sink, however is partly counteracted by the emissions of CH₄ and N₂O in the polluted regions of Guanabara Bay.

5.5 CONCLUSIONS

Our results show that Guanabara Bay presented a large spatial and temporal variability in CH₄ concentrations and emissions. Temporally, highest CH₄ concentrations and emissions were detected in the wet period, following strong precipitation events that can enhance the wash-out and flush the urban areas, sewage network and polluted rivers. Spatially, the most polluted sector at the vicinity of the major sewage outlet presented the highest CH₄ concentrations. This polluted sector represents only about 10% of the total surface area of the Bay, but is responsible for half of the total diffusive CH₄ flux. CH₄ did not correlate with the other physico-chemical aquatic parameters analysed in this study, and did not show differences between bottom and surface waters, even when stratification of the water column and vertical gradients of other biogeochemical parameters occurred. These characteristics, as well as the modest sedimentation rates in the Bay, lead to the hypothesis that the CH₄ is mostly allochthonous and that, because of the high salinity and availability of sulphate, methanogenesis is not important in the sediments at centre of the bay itself to generate significant amounts of CH₄.

The concentrations and emissions of CH₄ in Guanabara Bay are among the highest reported in estuarine emitters worldwide. Taking into account that the eutrophication and pollution in coastal waters will increase especially in tropical regions as the result of anthropogenic pressure (the tropical regions include countries with the largest population growth), the CH₄ emissions also tend to be enhanced in highly disturbed ecosystems. According to the compiled CH₄ fluxes, urban pollution appears as one significant source of CH₄ to the estuaries and coastal waters. Henceforth, comparative studies of human-disturbed and pristine estuaries in the tropics and subtropics should be conducted in order to improve our understanding of coastal carbon dynamics and greenhouse emissions in the tropics and better estimating the global CH₄ estuarine flux. This global flux is indeed based on data collected mainly in temperate and boreal regions.

The eutrophication in Guanabara Bay tends to promote CO₂ uptake (COTOVICZ JR. et al., 2015), whereas for CH₄ the strong organic pollution tends to favour emissions to the atmosphere. Comparing the fluxes of CO₂ (COTOVICZ JR. et al., 2015) with the CO₂-eq emissions for CH₄ (this study) and N₂O (GUIMARÃES; DE MELLO, 2008), the sink character for CO₂ is counterweighted by the emissions character for CH₄ and N₂O. It entails that the negative radiative balance of Guanabara Bay due to CO₂ uptake is lowered by the CH₄ and N₂O emissions at about 20%. Amplification of the number and more efficient urban wastewater treatments must be encouraged due to the multiple benefits for the mitigation of

greenhouse gas emissions, thus improving public health, conservation of water resources and reduction of untreated discharges to water and soils (IPCC, 2013).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 ASPECTOS METODOLÓGICOS

A metodologia de medição contínua da $p\text{CO}_2$ foi implementada com sucesso nas águas eutróficas da Baía de Guanabara. O sistema *online* mostrou ser capaz de produzir dados com refinamentos quantitativos e qualitativos satisfatórios para abranger curtas escalas espaciais e temporais compatíveis com aquelas verificadas em regiões costeiras, especialmente em estuários. Os valores de CO_2 e de outros parâmetros físico-químicos da coluna de água (salinidade, temperatura, OD e fluorescência) puderam ser monitorados com alta precisão através das medições em tempo real, sendo possível identificar espacialmente as interferências nos resultados provocadas por plumas de rios, efluentes domésticos ou florações de fitoplâncton, lembrando que o intervalo de medição foi de 1 minuto. Amostragens em caráter discreto não são capazes de detectar essas nuances. Medições em tempo real da $p\text{CO}_2$ em estuários no Brasil não tinham sido realizados até o momento, tornando esses resultados pioneiros e inéditos. A maioria dos trabalhos conduzidos com temática envolvendo concentrações e fluxos de CO_2 na costa brasileira foram realizados de forma discreta e indireta, com a $p\text{CO}_2$ calculada a partir dos valores de pH e alcalinidade total (NORIEGA; ARAUJO, 2014).

Além da vantagem relacionada com o refinamento dos resultados (espaciais e temporais), as medições diretas da $p\text{CO}_2$ também apresentaram vantagem por serem mais precisas. Os resultados obtidos nesse estudo indicaram superestimativas importantes da $p\text{CO}_2$ em algumas amostras nas águas fluviais do Rio São Francisco (salinidade 0-1), relacionadas com baixa alcalinidade total, baixo pH e maior contribuição de ânions de ácidos orgânicos na alcalinidade. A superestimativa média foi de 73%, chegando ao valor extremo de 737%. Essas elevadas superestimativas podem implicar em importantes erros ao se realizar cálculos dos fluxos de CO_2 e balanços de massas correspondentes. Nossos resultados corroboram com aqueles publicados por Abril et al. (2015) relacionados com superestimativas da $p\text{CO}_2$ calculadas em sistemas fluviais com águas moderadamente ácidas e ácidas, e alertam sobre essa problemática especialmente em estuários dominados por rios e que recebam consideráveis aportes de material orgânico. Tais características podem ser encontradas em estuários que apresentam altas densidades de florestas de manguezais e marismas, que são comuns em regiões tropicais (DITTMAR et al., 2006). Cabe ressaltar que em ambientes com sistema carbonato bem tamponado, o cálculo da $p\text{CO}_2$ a partir do pH e da AT pode ser realizado sem grandes restrições, como foi o caso da Baía de Guanabara e nas águas salinas e

oligotróficas do estuário do Rio São Francisco, onde correlações entre estimativas diretas e indiretas foram satisfatórias.

6.2 CONCENTRAÇÕES, FONTES E SUMIDOUROS DE CO₂ E CH₄ NA BAÍA DE GUANABARA

A Baía de Guanabara apresentou elevada heterogeneidade espacial nos valores de $p\text{CO}_2$ e CH₄ ao longo de todas as coletas. As variações espaciais foram mais importantes que as temporais (incluindo variações sazonais e diurnas). Os processos de fotossíntese e respiração dominaram a dinâmica do CO₂, sendo praticamente desprezíveis as mudanças relacionadas com variações na temperatura. Para o CH₄, a precipitação acumulada de 7 dias mostrou correlação significativa com as concentrações nas águas, evidenciando produção e/ou fonte em áreas adjacentes àquelas amostradas (sedimentos e rios poluídos, aportes de esgoto) e carreamento para a baía sob condições de maior pluviosidade. De maneira geral, as regiões mais poluídas apresentaram altas concentrações e emissões de CO₂ e CH₄ para a atmosfera, porém espacialmente ocupando áreas restritas em localidades na região oeste-noroeste (setores 2 e 5) que recebem descarga direta de emissários de efluentes domésticos e rios poluídos. A alta correlação entre os setores da baía confirma a existência de fontes em comum desses gases. A eutrofização modificou a relação entre salinidade e a concentração espacial de CO₂ e CH₄, uma vez que não foram identificadas tendências de comportamentos ao longo do gradiente salino.

Baixos valores de $p\text{CO}_2$ prevaleceram ao longo da maior parte amostrada da baía, e foram relacionados com a alta incidência de luz fotossinteticamente ativa, formação de estratificação térmica da coluna de água e alta disponibilidade de nutrientes. Essas características promoveram o aparecimento de grandes florações de fitoplâncton e forte sequestro de CO₂ (metabolismo autotrófico líquido de 52 mol C m⁻² ano⁻¹). No inverno as florações ficaram mais restritas nos setores internos, porém no verão foram intensificadas e abrangeram maiores áreas superficiais. As variações diurnas também foram importantes e influenciadas pelo metabolismo, sendo que medições no período noturno apresentaram concentrações de CO₂ em média 30% maiores que durante o dia. Em todas as amostras coletadas as concentrações de CH₄ foram mais elevadas que a concentração atmosférica, indicando uma fonte permanente. Para o CH₄ o principal sumidouro parece estar relacionado com a emissão para a atmosfera, o que explica as baixas concentrações à medida que se afasta da fonte principal (a maior parte da área amostrada não parecer produzir metano em função da

predominância da redução de sulfato em detrimento da metanogêneses). A oxidação também pode ter importância no sumidouro desse gás, porém não foi investigada no presente estudo.

O valor calculado para o sumidouro de CO₂ (média anual entre -9,6 e -18,1 mol C m⁻² ano⁻¹) indica forte sequestro de CO₂ atmosférico, e evidencia um distúrbio provocado pelo avançado estágio de eutrofização, visto que o CO₂ foi negativamente correlacionado com as concentrações de OD e clorofila *a* da coluna de água. Nesse caso, a eutrofização pareceu amplificar o sequestro de CO₂. Por outro lado, os fluxos de CH₄ calculados na interface água-atmosfera mostraram forte emissão de metano (média anual entre 0,20 e 0,35 mol C m⁻² ano⁻¹). A emissão de CH₄ pareceu ser amplificada pelos aportes excessivos de material orgânico para o sistema, especialmente na região mais impactada da baía (setor 2). Apesar dessa localidade representar menos de 10% da área superficial do sistema, respondeu por mais de 50% das emissões. A média anual dos fluxos de CH₄ na interface água-atmosfera (565 – 980 μmol C m⁻² d⁻¹) está bem acima da maioria dos valores encontrados em outros estuários mundiais, mostrando que a poluição urbana pode ser uma importante fonte de metano para águas costeiras. Nossos resultados corroboram com a hipótese postulada por Borges e Abril (2011), na qual estuários que apresentam níveis baixos de CO₂ apresentam níveis elevados de CH₄.

O cálculo das emissões equivalente de CO₂ (CO₂-eq) foi utilizado para colocar em uma mesma métrica os fluxos de gases do efeito estufa na interface água-atmosfera na Baía de Guanabara. Depois da conversão para CO₂-eq, as emissões de CH₄ (presente estudo) e N₂O (GUIMARÃES; DE MELLO, 2008) foram da ordem de 92,2 g CO₂-eq m⁻² ano⁻¹ e 20,9 g CO₂-eq m⁻² ano⁻¹, respectivamente, em comparação com o sequestro de CO₂ de 531,8 g CO₂-eq m⁻² ano⁻¹. Dessa forma, o balanço radiativo negativo da Baía de Guanabara relacionado com o sequestro de CO₂ foi diminuído em 17% e 4% devido às emissões de CH₄ e N₂O, respectivamente.

6.3 O COMPORTAMENTO ATÍPICO DA BAÍA DE GUANABARA

A Baía de Guanabara mostrou um comportamento atípico comparado com outros estuários localizados em diferentes regiões climáticas, principalmente em relação à dinâmica do CO₂. Tal comportamento foi atribuído à três fatores principais: I) tipologia de um sistema estuarino dominado pela forçante marinha, com águas salinas e de baixa renovação favorecendo grandes florações de fitoplâncton, principalmente na região mais à montante; II) condições climáticas tropicais com predomínio de elevadas temperaturas e alta

disponibilidade de radiação solar incidente; III) longo histórico de aportes de efluentes domésticos não tratados. É o primeiro sistema onde as sinergias desses três fatores foram claramente identificadas e predominantes sobre a dinâmica do CO₂ em um sistema estuarino. Apesar de ser o primeiro estuário identificado com forte sequestro de CO₂ em função das características citadas acima, estudos envolvendo modelagem ecológica no final da década de 90 já diziam que o aumento dos aportes de nitrogênio e fosforo na zona costeira podem ser os principais agentes responsáveis por maiores índices de produção primária e autotrofia, aumentando o potencial de sequestro de CO₂ atmosférico na zona costeira (VER et al., 1999).

O sumidouro anual de CO₂ da mesma ordem de magnitude verificado na Baía de Guanabara ainda não foi relatado em outros estuários temperados, subtropicais e tropicais. Apenas dois fjords antárticos mostraram sumidouro da mesma ordem que a Baía de Guanabara (RYSGAARD et al., 2012; RUIZ-HALPERN et al., 2010). Sequestros de CO₂ atmosféricos foram verificados em plumas de grandes rios (CAI, 2003; ZHAI; DAI; 2009; BOZEC et al., 2012), estuários temperados dominados por águas marinhas (MAHER; EYRE, 2012) e uma laguna tropical costeira (KONÉ et al., 2010).

Em relação aos fluxos de CH₄, apenas dois estuários poluídos apresentaram emissão média anual de CH₄ superior àquela verificada para a Baía de Guanabara (NIRMAL RAJKUMAR et al., 2008; BURGOS et al., 2015), ou seja, levando em consideração o ranking de emissões estuarinas globais, as três primeiras posições são ocupadas por estuários poluídos. Cabe ressaltar que esses ambientes que apresentaram maiores concentrações e fluxos de CH₄ que a Baía de Guanabara são estuários dominados por rios. Se considerarmos apenas estuários dominados por águas marinhas, a Baía de Guanabara ocupa a primeira posição. Analisando os estuários disponíveis no material suplementar dessa tese, assim como as compilações envolvendo concentrações e fluxos de CO₂ e CH₄ (BANGE, 2006; BORGES; ABRIL, 2011; CHEN et al., 2013), é nítida a falta de estudos direcionados nos ecossistemas tropicais, particularmente no hemisfério sul, evidenciando a falta de representatividade regional e global nos estudos. Dessa forma essas estimativas globais permanecem ainda com elevado grau de incerteza, haja vista a necessidade de inclusão de sistemas tropicais, suas tipologias estuarinas diversas e seus variados impactos antrópicos.

6.4 QUESTÕES EM ABERTO NA BAÍA DE GUANABARA

i) Escassez de estimativas de aporte alóctone, ciclagem interna e exportação de carbono

Apesar dos avanços produzidos por esse estudo, muitas perguntas permaneceram em aberto em relação ao ciclo do carbono na baía. Existe pouca informação sobre os aportes de carbono orgânico e inorgânico. A única estimativa dos aportes de carbono orgânico foi realizada pela FEEMA (1998) através da emissão per capita. Informações sobre os aportes de carbono inorgânico são inexistentes e dificultadas pelos elevados aportes laterais, incluindo fontes pontuais e difusas. Também, as taxas de transformação de carbono orgânico em inorgânico (e vice-versa), suas fontes e idades na coluna de água e nos sedimentos permanecem pouco investigadas. Dessa forma, o balanço de massa de carbono nesse estudo pôde ser realizado apenas na interface água-atmosfera relacionados com os fluxos de CO₂ e CH₄.

A boa relação entre a quantidade de carbono sequestrada na interface água-atmosfera (presente estudo) e aquela soterrada nos sedimentos (CARREIRA et al., 2002) indica que uma parte considerável do carbono fixado pela produção primária é depositado nos sedimentos. Entretanto, não se sabe que fração desse carbono incorporado pela produção primária é transferido para águas de fundo e soterrado nos sedimentos, que fração permanece na coluna de água e que quantidade de carbono orgânico e inorgânico a baía exporta para o oceano adjacente.

Análises isotópicas do CH₄ ($\delta^{13}\text{C}$ e δH) poderiam fornecer informações sobre a origem do metano na Baía de Guanabara. Por exemplo, a produção de metano pela fermentação de acetato seria prevalente nas regiões sob influência direta da descarga de efluentes, enquanto redução de CO₂ nos sedimentos prevaleceria nas demais regiões. Tais processos fracionam diferentemente a isotopia do CH₄. Existe também a hipótese de ebulição de CH₄ nas áreas rasas, poluídas e de acesso difícil na baía, que poderiam ser investigadas medindo o fluxo diretamente através de câmaras flutuantes.

ii) Condições de hipóxia, estratificação e acidificação costeira

Outro ponto importante e ainda pouco investigado é em relação à hipóxia de fundo da baía, e possíveis interações com o processo de acidificação costeira. A acidificação costeira tem sido relacionada com os aportes excessivos de matéria orgânica alóctone proveniente de fontes continentais, a respiração desse material em águas de fundo e a consequente liberação de CO₂. Aportes diretos de águas fluviais, subterrâneas e/ou intersticiais “ácidas” nos estuários também podem acidificar águas estuarinas. Além disso, a própria produção excessiva de matéria orgânica *in situ* pode ser respirada nas camadas mais profundas de água,

e contribuir com a acidificação de fundo. Estudos sugerem que a acidificação costeira pode ser importante em ambientes eutrofizados (WALLACE et al., 2014). Estudos também sugerem existir interação entre a acidificação costeira, o aumento das concentrações atmosféricas de CO₂ e a eutrofização em estuários (GYPENS et al., 2009; BORGES; GYPENS, 2010; CAI et al., 2011).

A Baía de Guanabara parece ter suas águas acidificadas de duas formas: I) através dos aportes de efluentes domésticos e rios poluídos com águas “ácidas” que sustentam heterotrofia em localidade restritas; II) através do decaimento do material orgânico produzido na camada fótica e a respiração em águas de fundo e/ou sedimentos, liberando CO₂ e exaurindo OD especialmente no verão em função da maior estratificação térmica e autotrofia. Apesar de terem sido realizadas algumas amostragens de águas de fundo e calculadas as concentrações da *p*CO₂ através do pH e AT, essa abordagem foi não contemplada de forma suficiente no presente estudo. Entretanto, foram realizados diversos perfis verticais das concentrações de OD ao longo de todas as campanhas e em todos os setores da Baía de Guanabara. A análise desses resultados pode fornecer informações sobre a hipóxia/anóxia na baía e acidificação das águas de fundo.

iii) Impactos quantitativos e qualitativos das florações de fitoplâncton

Outro ponto importante e não contemplado nessa pesquisa envolve estudos voltados à investigação das grandes florações de fitoplâncton visualizadas na Baía de Guanabara. As campanhas amostrais realizadas somaram aproximadamente 20 dias de coletas, e em praticamente todos os dias as florações foram vistas em maior ou menor grau. Ao longo das campanhas foi possível notar predominância de florações verdes em certas ocasiões, e marrom/vermelhas em outras. A taxonomia dessas florações não foi investigada. O estudo sobre abundância, desenvolvimento e senescência dessas florações pode ser especialmente importante na Baía de Guanabara, e responder questões sobre a ciclagem interna de carbono, visto que a deposição sedimentar de carbono orgânico tem fonte autóctone predominante e a dinâmica do CO₂ foi dominada pelo efeito biológico (fotossíntese e respiração). Juntamente com os estudos investigativos das florações, podem ser realizados trabalhos envolvendo estimativas da produção primária e respiração na baía. O presente trabalho contemplou apenas estimativas do metabolismo do ecossistema nas regiões internas (NCP) em quatro campanhas amostrais, sendo que o último trabalho envolvendo avaliação da produção primária na Baía foi realizado há mais de 20 anos (REBELLO et al., 1989). As toxicidades dessas florações de

algas também devem ser investigadas, pois são relevantes sob o ponto de vista da saúde pública e do meio ambiente. Importante ressaltar que a cidade do Rio de Janeiro será sede das Olimpíadas de 2016, e provas de diversos esportes náuticos estão previstas de serem realizadas nas águas da Baía de Guanabara.

iv) Acoplamento entre a dinâmica de CO₂ e CH₄ com a hidrodinâmica

O acoplamento entre as medições da $p\text{CO}_2$ e do CH₄ com modelos hidrodinâmicos também pode ser considerado uma lacuna de conhecimento na Baía de Guanabara, e ainda não existem modelos hidrodinâmicos validados para esse estuário. As interações entre resultados hidrodinâmicos com a pressão parcial dos gases na água e os fluxos relacionados podem auxiliar e facilitar a modelagem das concentrações e trocas atmosféricas. Nesse sentido, a modelagem pode servir para a predição e mitigação das consequências futuras relacionadas com as mudanças climáticas, envolvendo alterações na pluviosidade, vazões fluviais, aumento do nível do mar e aquecimento global. Os resultados encontrados na Baía de Guanabara mostraram uma forte ligação entre as condições climáticas locais com a dinâmica e trocas atmosféricas de CO₂ e CH₄.

6.5 PERSPECTIVAS

i) Aspectos adicionais sobre especiação de carbono desse estudo e em outros sistemas brasileiros

As próximas etapas em relação à interpretação dos dados e continuidade nos estudos na Baía de Guanabara incluem a interpretação dos resultados das análises já realizadas de carbono orgânico particulado, carbono orgânico dissolvido e composição isotópica do carbono inorgânico dissolvido (¹³C-CID). Também estão previstas análises isotópicas do carbono orgânico dissolvido (¹³C-COD) e análises isotópicas do material particulado em suspensão (¹³C e ¹⁵N - MPS). Esses resultados podem fornecer informações adicionais sobre as fontes e processos atuantes na baía. Também existe o intuito de ir a campo para testar a hipótese sobre a ocorrência de ebulição de CH₄ nas áreas rasas poluídas próximas ao canal que liga o setor 2 ao setor 5 da Baía de Guanabara, e localidades adjacentes. Bolhas nas águas superficiais durante a maré baixa foram identificadas nessas regiões, e podem ser uma das fontes de metano para a baía. Também se pretende dar continuidade na análise dos dados e nas amostragens de CO₂ em consonância com resultados de clorofila *a* e matéria orgânica

cromófora dissolvida (CDOM) com o intuito do desenvolvimento de pesquisas visando estimar as concentrações e fluxos de CO₂ com o auxílio de técnicas de sensoriamento remoto.

ii) Ampliação de estudos sobre fluxos de carbono em função da diversidade de ambientes costeiros e diferentes graus de impactos antrópicos

Segundo Knoppers et al., (2009), o Brasil apresenta uma grande variedade de ecossistemas costeiros, incluindo deltas estuarinos de médio e grande portes, diversos estuários de vales e planícies inundados, assim como diversos sistemas lagunares. As informações da dinâmica de gases do efeito estufa são escassas nesses ambientes. Esses sistemas, além de representarem variadas tipologias geomorfológicas e hidrológicas, também apresentam diferentes graus de impactos antrópicos, e estudos comparativos podem responder importantes questões sobre a influência antropogênica no ciclo do carbono. As características ambientais e oceanográficas verificadas na Baía de Guanabara são análogas às aquelas encontradas em diversos outros estuários da costa do Brasil. Portanto, as lagunas costeiras e estuários de estado trófico mais elevado e de circulação restrita podem comportar-se como regiões onde prevalece o sequestro de CO₂ atmosférico, e onde a produção de matéria orgânica supera a respiração (metabolismo autotrófico). Por outro lado, a eutrofização e poluição ambiental podem contribuir com importantes fontes de CH₄ para a atmosfera.

Outra questão de extrema importância e ainda pouco estudada na costa brasileira se refere às pesquisas de acidificação costeira. Essa temática está inserida na linha de pesquisa “biogeoquímica de ecossistemas costeiros e estuarinos”, no âmbito do Grupo Brasileiro em Acidificação dos Oceanos (BrOA), cujos objetivos incluem “monitorar os principais parâmetros biogeoquímicos em ecossistemas costeiros e estuarinos, e identificar alterações das características ambientais devido a interferência antrópica e ao excesso de CO₂ que vem sendo liberado na atmosfera” (KERR, et al., 2016). A avaliação das variáveis do sistema carbonato (pH, alcalinidade, pCO₂, DIC, e estados de saturação dos minerais de calcita e aragonita) em diversas tipologias estuarinas pode auxiliar no melhor entendimento do processo, que ainda é pouco compreendido a nível mundial. Como exemplos dessa grande variedade de ecossistemas podemos citar os complexos lagunares da costa do Rio de Janeiro que apresentam deposição de carbonato de cálcio (KJERFVE et al., 1996). As condições permanentes de hipersalinidade nessas lagunas podem trazer questões importantes relacionadas à emissão/sequestro de gases do efeito estufa e dissolução/precipitação de CaCO₃. Também pouco documentados são os aportes de águas subterrâneas e/ou águas

intersticiais para estuários, especialmente nas regiões entre-marés dominadas por vegetação de manguezal e marisma, que mostraram ser relevantes para a dinâmica de CO₂ e CH₄ até mesmo superando a influência de aportes fluviais.

iii) Aprimoramento e calibração das técnicas analíticas

Os avanços nas técnicas analíticas e nos estudos dos gases do efeito estufa em ecossistemas aquáticos tem se intensificado ao longo dos últimos 20 anos em virtude da intensificação da problemática do aquecimento global e acidificação dos oceanos. Altas resoluções temporais e espaciais são necessárias. A metodologia de medição contínua de CO₂ é uma ferramenta que deve ser implementada em outras regiões costeiras do Brasil, incluindo monitoramentos de longo prazo. Como apontado anteriormente, as medições contínuas apresentam diversas vantagens. O recente desenvolvimento de equipamentos de baixo custo de medição de CO₂ (“*mini loggers*”) representam avanços envolvendo estudos das concentrações e fluxos de CO₂ em ecossistemas aquáticos em função da alta taxa de aquisição de dados (BASTVINKEN et al., 2015). Apesar desses *mini loggers* terem sido testados apenas em lagos e pequenos rios, podem representar interessante alternativa na aquisição de dados em estuários. Um estudo recente também mostrou aplicações bem sucedidas de equipamentos de espectroscopia de cavidade (“*cavity ring-down spectroscopy, CRDS*”) para medições contínuas das concentrações dissolvidas de CO₂ (¹²CO₂ e ¹³CO₂) e CH₄ (¹²CH₄ e ¹³CH₄) usando sistema de equilíbrio em águas estuarinas (MAHER et al., 2013). Essa técnica representa um grande avanço tecnológico em pesquisas envolvendo a dinâmica desses gases em ambientes costeiros. Tais metodologias surgem como alternativas promissoras para aquisição de dados de alta qualidade em estuários do Brasil. A utilização dessas técnicas que apresentem alta resolução espacial e temporal de aquisição permitirão o estabelecimento de balanços regionais mais precisos, que por sua vez são essenciais para alimentar modelos climáticos globais preditivos.

iv) Comentário Final

Somente há pouco tempo ficou claro que a magnitude e a direção das trocas de CO₂ com a atmosfera é altamente dependente dos balanços de carbono orgânico terrestre e aporte de nutrientes para a costa (FRANKIGNOULLE et al., 1998; VER et al., 1999; GYPENS et al., 2009; BORGES; GYPENS, 2010; CAI et al., 2011). As pressões antropogênicas e as mudanças climáticas irão modificar os fluxos dos gases do efeito estufa, a ciclagem de

carbono e o metabolismo dos ecossistemas na zona costeira. Entretanto, a direção dessas mudanças permanece com elevado grau de incerteza. Algumas simulações de modelos sugerem que se os aportes de nutrientes continuarem a aumentar na taxa atual, os oceanos costeiros tenderão a tornar-se mais heterotróficos, suportados pela maior acumulação de matéria orgânica (RABOUILLE et al., 2001).

Entretanto, como verificado na Baía de Guanabara, a eutrofização pareceu aumentar o sequestro de CO₂ suportando o metabolismo autotrófico. Essa tendência havia sido sugerida no final da década de 90, quando autores indicaram que os aumentos nos aportes de nitrogênio e fosforo para águas costeiras poderiam aumentar o sequestro de CO₂ atmosférico (VER et al., 1999). Simulações recentes de modelos envolvendo aumento do aporte de nitrogênio e fósforo pelos rios também corroboraram essa hipótese de aumento do sequestro de CO₂ (COTRIM DA CUNHA et al., 2007). Adicionalmente, como mostrado por Paerl e Huisman (2008), existe relação entre elevadas temperaturas e maiores florações fitoplanctônicas. Nesse sentido, a Baía de Guanabara parece ser um exemplo de um sistema costeiro com as “condições climáticas futuras” previstas no final da década de 90 (VER et al., 1999), onde prevalecem altos aportes de nitrogênio e fósforo, altas temperaturas e sequestro de CO₂. Entretanto, o sequestro de CO₂ relacionado com a eutrofização pode ser contrabalanceado pela emissão de CH₄.

7 REFERÊNCIAS

- ABRIL, G.; FRANKIGNOULLE, M. Nitrogen – alkalinity interactions in a highly polluted Scheldt Basin (Belgium). **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 844–850, 2001.
- ABRIL, G.; IVERSEN, N. Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary. (Randers Fjord, Denmark). **Marine Ecology, Progress Series**, v. 230, p. 171–181, 2002.
- ABRIL, G. et al. Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 54, p. 241–262, fev. 2002.
- ABRIL, G. et al. Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary. **Marine Ecology Progress Series**, v. 259, p. 129–138, 2003.
- ABRIL, G.; BORGES, A. V. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries. In: TREMBLAY, A. et al. (Eds.). **Greenhouse gases emissions from natural environments and hydroelectric reservoirs: Fluxes and processes**. Berlin: Springer, 2004. p. 187–207.
- ABRIL, G. et al. A massive dissolved inorganic carbon release at spring tide in a highly turbid estuary. **Geophysical Research Letters**, v. 31, n. L09316, 2004.
- ABRIL, G.; RICHARD, S.; GUÉRIN, F. In situ measurements of dissolved gases (CO₂ and CH₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrator. **Science of the Total Environment**, v. 354, n. 2–3, p. 246–251, 2006.
- ABRIL, G. et al. Turbidity limits gas exchange in a large macrotidal estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 83, p. 342–348, jul. 2009.
- ABRIL, G. et al. Technical Note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. **Biogeosciences**, v. 12, n. 1, p. 67–78, 2015.
- ALLEN, M. R. et al. Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne. **Nature**, v. 458, p. 1163–1166, 2009.
- ALLEN, D. et al. Seasonal variation in nitrous oxide and methane emissions from subtropical estuary and coastal mangrove sediments, Australia. **Plant biology (Stuttgart, Germany)**, v. 13, n. 1, p. 126–33, 2011.
- AMARANTE, O. A.; SILVA, F. J. L.; BRASIL, S. **Estado do Rio de Janeiro - Atlas Eólico Eólico**. Rio de Janeiro: SEINPE, 2002. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/publicacoes/download/atlas_eolico/AtlasEolicoRJ.pdf>. Acesso em: jul. 2015.
- ANDERSSON, A. J.; MACKENZIE, F. T. Shallow-Water Oceans: A Source or Sink of Atmospheric CO₂? **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 2, n. 7, p. 348, 2004. doi:10.2307/3868359.

ARAÚJO, M.; NORIEGA, C.; LEFÈVRE, N. Nutrients and carbon fluxes in the estuaries of major rivers flowing into the tropical Atlantic. **Frontiers in Marine Science**, v. 1, p. 1–16, 2014.

ASMUS, H. E.; FERRARI, A. L. Hipótese sobre a causa do tectonismo cenozóico na região sudeste do Brasil. In: PETROBRÁS. **Aspectos estruturais da margem continental leste e sudeste do Brasil**. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/CENPES/DINTEP, 1978. p. 75-88. (Projeto REMAC, 4).

ATKINS, M. L. et al. Carbon dioxide dynamics driven by groundwater discharge in a coastal floodplain creek. **Journal of Hydrology**, v. 493, p. 30–42, 2013. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.04.008.

BADE, D. L. Gas exchange at the air-water interface. In: LIKENS, G. E. (Eds.). **Encyclopedia of Inland Water**. Oxford: Elsevier, 2009. p. 70–78.

BAKKER, D. C. E.; DE BAAR, H. J. W.; DE WILDE, H. P. J. Dissolved carbon dioxide in Dutch coastal waters. **Marine Chemistry**, v. 55, n. 3-4, p. 247–263, 1996.

BANGE, H. W. Nitrous oxide and methane in European coastal waters. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 70, n. 3, p. 361–374, 2006. doi:10.1016/j.ecss.2006.05.042.

BANGE, H. W. et al. Seasonal study of methane and nitrous oxide in the coastal waters of the southern Baltic Sea. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, p. 807-817, 1998.

BANGE, H. W. Nitrous oxide and methane in European coastal waters. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 70, n. 3, p. 361–374, 2006. doi:10.1016/j.ecss.2006.05.042.

BARBIÉRE, E.; COE NETO, R. Spatial and temporal of rainfall of the East Fluminense coast and Atlantic Serra do Mar, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: KNOPPERS, B. A.; BIDONE, E. D.; ABRÃO, J. J. (Eds.). **Environmental geochemistry of coastal lagoon systems of Rio de Janeiro, Brazil**. Rio de Janeiro: FINEP, 1999. p. 123–154.

BARNES, J. et al. Tidal dynamics and rainfall control N₂O and CH₄ emissions from a pristine mangrove creek. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 15, p. L15405, doi:10.1029/2006GL026829, 2006.

BASTVIKEN, D. et al. The Continental Carbon Sink. **Science**, v. 331, p. 50, 2011.

BASTVIKEN, D. et al. Technical Note: Cost-efficient approaches to measure carbon dioxide (CO₂) fluxes and concentrations in terrestrial and aquatic environments using mini loggers. **Biogeosciences**, v. 12, n. 12, p. 3849–3859, 2015. doi:10.5194/bg-12-3849-2015.

BAUER, J. E. et al. The changing carbon cycle of the coastal ocean. **Nature**, v. 504, n. 7478, p. 61–70, 2013.

BENSON, B. B.; KRAUSE, D. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. **Limnology and Oceanography**, v. 29, n. 3, p. 620–632, 1984.

BÉRGAMO, A. S. **Características hidrográficas, da circulação e dos transportes de volume e sal na Baía de Guanabara (RJ):** variações sazonais e moduladas pela maré. São Paulo, 2010. 180 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BERNARDES, A. S. et al. Land-sea interface features of four estuaries on the South America Atlantic coast. **Braz. J. Biol.**, v. 72, p. 761–774, 2012.

BIDONE, E. D.; LACERDA, L. D. The use of DPSIR framework to evaluate sustainability in coastal areas. Case study: Guanabara Bay basin, Rio de Janeiro, Brazil. **Regional Environmental Change**, v. 4, n. 1, p. 5–16, 2004.

BISWAS, H. et al. Spatial and temporal patterns of methane dynamics in the tropical mangrove dominated estuary, NE coast of Bay of Bengal, India. **Journal of Marine Systems**, v. 68, n. 1-2, p. 55–64, 2007. doi:10.1016/j.jmarsys.2006.11.001.

BORGES, A. V.; FRANKIGNOULLE, M. Daily and seasonal variations of the partial pressure of CO₂ in surface seawater along Belgian and southern Dutch coastal areas. **Journal of Marine Systems**, v. 19, n. 4, p. 251–266, 1999.

BORGES, A. V.; FRANKIGNOULLE, M. Short-term variations of the partial pressure of CO₂ in surface waters of the Galician upwelling system. **Progress in Oceanography**, v. 51, n. 2-4, p. 283–302, doi:10.1016/S0079-6611(01)00071-4, 2001.

BORGES, A. V.; FRANKIGNOULLE, M. Distribution and air-water exchange of carbon dioxide in the Scheldt plume off the Belgian coast. **Biogeochemistry**, v. 59, n. 1-2, p. 41–67, 2002.

BORGES, A. V. Atmospheric CO₂ flux from mangrove surrounding waters. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 11, p. 1558, doi:10.1029/2003GL017143, 2003.

BORGES, A. V. Do We Have Enough Pieces of the Jigsaw to Integrate CO₂ Fluxes in the Coastal Ocean? **Estuaries**, v. 28, n. 1, p. 3–27, 2005.

BORGES, A. V.; DELILLE, B.; FRANKIGNOULLE, M. Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. **Geophysical Research Letters**, v. 32, n. 14, GL023053, 2005.

BORGES, A.V.; ABRIL, G. Carbon Dioxide and Methane Dynamics in Estuaries. In: WOLLAST, E.; McLUSKI, D. (Eds). **Treatise on Estuarine and Coastal Science**. Amsterdam: Academic Press, 2011. p. 119–161.

BORGES, A. V et al. Net ecosystem production and carbon dioxide fluxes in the Scheldt estuarine plume. **BMC ecology**, v. 8, p. 15, 2008. doi:10.1186/1472-6785-8-15.

BORGES, A. C. et al. Eutrophication history of Guanabara Bay (SE Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 11, p. 1750–1754, 2009.

BORGES, A. V.; GYPENS, N. Carbonate chemistry in the coastal zone responds more strongly to eutrophication than ocean acidification. **Limnology and Oceanography**, v. 55, n. 1, p. 346–353, 2010.

BOUILLON, S. et al. Importance of intertidal sediment processes and porewater exchange on the water column biogeochemistry in a pristine mangrove creek (Ras Dege, Tanzania). **Biogeosciences**, n. 4, p. 311–322, 2007.

BOUILLON, S. et al. Mangrove production and carbon sinks: a revision of global budget estimates. **Global Biogeochem. Cy.**, v. 22, n. GB2013, 2008.

BOURTON, J. D.; LISS, P. S. **Estuarine Chemistry**. London: Academic Press, 1976.

BOZEC, Y. et al. Diurnal to inter-annual dynamics of pCO₂ recorded by a CARIOCA sensor in a temperate coastal ecosystem (2003-2009). **Marine Chemistry**, v. 126, n. 1-4, p. 13–26, 2011.

BOZEC, Y. et al. Seasonal dynamics of air-sea CO₂ fluxes in the inner and outer Loire estuary (NW Europe). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 100, p. 58–71, 2012.

BRICKER, S. .; FERREIRA, J. .; SIMAS, T. An integrated methodology for assessment of estuarine trophic status. **Ecological Modelling**, v. 169, n. 1, p. 39–60, 2003.

BURGOS, M. et al. Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). **The Science of the total environment**, v. 503-504, p. 179–89, 2015. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.038.

BUSSMANN, I.; SUESS, E. Groundwater seepage in Eckernförde Bay (Western Baltic Sea): effect on methane and salinity distribution of the water column. **Continental Shelf Research**, v. 18, p. 1795-1806, 1998.

CAI, W.-J.; WANG, Y. The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. **Limnology and Oceanography**, v. 43, p. 657–668, 1998.

CAI, W.-J. et al. Oxygen and carbon dioxide mass balance for the estuarine-intertidal marsh complex of five rivers in the Southeastern U.S. **Limnology and Oceanography**, v. 44, n. 3, p. 639–649, 1999.

CAI, W.-J. Riverine inorganic carbon flux and rate of biological uptake in the Mississippi River plume. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 2, p. 1032, 2003.

CAI, W.-J. et al. The geochemistry of dissolved inorganic carbon in a surficial groundwater aquifer in North Inlet, South Carolina, and the carbon fluxes to the coastal ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 4, p. 631–639, 2003.

CAI, W.-J. Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox: CO₂ Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration? **Annual Review of Marine Science**, v. 3, n. 1, p. 123–145, 2011.

CAI, W.-J. et al. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. **Nature Geoscience**, v. 4, n. 11, p. 766–770, 2011.

CALL, M. et al. Spatial and temporal variability of carbon dioxide and methane fluxes over semi-diurnal and spring–neap–spring timescales in a mangrove creek. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 150, p. 211–225, 2015.

CARINI, S. et al. Gas exchange rates in the Parker River estuary, Massachusetts. **Biol. Bull.**, v. 191, p. 333–334, 1996.

CARMOUZE, J.; KNOPPERS, B. A.; VASCONCELOS, P. A. Metabolism of Saquarema Lagoon, Brazil. **Biogeochemistry**, v. 2, 1991.

CARREIRA, R. S. et al. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: An elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, v. 79, n. 3–4, p. 207–227, 2002.

CHAN, D.; WU, Q. Significant anthropogenic-induced changes of climate classes since 1950. **Scientific reports**, v. 5, n. 4, p. 13487, 2015. doi:10.1038/srep13487.

CHANTON, J. P. et al. Gas transport from methane-saturated, tidal freshwater and wetland sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 34, p. 807–819, 1989.

CHEN, C.-C.; GONG, G.-C.; SHIAH, F.-K. Hypoxia in the East China Sea: One of the largest coastal low-oxygen areas in the world. **Marine Environmental Research**, v. 64, n. 4, p. 399–408, 2007.

CHEN, C. T. A.; BORGES, A. V. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂. **Deep-Sea Res.**, v. 56, p. 578–590, 2009.

CHEN, C.-T. A. et al. Air–sea exchanges of CO₂ in the world’s coastal seas. **Biogeosciences**, v. 10, n. 10, p. 6509–6544, 2013.

CHOU, W. C. et al. Seasonality of CO₂ in coastal oceans altered by increasing anthropogenic nutrient delivery from large rivers: Evidence from the Changjiang-East China Sea system. **Biogeosciences**, v. 10, p. 3889–3899, 2013.

CLOERN, J. E. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. **Marine Ecology Progress Series**, v. 210, p. 223–253, 2001.

CLOERN, J. E.; FOSTER, S. Q.; KLECKNER, A. E. Phytoplankton primary production in the world’s estuarine-coastal ecosystems. **Biogeosciences**, v. 11, p. 2477–2501, 2014.

COHEN, J. E. et al. Estimates of coastal populations. **Science**, v. 278, p. 1209–1213, 1997.

CONRAD, R., FRENZEL, P.; COHEN, Y. Methane emission from hypersaline microbial mats: lack of aerobic methane oxidation activity. **FEMS Microbiology and Ecology**, v. 16, p. 297–306, 1995.

COTOVICZ JUNIOR, L. C. et al. A strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Biogeosciences**, v. 12, n. 20, p. 6125–6146, 2015. doi:10.5194/bg-12-6125-2015.

COTRIM DA CUNHA, L. et al. Potential impact of changes in river nutrient supply on global ocean biogeochemistry. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 21, GB4007, 2007. doi:10.1029/2006GB002718.

DAI, M. et al. Effects of an estuarine plume-associated bloom on the carbonate system in the lower reaches of the Pearl River estuary and the coastal zone of the northern South China Sea. **Continental Shelf Research**, v. 28, n. 12, p. 1416–1423, 2008.

DAI, M. et al. Diurnal variations of surface seawater pCO₂ in contrasting coastal environments. **Limnology and Oceanography**, v. 54, n. 3, p. 735–745, 2009.

DALAL, et al. Magnitude and biophysical regulators of methane emission and consumption in the Australian agricultural, forest, and submerged landscapes: a review. **Plant Soil**, v. 309, p. 43–76, 2008.

DAWSON, J. J. et al. Sources and sinks of aquatic carbon in a peatland stream continuum. **Biogeochemistry**, v. 70, n. 1, p. 71–92, 2004.

DE ANGELIS, M. A.; LILLEY, M. D. Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers. **Limnology and Oceanography**, v. 32, p. 716–722, 1987.

DE ANGELIS, M. A. ; SCRANTON, M. I. Fate of methane in the Hudson River and Estuary. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 7, p. 509–523, 1993.

DE ANGELIS, M.; LEE, C. Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton. **Limnology and Oceanography**, v. 39, p. 1298–1308, 1994.

DICKSON, A. G. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. **Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers**, v.28, p. 609–623, 1981.

DICKSON, A. G.; MILLERO, F. J. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 34, n. 10, p. 1733–1743, 1987.

DICKSON, A. G. The carbon dioxide system in seawater: equilibrium chemistry and measurements. In: RIEBESELL, U. et al. (Eds.). **Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting**. [S.l.]: Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2010. p. 260.

DIMOVA, N.; BURNETT, W. C.; LANE-SMITH, D. Improvements in the automated analyses of radon (²²²Rn) and thoron (²²⁰Rn) in water. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 22, p. 8599, 2009.

DITTMAR, T. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. **Glob Biogeochem Cycles**, v. 20, n. GB1012, 2006. doi: 10.1029/2005GB002570.

DONEY, S. C. et al. Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. **Annual Review of Marine Science**, v. 1, n. 1, p. 169–192, 2009.

DONEY, S. C. The growing human footprint on coastal and open-ocean biogeochemistry. **Science (New York, N.Y.)**, v. 328, n. 5985, p. 1512–6, 2010. doi:10.1126/science.1185198.

DRAKE C. L.; BURK C. A. Geological significance of continental margins. In: BURK, C. A.; DRAKE, C. L. (Eds.). **Geology of Continental Margin**. New York: Springer e Verlag, 1974.

DUARTE, C. M. et al. Is Ocean Acidification an Open-Ocean Syndrome? Understanding Anthropogenic Impacts on Seawater pH. **Estuaries and Coasts**, v. 36, n. 2, p. 221–236, 2013.

DÜRR H. H. et al. Worldwide Typology of Nearshore Coastal Systems: Defining the Estuarine Filter of River Inputs to the Oceans. **Estuaries and Coasts**, v. 34, p. 441–458, 2011.

DUTTA, M. K. et al. Biogeochemical dynamics of exogenous methane in an estuary associated to a mangrove biosphere; The Sundarbans, NE coast of India. **Marine Chemistry**, v. 170, p. 1–10, 2015. doi:10.1016/j.marchem.2014.12.006.

EHHALT, D. H. The atmospheric cycle of methane. **Tellus**, v. 26, p. 58–70, 1974.

EYRE, D. E. et al. Metabolism of different benthic habitats and their contribution to the carbon budget of a shallow oligotrophic sub-tropical coastal system (southern Moreton Bay, Australia). **Biogeochemistry**. p. 87–110, 2011. doi:10.1007/s10533-010-9424-7.

FAGAN, K. E.; MACKENZIE, F. T. Air–sea CO₂ exchange in a subtropical estuarine-coral reef system, Kaneohe Bay, Oahu, Hawaii. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 1-2, p. 174–191, 2007. doi:10.1016/j.marchem.2007.01.016.

FEELY, R. A.; DONEY, S. C.; COOLEY, S. R. Ocean Acidification: Present Conditions and Future Changes in a High-CO₂ World. **Oceanography**, v. 22, 2009.

FEEMA. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. **Qualidade da água da Baía da Guanabara – 1990 a 1997**. Rio de Janeiro: Secretaria de Estado de Meio Ambiente, 1998. 187 p.

FENCHEL, T. et al. Microbial diversity and activity in a Danish fjord with anoxic deep waters. **Ophelia**, v. 43, p. 45–100, 1995.

FERRÓN, S. et al. Seasonal study of dissolved CH₄, CO₂ and N₂O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain). **Journal of Marine Systems**, v. 66, n. 1-4, p. 244–257, 2007. doi:10.1016/j.jmarsys.2006.03.021.

FRANKIGNOULLE, M.; GATTUSO, J.-P. Air-sea CO₂ exchange in coastal ecosystems. In: WOLLAST, R.; MACKENZIE, F. T.; CHOU, L. (Eds.). **Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change**. Berlin: Springer-Verlag, 1993. p. 233-248.

FRANKIGNOULLE, M. et al. Carbon Dioxide Emission from European Estuaries. **Science**, v. 282, n. 5388, p. 434–436, 1998.

FRANKIGNOULLE, M.; BORGES, A. V. Direct and indirect pCO₂ measurements in a wide range of pCO₂ and salinity values (the Scheldt estuary). **Aquatic Geochemistry**, v. 7, n. 4, p. 1–8, 2001.

FRANKIGNOULLE, M.; BORGES, A.; BIONDO, R. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments. **Water Resources Management**, v. 35, n. 5, p. 1344–1347, 2001.

FRANKIGNOULLE, M. et al. Carbon dioxide daily variations and atmospheric fluxes over the Great Bahama Bank using a novel autonomous measuring system. **Caribb. J. Sci.**, v. 39, p. 257–264, 2003.

FUNG, I. et al. Three-dimensional model synthesis of global methane cycle. **J. Geophys. Res.**, v. 96, p. 13033–13065, 1991.

GATTUSO J.-P. et al. Coral reefs and carbon dioxide. **Science**, v. 271, p. 1298-1300, 1996.

GATTUSO, J.-P.; FRANKIGNOULLE, M.; WOLLAST, R. Carbon and Carbonate Metabolism in Coastal Aquatic Ecosystems. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v. 29, n. 1, p. 405–434, 1998.

GATTUSO, J.-P. et al. OCEANOGRAPHY. Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO₂ emissions scenarios. **Science (New York, N.Y.)**, v. 349, n. 6243, p. aac4722, 2015. doi:10.1126/science.aac4722.

GAZEAU, F. et al. The European coastal zone: characterization and first assessment of ecosystem metabolism. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 60, n. 4, p. 673–694, 2004. doi:10.1016/j.ecss.2004.03.007.

GAZEAU, F. et al. Net ecosystem metabolism in a micro-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark): evaluation of methods. **Marine Ecology Progress Series**, v. 301, p. 23–41, 2005. doi:10.3354/meps301023.

GCP. Global Carbon Project. 2013. **Methane budget and trends**. Disponível em <www.globalcarbonproject.org/methanebudget>. Acesso em: nov. 2015.

GODOY, J. M. et al. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 227, n. 1-2, p. 157–160, 1998.

GRAN, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. **The Analyst**, v. 77, n. 920, p. 661, 1952.

GUENTHER, M. et al. Dynamics of bacterial carbon metabolism at the entrance of a tropical eutrophic bay influenced by tidal oscillation. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 50, p. 123–133, 2008.

GUENTHER, M. et al. Small time scale plankton structure variations at the entrance of a tropical eutrophic bay (Guanabara bay, Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 60, n. 4, p. 405–414, 2012.

GUENTHER, M.; VALENTIN, J. L. Bacterial and Phytoplankton Production in Two Coastal Systems Influenced By Distinct Eutrophication Processes. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 01, p. 172–178, 2008.

GUIMARÃES, G. P.; DE MELLO, W. Z. Fluxos de óxido nitroso na interface ar-mar na Baía de Guanabara. **Química Nova**, v. 31, p.1613-1620, 2008.

GÜLZOW, W. et al. One year of continuous measurements constraining methane emissions from the Baltic Sea to the atmosphere using a ship of opportunity. **Biogeosciences**, v. 10, n. 1, p. 81–99, 2013.

GUO, X. et al. CO₂ dynamics and community metabolism in the Mississippi River plume. **Limnology and Oceanography**, v. 57, p. 1–17, 2012.

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

HOPE, D. et al. Carbon dioxide and methane evasion from a temperate peatland stream. **Limnology and Oceanography**, v. 46, n. 4, p. 847-857, 2001.

HOPPE, C. J. M. et al. Implications of observed inconsistencies in carbonate chemistry measurements for ocean acidification studies. **Biogeosciences**, v. 9, n. 7, p. 2401–2405, 2012.

HUANG, W.-J. et al. The carbon dioxide system on the Mississippi River-dominated continental shelf in the northern Gulf of Mexico: 1. Distribution and air-sea CO₂ flux. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 120, p. 1429–1445, 2015.

HUETTEL, M. ; BERG, P. ; KPSTKA, J. E. Benthic exchange and biogeochemical cycling in permeable sediments. **Annu. Rev. Mar. Sci.**, v. 6, n. 1, p. 23–51, 2014.

HUNT, C. W.; SALISBURY, J. E.; VANDEMARK, D. CO₂ Input Dynamics and Air-Sea Exchange in a Large New England Estuary. **Estuaries and Coasts**, v. 37, p. 1078–1091, 2014.

IBGE. **Infográficos**: dados gerais do município do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/painel/painel.php?codmun=330455>>. Acesso em: 01 abr. 2015.

IPCC. **Climate Change 2013**: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 1535 p.

JAHNE, B. et al. On parameters influencing air water gas exchange. **Journal of Geophysical Research**, v. 92, n. C2, p. 1937–1349, 1987.

JENNERJAHN, T. et al. Factors controlling dissolved silica in tropical rivers. In: ITTEKKOT, V. et al. (Eds.). **The Role of Silicon in land-Sea Interactions**. Washington: Island Press, 2006. p. 29-51.

HOLMES, et al. Methane production, consumption, and air–sea exchange in the open ocean: An evaluation based on carbon isotopic ratios. **Global Biogeochem. Cycles**, v.14, p. 1–10, 2000.

JIANG, L.-Q.; CAI, W.-J.; WANG, Y. A comparative study of carbon dioxide degassing in river- and marine-dominated estuaries. **Limnology and Oceanography**, v. 53, n. 6, p. 2603–2615, 2008.

JICA. **The study on recuperation of the Guanabara Bay ecosystem**. Tokyo: Japan International Cooperation Agency; Kokusai Kogyo Co., Ltd., 1994. 8 v.

JOESOEUF, A. et al. Air–water fluxes and sources of carbon dioxide in the Delaware Estuary: spatial and seasonal variability. **Biogeosciences**, v. 12, n. 20, p. 6085–6101, 2015. doi:10.5194/bg-12-6085-2015.

KALAS, F. A. et al. Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from an eutrophic coastal bay in SE Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 29, n. 19, p. 2293–2302, 2009.

KELLEY, C. A.; MARTENS, C. S. ; CHANTON, J. P. Variations in sedimentary carbon remineralization rates in the White Oak River estuary, North Carolina. **Limnology and Oceanography**, v. 35, p. 372–383, 1990.

KERR, R. et al. The Western South Atlantic Ocean in a High-CO₂ World: Current Measurement Capabilities and Perspectives. **Environmental management**, v. 57, p. 740–52, 2016. doi:10.1007/s00267-015-0630-x.

KIM, H. C.; LEE, K. Significant contribution of dissolved organic matter to seawater alkalinity. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 20, L20603, 2009.

KIRK, J. T. O. **Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems**. New York: Cambridge University Press, 2011.

KIRSCHKE, S. et al. Three decades of global methane sources and sinks. **Nature Geoscience**, v. 6, n. 10, p. 813–823, 2013. doi:10.1038/ngeo1955.

KJERFVE, B. et al. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 17, n. 13, p. 1609–1643, 1997.

KJERFVE, B. Coastal Lagoon Processes. In: KJERFVE, B. (Ed.). **Coastal Lagoon Processes**. Amsterdam: Elsevier Oceanography Series, 1994. p. 1-8.

KNOPPERS, B. A. Aquatic primary production in coastal lagoons. In: KJERFVE, B. (Ed.). **Coastal lagoon processes**. Amsterdam: Elsevier Oceanography Series, 1994. p. 243–286.

KNOPPERS, B. A. et al. The São Francisco Estuary, Brazil. In: WANGERSKY, P. (Ed.). **Estuaries, Pollution. The Handbook of Environmental Chemistry**. Berlin: Springer, 2005. p. 51-70.

KNOPPERS, B. A.; CARMOUZE, J. P.; MOREIRA-TURCQO, P. F. Nutrient dynamics, metabolism and eutrophication of lagoons along the east Fluminense coast, state of Rio de Janeiro, Brazil. In: KNOPPERS, B. A.; BIDONE, E. D.; ABRÃO, J. J. (Eds.). **Environmental geochemistry of coastal lagoon systems of Rio de Janeiro, Brazil**. Rio de Janeiro: FINEP, 1999. p. 123–154.

KNOPPERS, B. A. et al. A interface Terra- Mar do Brasil. In: PEREIRA, R. C.; SOARES-GOMES, A. (Eds.). **Biologia marinha**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2009, p. 529-553.

KOEVE, W.; OSCHLIES, A. Potential impact of DOM accumulation on fCO₂ and carbonate ion computations in ocean acidification experiments. **Biogeosciences**, v. 9, p. 3787-3798, 2012.

KONÉ, Y. J. M. et al. Seasonal variability of carbon dioxide in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). **Estuar. Coast.**, v. 32, p. 246– 260, 2009.

KONÉ, Y. J. M. et al. Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). **Biogeochemistry**, v. 100, n. 1-3, p. 21–37, 2010. doi:10.1007/s10533-009-9402-0.

KÖRTZINGER, A. A significant CO₂ sink in the tropical Atlantic Ocean associated with the Amazon River plume. **Geophys. Res.**, v. 30, p. 2287, 2003.

KRISTENSEN, E. et al. Emission of CO₂ and CH₄ to the atmosphere by sediments and open waters in two Tanzanian mangrove forests. **Marine Ecology Progress Series**, v. 370, p. 53–67, 2008. doi:10.3354/meps07642.

LAGRULA, J. Hypsographic curve. In: FAIRBRIDGE, R. W. (Ed.). **Encyclopedia of Oceanography**. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1966. p. 364-366.

LARUELLE, G. G. et al. Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 15, 2010. doi:10.1029/2010GL043691.

LARUELLE, G. G. et al. Global multi-scale segmentation of continental and coastal waters from the watersheds to the continental margins. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 17, n. 5, p. 2029–2051, 2013. doi:10.5194/hess-17-2029-2013.

LE QUÉRÉ, C. et al. Global carbon budget 2014. **Earth System Science Data**, v. 7, n. 1, p. 47–85, 2015. doi:10.5194/essd-7-47-2015.

LE QUÉRÉ, C. et al. Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. **Nature Geoscience**, v. 2, n. 12, p. 831–836, 2009.

LEE, K. et al. The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans. **Geochimica et Cosmochimica Acta.**, v. 74, p. 1801–1811, 2010.

LILLEY, M. D.; DE ANGELIS, M. A.; OLSON, E. J. Methane concentrations and estimated fluxes from Pacific northwest rivers. In: ADAMS, D. D.; SEITZINGER, S. P.; CRILL, P. M. (Eds.). **Cycling of Reduced Gases in the Hydrosphere**. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1996. p. 187–196.

LOICZ. **Land - Ocean Interactions in the Coastal Zone**. 2006. Disponível em: <<http://www.loicz.org/products/publication/newsletter/index.html.en>>. Acesso em: jul. 2011.

MCGINNIS, D. F. et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? **Journal of Geophysical Research**, v. 111, n. C9, p. C09007, 2006. doi:10.1029/2005JC003183.

MAGALHÃES, C. M.; BORDALO, A. A.; WIEBE, W. J. Temporal and spatial patterns of intertidal sediment-water nutrient and oxygen fluxes in the Douro River estuary, Portugal. **Marine Ecology Progress Series**, v. 233, p. 55-71, 2002.

MAHER, D. T. et al. Methane and carbon dioxide dynamics in a subtropical estuary over a diel cycle: Insights from automated in situ radioactive and stable isotope measurements. **Marine Chemistry**, v. 168, p. 69–79, 2015.

MAHER, D. T. et al. Novel use of cavity ring-down spectroscopy to investigate aquatic carbon cycling from microbial to ecosystem scales. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 22, p. 12938–45, 2013. doi:10.1021/es4027776.

MAHER, D. T.; EYRE, B. D. Carbon budgets for three autotrophic Australian estuaries: Implications for global estimates of the coastal air-water CO₂ flux. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 26, n. 1, p. GB1032, 2012.

MARION, G. M. et al. pH of seawater. **Marine Chemistry**, v. 126, n. 1-4, p. 89–96, 2011.

MARTENS, C. S. ; BENNER, R. A. Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. 1. Dissolved gases. **Limnology and Oceanography**, v. 22, p. 10–25, 1977.

MARTENS, C. S.; KLUMP, J. V. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin – I. Methane sediment–water exchange processes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 471–490, 1980.

MARTENS, C. S.; ALBERT, D. B.; ALPERIN, M. J. Biogeochemical processes controlling methane in gassy coastal sediments—Part 1. A model coupling organic matter flux to gas production, oxidation and transport. **Continental Shelf Research**, v. 18, n. 14-15, p. 1741–1770, 1998.

MATTHEWS, H. D. et al. The proportionality of global warming to cumulative carbon emissions. **Nature**, v. 459, n. 7248, p. 829–832, 2009.

MEYBECK, M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. **American Journal of Science**, v. 282, p. 401-450, 1982

- MEDEIROS, P. R. P. et al. Changes in Nutrient Loads (N, P and Si) in the São Francisco Estuary after the Construction of Dams Medeiros. **Braz. Arch. Biol. Technol.**, v. 54, n. 2, 2011.
- MEHRBACH, C. et al. Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. **Limnology and Oceanography**, v. 18, n. 6, p. 897-907, 1973.
- MEIRE, L. et al. Glacial meltwater and primary production are drivers of strong CO₂ uptake in fjord and coastal waters adjacent to the Greenland Ice Sheet. **Biogeosciences**, v. 12, n. 8, p. 2347–2363, 2015. doi:10.5194/bg-12-2347-2015.
- MIDDELBURG, J. J. et al. Methane distribution in tidal estuaries. **Biogeochemistry**, v. 59, p. 95–119, 2002
- MILLERO, F. J. Marine solution chemistry and ionic interactions. **Marine Chemistry**, v. 30, p. 205–229, 1990. doi:10.1016/0304-4203(90)90071-J.
- MILLERO, F. J. The marine inorganic carbon cycle. **Chem. Rev.**, v. 107, p. 308-341, 2007.
- MILLIMAN, J. D.; SYVITSKI, J. P. M. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers. **Journal of Geology**, v. 100, p. 525-544, 1992.
- MONTEITH, J. L. Climate and the efficiency of crop production in Britain. **Britain, Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. B**, v. 281, n. 277-294, 1977.
- MUSENZE, R. S. et al. Methane and nitrous oxide emissions from a subtropical estuary (the Brisbane River estuary, Australia). **The Science of the total environment**, v. 472, p. 719–29, 2014. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.085.
- NIRMAL RAJKUMAR, a et al. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India. **Marine pollution bulletin**, v. 56, n. 12, p. 2043–51, 2008. doi:10.1016/j.marpolbul.2008.08.005.
- NIXON, S. W. Coastal marine eutrophication: a definition, social causes, and future concerns, **Ophelia**, v. 41, p. 199–219, 1995.
- NORIEGA, C. et al. Spatial and temporal variability of CO₂ fluxes in tropical estuarine systems near areas of high population density in Brazil. **Regional Environmental Change**, v. 15, n. 4, p. 619–630, 2014.
- NORIEGA, C.; ARAUJO, M. Carbon dioxide emissions from estuaries of northern and northeastern Brazil. **Scientific reports**, v. 4, p. 6164, 2014.
- ODUM, H. T. Primary Production in Flowing Waters. **Limnology and Oceanography**, v. 1, n. 2, p. 102–117, 1956.

OREMLAND, R. S.; POLCIN, S. Methanogenesis and sulfate reduction: competitive and non-competitive substrates in estuarine sediments. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 44, p. 1270–1276, 1982.

ORR, J. C. et al. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. **Nature**, v. 437, n. 7059, p. 681–686, 2005.

ORR, J. C.; EPITALON, J.-M.; GATTUSO, J.-P. Comparison of ten packages that compute ocean carbonate chemistry. **Biogeosciences**, v. 12, n. 5, p. 1483–1510, 2015. doi:10.5194/bg-12-1483-2015.

ORTIZ-LLORENTE, M. J.; ALVAREZ-COBELAS, M. Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands. **Atmospheric Environment**, v. 59, p. 328–337, 2012. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.05.031.

OSUDAR, R. et al. Environmental factors affecting methane distribution and bacterial methane oxidation in the German Bight (North Sea). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 160, p. 10–21, 2015. doi:10.1016/j.ecss.2015.03.028.

PAERL, H. W.; HUISMAN, J. Climate. Blooms like it hot. **Science (New York, N.Y.)**, v. 320, n. 5872, p. 57–58, 2008. doi:10.1126/science.1155398.

PARANHOS, R.; PEREIRA, A. P.; MAYR, L. M. Diel Variability of Water Quality. **Environmental Monitoring and Assessment**, p. 131–141, 1998.

PURVAJA, R.; RAMESH, R. Natural and Anthropogenic Methane Emission from Coastal Wetlands of South India. **Environmental Management**, v. 27, n. 4, p. 547–557, 2001. doi:10.1007/s002670010169.

PRITCHARD, D. W. What is an Estuary: Physical View Point. In: LAUFF, G. H. (Ed.). **Estuaries**. Washington: American Association for Advance of Science, 1967. p. 3-5.

RABALAIS, N. et al. Global change and eutrophication of coastal waters. **ICES J. Mar. Sci.**, v. 66, n. 1528-1537, 2009.

RAYMOND, P. A.; CARACO, N. F.; COLE, J. J. Carbon Dioxide Concentration and Atmospheric Flux in the Hudson River. **Estuaries**, v. 20, n. 2, p. 381, 1997.

RAYMOND, P. A.; COLE, J. J. Gas Exchange in Rivers and Estuaries: Choosing a Gas Transfer Velocity. **Estuaries**, v. 24, n. 2, p. 312, 2001.

RAYMOND, P. a et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters. **Nature**, v. 503, n. 7476, p. 355–9, 2013. doi:10.1038/nature12760.

REBELLO, A. L.; PONCIANO, C. R.; MELGES, L. H. Avaliação da Produtividade Primária e da Disponibilidade de Nutrientes na Baía de Guanabara. **An. Acad. bras. Ci.**, v. 60, p. 419–430, 1988.

REGNIER, P. et al. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. **Nature Geoscience**, v. 6, n. 8, p. 597–607, 2013. doi:10.1038/ngeo1830.

REYES, E.; MERINO, M. Diel Dissolved Oxygen Dynamics and Eutrophication in a Shallow, Well-Mixed Tropical Lagoon (Cancun, Mexico). **Estuaries**, v. 14, n. 4, p. 372, 1991.

RIBEIRO, C.; KJERFVE, B. Anthropogenic influence on the water quality in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Regional Environmental Change**, v. 3, n. 1-3, p. 13–19, 2002.

ROBBINS, L. L. et al. **CO₂ Calc**: a user-friendly seawater carbon calculator for Windows, Max OS X, and iOS (iPhone). Florida: U.S. Geological Survey Open-File Report, 2010. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/of/2010/1280/>>. Acesso em: jan. 2013.

RUIZ-HALPERN, S. et al. Air-water exchange and vertical profiles of organic carbon in a subarctic fjord. **Limnol. Oceanogr.**, v. 55, p. 1733–1740, 2010.

RYSGAARD, S. et al. High air–sea CO₂ uptake rates in nearshore and shelf areas of Southern Greenland: Temporal and spatial variability. **Marine Chemistry**, v. 128-129, p. 26–33, 2012.

SABINE, C. L. et al. The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂. **Science**, v. 305, n. 5682, p. 367–371, 2004.

SANTOS, I. R.; MAHER, D. T.; EYRE, B. D. Coupling automated radon and carbon dioxide measurements in coastal waters. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 14, p. 7685–7691, 2012.

SANTOS, V. S. et al. Auto- and heterotrophic nanoplankton and filamentous bacteria of Guanabara Bay (RJ, Brazil): estimates of cell/filament numbers versus carbon content. **Brazilian Journal of oceanography**, v. 55, n. 2, p. 133–143, 2007.

SANTOS, I. R. et al. Porewater exchange as a driver of carbon dynamics across a terrestrial-marine transect: Insights from coupled ²²²Rn and pCO₂ observations in the German Wadden Sea. **Marine Chemistry**, v. 171, p. 10–20, 2015. doi:10.1016/j.marchem.2015.02.005.

SARMA, V. V. S. S. et al. Carbon dioxide emissions from Indian monsoonal estuaries. **Geophysical Research Letters**, v. 39, n. 3, 2012.

SARMIENTO, J. L.; GRUBER, N. **Ocean Biogeochemical Dynamics**. Princeton: Princeton Univ. Press., 2006.

SCRANTON, M. I. ; McSHANE, K. Methane fluxes in the southern North Sea: the role of European rivers. **Continental Shelf Research**, v. 11, p. 37–52, 1991.

SCRIPSS. **Scripps CO₂ Program**. 2015. Disponível em <scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>. Acesso em: dez. 2015.

SILVENNOINEN, H. et al. Greenhouse gas fluxes from the eutrophic Temmesjoki River and its Estuary in the Liminganlahti Bay (the Baltic Sea). **Biogeochemistry**, v. 90, n. 2, p. 193–208, 2008. doi:10.1007/s10533-008-9244-1.

SMITH, S. V.; SWANEY, D. P.; TALAUE-MCMANUS, L. Carbon– Nitrogen–Phosphorus fluxes in the coastal zone: The LOICZ approach to global assessment. In: LIU, K. et al. (Eds.). **Carbon and nutrient fluxes in continental margins**. Berlin: Springer-Verlag, 2010. p. 575–586.

STURM, K. et al. Sources and sinks of methane and nitrous oxide in the subtropical Brisbane River estuary, South East Queensland, Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 168, n. November, p. 10–21, 2016. doi:10.1016/j.ecss.2015.11.002.

SOUZA, M. F. L. et al. Net Ecosystem Metabolism and Nonconservative Fluxes of Organic Matter in a Tropical Mangrove Estuary, Piauí River (NE of Brazil). **Estuaries and Coasts**, v. 32, n. 1, p. 111–122, 2009.

STOCKER, T. F. et al. **Climate Change 2013: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. United Kingdom: [s.n.], 2013.

STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analysis**. Ottawa: [Queen's Printer], 1968.

SUNDA, W. G.; CAI, W.-J. Eutrophication induced CO₂-acidification of subsurface coastal waters: interactive effects of temperature, salinity, and atmospheric PCO₂. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 19, p. 10651–9, 2012.

TAKAHASHI, T. et al. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 49, n. 9-10, p. 1601–1622, 2002.

TAKAHASHI, T. et al. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea–air CO₂ flux over the global oceans. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 56, n. 8-10, p. 554–577, 2009.

UPSTILL-GODDARD, R. C. et al. Methane in the southern North Sea: Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 14, n. 4, p. 1205–1217, 2000. doi:10.1029/1999GB001236.

VALENTIN, J. L. et al. O sistema planktonico da baía de Guanabara: Síntese do conhecimento. **Oecologia Brasiliensis**, v. 7, n. 1, p. 35-59, 1999.

VER, L. M. B.; MACKENZIE, F. T.; LERMAN, A. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. **Chemical Geology**, v. 159, n. 1-4, p. 283–304, 1999. doi:10.1016/S0009-2541(99)00042-X.

VILLAC, M. C.; TENENBAUM, D. R. The phytoplankton of Guanabara Bay, Brazil: I. historical account of its biodiversity. **Biota Neotropica**, v. 10, n. 2, 2010.

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

WANG, Z. A.; CAI, W. Carbon dioxide degassing and inorganic carbon export from a marsh-dominated estuary (the Duplin River): A marsh CO₂ pump. **Limnology and Oceanography**, v. 49, n. 2, p. 341–354, 2004.

WANNINKHOF, R. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange. **Journal of Geophysical Research**, v. 97, n. C5, p. 7373–7382, 1992.

WARD, B. B. et al. Methane oxidation and methane fluxes in the ocean surface layer and deep anoxic waters. **Nature**, v. 327, p.226–229, 1987. doi:10.1038/327226a01987.

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.

WHITICAR, M. J. Diagenetic relationship of methanogenesis, nutrients, acoustic turbidity, pockmarks and freshwater seepages in Eckernförde Bay. **Marine Geology**, v. 182, p. 29 – 53, 2002.

WMO. **World Meteorological Organization**. 2015. Disponível em: < <https://www.wmo.int/media/content/wmo-2015-likely-be-warmest-record-2011-2015-warmest-five-year-period>>. Acesso em: dez. 2015.

WOLLAST, R.; MACKENZIE, F. T. Global biogeochemical cycles and climate. In: BERGER, A. (Ed.). **Climate and Geo-sciences**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1989. p. 453-473.

WOLLAST, R. The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks. In: MONTOURA, R. F. C.; MARTIN, J. M.; WOLLAST, R. (Eds.). **Ocean margin processes in global change**. [S.l.]: Wiley Intersciences Publishers, 1991. p. 365-381.

WOLLAST, R. Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. In: BRINK, K.; ROBINSON, A. **The Sea**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 1998. p. 213-252.

WU, C. S.; RØY, H.; BEER, D. DE. Methanogenesis in sediments of an intertidal sand flat in the Wadden Sea. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 164, p. 39–45, 2015. doi:10.1016/j.ecss.2015.06.031.

YATES, K. K. et al. Diurnal variation of oxygen and carbonate system parameters in Tampa Bay and Florida Bay. **Marine Chemistry**, v. 104, n. 1-2, p. 110–124, 2007.

YUAN, X. C. et al. Influence of seasonal monsoons on net community production and CO₂ in subtropical Hong Kong coastal waters. **Biogeosciences**, v. 8, n. 2, p. 289–300, 2011.

ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. A. **CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes**. Amsterdam: Elsevier Oceanography Series, 2001. 346 p.

ZEEBE, R. E. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO_2 , HCO_3^- , and CO_3^{2-} and their dependence on isotopic mass. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 75, p. 2483-2498, 2011.

ZHAI, W.; DAI, M. On the seasonal variation of air – sea CO_2 fluxes in the outer Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. **Marine Chemistry**, v. 117, n. 1-4, p. 2–10, 2009.

ZHAI, W.; DAI, M.; GUO, X. Carbonate system and CO_2 degassing fluxes in the inner estuary of Changjiang (Yangtze) River, China. **Marine Chemistry**, v. 107, n. 3, p. 342–356, 2007.

ZHANG, G. et al. Methane in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. **Biogeochemistry**, v. 91, n. 1, p. 71–84, 2008. doi:10.1007/s10533-008-9259-7.

ZHANG, L.; XUE, M.; LIU, Q. Distribution and seasonal variation in the partial pressure of CO_2 during autumn and winter in Jiaozhou Bay, a region of high urbanization. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 1, p. 56–65, 2012

ZHANG, C. et al. Diurnal and seasonal variations of carbonate system parameters on Luhuitou fringing reef, Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 96, p. 65–74, 2013.

8 APÊNDICES[§]

8.1 APÊNDICE 1

Supporting Information 1

Rank of CH₄ concentrations for estuarine systems worldwide presented in Figure 6 of the manuscript.

Rank	Average CH ₄ (nmol L ⁻¹)	Reference
1	2200	Polluted Adyar River Estuary, India (Nirmal Rajkumar et al. 2008)
2	1858	Sector 2, Guanabara Bay, This Study
3	590	Polluted Guadalete River Estuary, Spain (Burgos et al. 2015)
4	456	Guanabara Bay, This study
5	411	Mtoni and Ras Dege, Tanzanian Mangrove (Kristensen et al. 2008)
6	380	Kalighat Creek, Mangrove-Associated Waters, Bay of Bengal (Linto et al. 2014)
7	353	Estuary in the Liminganlahti Bay, Finland (Silvennoinen et al. 2008)
8	352	Rhine Estuary, European Atlantic coast (Middelburg et al. 2002)
9	334	Wright Mio Creek, Mangrove-Associated Waters, Bay of Bengal (Linto et al. 2014)
10	298	Sector 5, Guanabara Bay, This Study
11	276	Ca Mau mangrove creeks, Vietnam (Borges and Abril 2011)
12	242	Pulicat lake shallow estuary, India (Shalini et al. 2006)
13	233	Aby Lagoon, Ivory Coast (Koné et al. 2010)
14	225	Cauvery delta, mangrove ecosystem, South India (Krithika et al. 2008)
15	183	Sado Estuary, European Atlantic coast (Middelburg et al. 2002)
16	175	Tendo lagoon, Ivory Coast (Koné et al. 2010)
17	171	Randers Fjord, Denmark (Abril and Iversen 2002)

[§] Apêndices 8.1, 8.2 e 8.3 formatados segundo normas do periódico **Limnology and Oceanography** e inseridos no referido periódico como *supporting information 1, 2 e 3*, respectivamente.

18	169	Sector 1, Guanabara Bay, This Study
19	169	Potou lagoon, Ivory Coast (Koné et al. 2010)
20	164	Humber estuary, England (Upstill-Goddard et al. 2000)
21	152	Ebrié Lagoon, Ivory Coast (Koné et al. 010)
22	149	Sector 4, Guanabara Bay, This Study
23	141	Mekong river estuary, Vietnam (Borges and Abril 2011)
24	140	Sector 3, This Study, Guanabara Bay
25	131	Scheldt Estuary, European Atlantic coast (Middelburg et al. 2002)
26	131	Danube Estuary, north-western Black Sea, (Amouroux et al. 2002)
27	125	Arcachon Lagoon, France (Deborde et al. 2010)
28	116	Tyne estuary, England (Upstill-Goddard et al. 2000)
29	99	Ems Estuary, European Atlantic coast (Middelburg et al. 2002)
30	73	Sundarban estuary, mangrove dominated, India (Biswas et al. 2007)
31	71	Grand-Lahou Lagoon, Ivory Coast (Koné et al. 2010)
32	69	Sundarban estuary, mangrove dominated, India (Dutta et al. 2015)
33	68	Ras Dege, pristine mangrove creek, Tanzania (Bouillon et al. 2007)
34	61	Pearl River Estuary, China (Zhou et al. 2009)
35	53	Southern Moreton Bay, mangrove creek, Australia (Call et al. 2015)
36	46	Gironde Estuary, European Atlantic coast (Middelburg et al. 2002)
37	15	Changjiang (Yangtze River) Estuary, China (Zhang et al. 2008)

References

- Abril, G. and N. Iversen. 2002. Methane dynamics in a shallow, non-tidal, estuary (Randers Fjord, Denmark). *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 230: 171–181.
- Amouroux, D., G. Roberts, S. Rapsomanikis, and M. O. Andreae. 2002. Biogenic Gas (CH₄, N₂O, DMS) Emission to the Atmosphere from Near-shore and Shelf Waters of the North-western Black Sea. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 54: 575–587. doi:10.1006/ecss.2000.0666
- Biswas, H., S. K. Mukhopadhyay, S. Sen, and T. K. Jana. 2007. Spatial and temporal patterns of methane dynamics in the tropical mangrove dominated estuary, NE coast of Bay of Bengal, India. *Journal of Marine Systems* 68: 55–64. doi: 10.1016/j.jmarsys.2006.11.001

- Bouillon, S., J. J. Middelburg, F. Dehairs, A. V. Borges, G. Abril, M. R. Flindt, S. Ulomi, and E. Kristensen. 2007. Importance of intertidal sediment processes and porewater exchange on the water column biogeochemistry in a pristine mangrove creek (Ras Dege, Tanzania). *Biogeosciences* 4: 311–322. doi: 10.5194/bg-4-311-2007
- Burgos, M., A. Sierra, T. Ortega, and J. M. Forja. 2015. Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). *Sci. Total Environ.* 503-504: 179–189. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.038
- Call, M., D. T. Maher, I. R. Santos, S. Ruiz-Halpern, P. Mangion, C. J. Sanders, D. V. Erler, J. M. Oakes, J. Rosentreter, R. Murray, and B. D. Eyre. 2015. Spatial and temporal variability of carbon dioxide and methane fluxes over semi-diurnal and spring–neap–spring timescales in a mangrove creek. *Geochim. Cosmochim. Acta* 150: 211–225. doi: 10.1016/j.gca.2014.11.023
- Deborde, J., and others. 2010. Methane sources, sinks and fluxes in a temperate tidal Lagoon: The Arcachon lagoon (SW France). *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 89: 256-266. doi: 10.1016/j.ecss.2010.07.013
- Dutta, M. K., R. Mukherjee, T. K. Jana, and S. K. Mukhopadhyay. 2015. Biogeochemical dynamics of exogenous methane in an estuary associated to a mangrove biosphere; The Sundarbans, NE coast of India. *Mar. Chem.* 170: 1–10. doi: 10.1016/j.marchem.2014.12.006
- Koné, Y. J. M., G. Abril, B. Delille, and A. V. Borges. 2010. Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Biogeochemistry* 100: 21-37. doi: 10.1007/s10533-009-9402-0
- Kristensen, E., M. R. Flindt, S. Ulomi, A. V. Borges, G. Abril, and S. Bouillon. 2008. Emission of CO₂ and CH₄ to the atmosphere by sediments and open waters in two Tanzanian mangrove forests. *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 370: 53–67. doi: 10.3354/meps07642
- Krithika, K., R. Purvaja, and R. Ramesh. 2008. Fluxes of methane and nitrous oxide from an Indian mangrove, *Curr. Sci.* 94: 218-224.
- Linto, N., J. Barnes, R. Ramesh, J. Divia, R. Purvaja, and R. C. Upstill-Goddard. 2014. Carbon Dioxide and Methane Emissions from Mangrove-Associated Waters of the Andaman Islands, Bay of Bengal. *Estuaries Coasts* 37: 381–398. doi: 10.1007/s12237-013-9674-4
- Middelburg, J. J., J. Nieuwenhuize, N. Iversen, N. Høgh, H. de Wilde, W. Helder, R. Seifert, and O. Christof. 2002. Methane distribution in tidal estuaries. *Biogeochemistry* 59: 95–119.
- Nirmal Rajkumar, A., J. Barnes, R. Ramesh, R. Purvaja, and R. C. Upstill-Goddard. 2008. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India. *Mar. Pollut. Bull.* 56: 2043–2051. doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.08.005
- Silvennoinen, H., A. Liikanen, J. Rintala, and P. J. Martikainen. 2008. Greenhouse gas fluxes from the eutrophic Temmesjoki River and its Estuary in the Liminganlahti Bay (the Baltic Sea), *Biogeochemistry* 90: 193–208. doi: 10.1007/s10533-008-9244-1
- Shalini, A., R. Ramesh, R. Purvaja, and J. Barnes. 2006. Spatial and temporal distribution of methane in an extensive shallow estuary, south India, *J. Earth Syst. Sci.* 115: 451–460.
- Upstill-Goddard, R. C., J. Barnes, T. Frost, S. Punshon, and N. J. P. 2000. Methane in the Southern North Sea: low salinity inputs, estuarine removal and atmospheric flux. *Global Biogeochem. Cycles* 14 : 1205–1217.
- Zhang, G., J. Zhang, S. Lui, J. Ren, J. Xu, and F. Zhang. 2008. Methane in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. *Biogeochemistry* 91: 71–84. doi: 10.1007/s10533-008-9259-7

Zhou, H., X. Yin, Q. Yang, H. Wang, Z. Wu, and S. Bao. 2009. Distribution, source and flux of methane in the western Pearl River Estuary and northern South China Sea. *Mar. Chem.* 117: 21–31. doi: 10.1016/j.marchem.2009.07.011

8.2 APÊNDICE 2

Supporting Information 2

Cross system analysis of average CH₄ (nmol L⁻¹) vs. pCO₂ (µatm) concentrations for estuarine systems worldwide related in the figure 7 of the manuscript.

Site	CH ₄ (nmol L ⁻¹)	CO ₂ (µatm)	Reference
<i>Large Partially/Permanent Stratified Estuaries</i>			
Guanabara Bay	456	360	This study; (Cotovicz Jr et al. 2015)
Liminganlahti Bay	353	660	(Silvennoinen et al. 2008)
Rhine Estuary	352	878	(Frankignoule et al. 1998; Middelburg et al. 2002)
Aby Lagoon	233	219	(Koné et al. 2009, 2010)
Tendo Lagoon	175	1055	(Koné et al. 2009, 2010)
Mekong Estuary	141	1365	(Borges and Abril 2011)
Ems Estuary	99	1656	(Frankignoule et al. 1998; Middelburg et al. 2002)
<i>Large/Small Mixed Estuaries</i>			
Mtoni Creek	411	2791	(Kristensen et al. 2008)
Kalighat Creek	380	3162	(Linto et al. 2014)
Wright Myo Creek	334	3398	(Linto et al. 2014)
Ca Mau Mangrove Creeks	276	2924	(Borges and Abril 2011)
Sado Estuary	183	1814	(Frankignoule et al. 1998; Middelburg et al. 2002)
Potou Lagoon	169	3089	(Koné et al. 2009, 2010)
Ebrié Lagoon	152	2162	(Koné et al. 2009; 2010)
Scheldt Estuary	131	2783	(Frankignoule et al. 1998; Middelburg et al. 2002)
Grand-Lahou Lagoon	71	1454	(Koné et al. 2009, 2010)
Ras Dege Dreek	68	2265	(Bouillon et al. 2007)
Moreton Bay Mangrove Creek	53	1817	(Call et al. 2015)
Gironde Estuary	46	947	(Frankignoule et al. 1998; Middelburg et al. 2002)

References

- Borges, A. V. and G. Abril. 2011. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries, p. 119–161. In W. Eric and M. Donald [eds.], *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Academic Press.
- Bouillon, S., J. J. Middelburg, F. Dehairs, A. V. Borges, G. Abril, M. R. Flindt, S. Ulomi, and E. Kristensen. 2007. Importance of intertidal sediment processes and porewater exchange on the water column biogeochemistry in a pristine mangrove creek (Ras Dege, Tanzania). *Biogeosciences* 4: 311–322. doi: 10.5194/bg-4-311-2007
- Call, M., D. T. Maher, I. R. Santos, S. Ruiz-Halpern, P. Mangion, C. J. Sanders, D. V. Erler, J. M. Oakes, J. Rosentreter, R. Murray, and B. D. Eyre. 2015. Spatial and temporal variability of carbon dioxide and methane fluxes over semi-diurnal and spring–neap–spring timescales in a mangrove creek. *Geochim. Cosmochim. Acta* 150: 211–225. doi: 10.1016/j.gca.2014.11.023

- Cotovicz Jr., L. C., B. A. Knoppers, N. Brandini, S. J. Souza Santos, G. Abril. 2015. A large CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Biogeosciences Discuss.* 12: 1–50. doi: 10.5194/bgd-12-4671-2015
- Frankignoulle, M., G. Abril, A. V. Borges, I. Bourge, C. Canon, B. Delille, E. Libert, and J.-M. Théate. 1998. Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science* 282: 434–436. doi: 10.1126/science.282.5388.434
- Koné, Y. J. M., G. Abril, K. N. Kouadio, B. Delille, and A. V. Borges. 2009. Seasonal variability of carbon dioxide in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Estuaries Coasts* 32: 246–260. doi: 10.1007/s12237-008-9121-0
- Koné, Y. J. M., G. Abril, B. Delille, and A. V. Borges. 2010. Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Biogeochemistry* 100: 21–37. doi: 10.1007/s10533-009-9402-0
- Kristensen, E., M. R. Flindt, S. Ulomi, A. V. Borges, G. Abril, and S. Bouillon. 2008. Emission of CO₂ and CH₄ to the atmosphere by sediments and open waters in two Tanzanian mangrove forests. *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 370: 53–67. doi: 10.3354/meps07642
- Linto, N., J. Barnes, R. Ramesh, J. Divia, R. Purvaja, R. C. Upstill-Goddard. 2014. Carbon Dioxide and Methane Emissions from Mangrove-Associated Waters of the Andaman Islands, Bay of Bengal, *Estuaries Coasts* 37: 381–398. doi: 10.1007/s12237-013-9674-4
- Maher, D. T., K. Cowley, I. R. Santos, P. Macklin, and B. D. Eyre. 2015 Methane and carbon dioxide dynamics in a subtropical estuary over a diel cycle: Insights from automated in situ radioactive and stable isotope measurements *Mar. Chem.* 168: 69–79. doi: 10.1016/j.marchem.2014.10.017
- Middelburg, J. J., J. Nieuwenhuize, N. Iversen, N. Høgh, H. de Wilde, W. Helder, R. Seifert, and O. Christof. 2002. Methane distribution in tidal estuaries. *Biogeochemistry* 59: 95–119.
- Silvennoinen, H., A. Liikanen, J. Rintala, and P. J. Martikainen. 2008. Greenhouse gas fluxes from the eutrophic Temmesjoki River and its Estuary in the Liminganlahti Bay (the Baltic Sea), *Biogeochemistry* 90: 193–208. doi: 10.1007/s10533-008-9244-1

8.3 APÊNDICE 3

Supporting Information 3

A chronologic compiled data of aquatic CH₄ concentrations, saturation states and air-water fluxes for estuaries worldwide. The table shows the ranges and average values (in parenthesis). Important to stress that in all studies the CH₄ fluxes were indirectly estimated using a variety of gas transfer velocity coefficients and the concentrations gradient between the surface water and the overlying atmospheric air, except in Nirmal-Rajkumar et al. (2008), that also measured directly the fluxes using free-float acrylic chamber.

System	Concentration (nmol L ⁻¹)	Saturation (%)	Fluxes (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Comments	Reference
Three Oregon Coast Estuaries	5.7-697	-	0.003-1.75 (0.14)	Undisturbed to moderately polluted	de Angelis and Lilley (1987)
Hudson Tidal River	50-940	-	0.11-0.97 (0.46)	Partially mixed estuary	de Angelis and Scranton (1993)
Orinoco River Plume	3-176 (43)	-	-	Orinoco River Plume	Jones and Amador (1993)
US Estuaries	12-440	-	-	Five estuarine systems USA	Sansone et al. (1999)
Humber and Tine Estuaries	3.8-670 (140)	238- 21,800 (3,955)	-	Two UK estuaries	Upstill-Godard et al. (2000)
Randers Fjord Estuary	70-290 (83)	-	0.04-0.12 (0.08)	Shallow non-tidal estuary	Abril and Inversen (2002)
Black Sea	4-255 (133)	173- 10,500 (930)	0.03-0.47	Estuarine and Shelf Waters	Amouroux et al. (2002)
EU Estuaries	2-3,600	700- 158,000 (25,000)	(0.13)	Nine European tidal estuaries	Middelburg et al. (2002)
Bay of Bengal	11-129 (48)	-	0.0008-0.14	Sundarban Mangrove and Hooghly Estuary	Biswas et al. (2007)
Pulicate lake estuarine ecosystem	94-501 (242)	-	(0.28)	Indian shallow estuary	Shalini et al. (2006)
Gironde Estuary	0.3-53	-	-	Turbidity estuary	Abril et al. (2007)
Bay of Cadiz	13-88	514-5000	0.03-0.15	Shallow tidal system	Ferron et al. (2007)
Mtoni and Ras Dege Mangrove	13-190	-	0.01-0.35	Tanzania mangrove creeks	Kristensen et al. (2008)
Adyar river estuary	5-13,700 (2,265)	-	0.001-4.7 (0.77)	Highly polluted estuary	Nirmal Rajkumar et al. (2008)
Liminganlahti Bay	62-588	-	-	Freshwater estuary	Silvennoinen et al. (2008)
Yangtze River estuary	16-126	-	0.061	Eutrophicated Estuary	Zhang et al. (2008)
Lagoons Ivory Coast	34-31,000	1,496- 51,843	0.02-2.40	Five Tropical Tidal Lagoons	Koné et al. (2010)
Pearl River Estuary	6.9-173	329-7896	(0.063)	Salt-wedge system	Zhou et al. (2009)
Arcachon Lagoon	20-1735	-	0.0002-0.0028	Temperate Coastal Lagoon	Deborde et al. (2010)
Tapy Estuary	(1082)	10,614-	-	Affected by sewage	Nirmal Kumar

		91,308		discharges	et al. (2010)
Tubul-Raqui estuary		Up to 6,200	0.33-2.5	Inner, shallow, temperate estuary	Daniel et al. (2013)
Bay of Bengal	30-603	1,402-30,636	0.11-0.47	Mangrove-associated waters	Linto et al. (2014)
Brisbane river estuary	31-578	1210-26,430	0.01-1.7	Impacted estuary	Musenze et al. (2014)
Guadalete river estuary	21-3,483	1105-130,358	(0.49)	Impacted estuary	Burgos et al. (2015)
Morenton Bay	1.8-889		0.01-0.63	Tidal mangrove creek	Call et al. (2015)
Tay estuary	4.5-361	100-13,134	0.17	Macrotidal and shallow estuary	Harley et al. (2015)
Coral reef lagoon, Great Barrier Reef	-	-	0.0034	Coral reef lagoon	O'Reilly et al. (2015)
Guanabara Bay	18-11,803 (456)	948-606,884 (25,929)	0.24-4.79 (0.98)	Tropical, eutrophicated and polluted	This Study

References

- Abril, G. and N. Iversen. 2002. Methane dynamics in a shallow, non-tidal, estuary (Randers Fjord, Denmark). *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 230: 171–181.
- Abril, G., M. -V. Commarieu, and F. Guérin. 2007. Enhanced methane oxidation in an estuarine turbidity maximum. *Limnol. Oceanogr.* 52: 470–475.
- Amouroux, D., G. Roberts, S. Rapsomanikis, and M. O. Andreae. 2002. Biogenic Gas (CH₄, N₂O, DMS) Emission to the Atmosphere from Near-shore and Shelf Waters of the North-western Black Sea. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 54: 575–587. doi:10.1006/ecss.2000.0666
- Biswas, H., S. K. Mukhopadhyay, S. Sen, and T. K. Jana. 2007. Spatial and temporal patterns of methane dynamics in the tropical mangrove dominated estuary, NE coast of Bay of Bengal, India. *Journal of Marine Systems* 68: 55–64. doi: 10.1016/j.jmarsys.2006.11.001
- Borges, A. V. and G. Abril. 2011. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries, p. 119–161. In W. Eric and M. Donald [eds.], *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Academic Press.
- Burgos, M., A. Sierra, T. Ortega, and J. M. Forja. 2015. Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). *Sci. Total Environ.* 503-504: 179–189. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.038
- Call, M., D. T. Maher, I. R. Santos, S. Ruiz-Halpern, P. Mangion, C. J. Sanders, D. V. Erler, J. M. Oakes, J. Rosentreter, R. Murray, and B. D. Eyre. 2015. Spatial and temporal variability of carbon dioxide and methane fluxes over semi-diurnal and spring–neap–spring timescales in a mangrove creek. *Geochim. Cosmochim. Acta* 150: 211–225. doi: 10.1016/j.gca.2014.11.023
- Daniel, I., M. DeGrandpre, and L. Farías. 2013. Greenhouse gas emissions from the Tubul-Raqui estuary (central Chile 36°S). *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 134: 31-44. doi: 10.1016/j.ecss.2013.09.019
- de Angelis, M.A. and M. D. Lilley. 1987. Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers. *Limnol. Oceanogr.* 32: 716-722.
- de Angelis, M. A. and M. I. Scranton. 1993. The fate of methane in the Hudson River and estuary. *Global Biogeochem. Cycles* 7: 509-523.

- Deborde, J., and others. 2010. Methane sources, sinks and fluxes in a temperate tidal Lagoon: The Arcachon lagoon (SW France). *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 89: 256-266. doi: 10.1016/j.ecss.2010.07.013
- Ferrón, S., T. Ortega, A. Gómez-Parra, and J. M. Forja. 2007. Seasonal study of CH₄, CO₂ and N₂O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain). *Journal of Marine Systems* 66: 244–257. doi: 10.1016/j.jmarsys.2006.03.021
- Jones, R. D. and J. A. Amador. 1993. Methane and Carbon Monoxide Production, Oxidation, and Turnover Times in the Caribbean Sea as Influenced by the Orinoco River. *Geophys. Res. Lett.* 98: 2353-2359.
- Harley, J. F., L. Carvalho, B. Dudley, K. V. Heal, R. M. Rees, and U. Skiba. 2015. Spatial and seasonal fluxes of the greenhouse gases N₂O, CO₂ and CH₄ in a UK macrotidal estuary, *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 153: 62-73. doi: 10.1016/j.ecss.2014.12.004
- Koné, Y. J. M., G. Abril, B. Delille, and A. V. Borges. 2010. Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Biogeochemistry* 100: 21-37. doi: 10.1007/s10533-009-9402-0
- Kristensen, E., M. R. Flindt, S. Ulomi, A. V. Borges, G. Abril, and S. Bouillon. 2008. Emission of CO₂ and CH₄ to the atmosphere by sediments and open waters in two Tanzanian mangrove forests. *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 370: 53–67. doi: 10.3354/meps07642
- Linto, N., J. Barnes, R. Ramesh, J. Divia, R. Purvaja, R. C. Upstill-Goddard. 2014. Carbon Dioxide and Methane Emissions from Mangrove-Associated Waters of the Andaman Islands, Bay of Bengal, *Estuaries Coasts* 37: 381–398. doi: 10.1007/s12237-013-9674-4
- Middelburg, J. J., J. Nieuwenhuize, N. Iversen, N. Høgh, H. de Wilde, W. Helder, R. Seifert, and O. Christof. 2002. Methane distribution in tidal estuaries. *Biogeochemistry* 59: 95–119.
- Musenze, R. S., U. Werner, A. Grinham, J. Udy, and Z. Yuan. 2014. Methane and nitrous oxide emissions from a subtropical estuary (the Brisbane River estuary, Australia). *Sci. Total Environ.* 472: 719–729. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.085
- Nirmal Kumar, J. I., R. N. Kumar, and S. Viyol. 2010. Dissolved Methane Fluctuations in Relation to Hydrochemical Parameters in Tapi Estuary, Gulf of Cambay, India. *Int. J. Environ. Res.* 4: 893-900.
- Nirmal Rajkumar, A., J. Barnes, R. Ramesh, R. Purvaja, and R. C. Upstill-Goddard. 2008. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India. *Mar. Pollut. Bull.* 56: 2043–2051. doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.08.005
- O'Reilly, C., I. R. Santos, T. Cyronak, A. McMahon, D. T. Maher. 2015. Nitrous oxide and methane dynamics in a coral reef lagoon driven by pore water exchange: Insights from automated high-frequency observations. *Geophys. Res. Lett.* 42: 2885–2892. doi: 10.1002/2015GL063126.
- Sansone, F.J., M. E. Holmes, and B. N. Popp. 1999. Methane stable isotopic ratios and concentrations as indicators of methane dynamics in estuaries. *Global Biogeochem. Cycles* 13: 463–474.
- Shalini, A., R. Ramesh, R. Purvaja, and J. Barnes. 2006. Spatial and temporal distribution of methane in an extensive shallow estuary, south India. *J. Earth Syst. Sci.* 115: 451–460.
- Silvennoinen, H., A. Liikanen, J. Rintala, and P. J. Martikainen. 2008. Greenhouse gas fluxes from the eutrophic Temmesjoki River and its Estuary in the Liminganlahti Bay (the Baltic Sea), *Biogeochemistry* 90: 193–208. doi: 10.1007/s10533-008-9244-1

Upstill-Goddard, R. C., J. Barnes, T. Frost, S. Punshon, and N. J. P. 2000. Methane in the Southern North Sea: low salinity inputs, estuarine removal and atmospheric flux. *Global Biogeochem. Cycles* 14 : 1205–1217.

Zhang, G., J. Zhang, S. Lui, J. Ren, J. Xu, and F. Zhang. 2008. Methane in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. *Biogeochemistry* 91: 71–84. doi: 10.1007/s10533-008-9259-7

Zhou, H., X. Yin, Q. Yang, H. Wang, Z. Wu, and S. Bao. 2009. Distribution, source and flux of methane in the western Pearl River Estuary and northern South China Sea. *Mar. Chem.* 117: 21–31. doi: 10.1016/j.marchem.2009.07.011

8.4 APÊNDICE 4

Publications and productions by Luiz C. Cotovicz Jr.PEER-REVIEWED PUBLISHED PAPERS

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; KNOPPERS, B.; BRANDINI, N.; COSTA SANTOS, S.; ABRIL, G. A strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Biogeosciences** v. 12, p. 6125-6146, 2015. doi:10.5194/bg-12-6125-2015.

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; MACHADO, E. C.; BRANDINI, N.; ZEM, R.; KNOPPERS, B. Distributions of total, inorganic and organic phosphorus in surface and recent sediments of the sub-tropical and semi-pristine Guaratuba Bay estuary, SE Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, p. 373-386, 2014. doi:10.1007/s12665-013-2958-y.

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B.; MIZERKOWSKI, B.; STERZA, J.; OVALLE, A. R.; MEDEIROS, P. Assessment of the trophic status of four coastal lagoons and one estuarine delta, eastern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 3297-3311, 2013. doi:10.1007/s10661-012-2791-x.

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B.; SOUZA, W. L.; MEDEIROS, P. Comparação de modelos e índices para avaliação do estado trófico do Complexo Estuarino-Lagunar Mundau-Manguaba, (AL). **Geochimica Brasiliensis**, v. 26, p. 7-18, 2012.

ACCEPTED PAPERS

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; KNOPPERS, B.; BRANDINI, N.; COSTA SANTOS, S.; ABRIL, G. Spatio-temporal variability of methane (CH₄) concentrations and diffusive fluxes from a tropical coastal embayment surrounded by a large urban area (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Accepted for publication in Limnology and Oceanography**.

SUBMITTED PAPERS

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; KNOPPERS, B.; BRANDINI, N.; COSTA SANTOS, S.; ABRIL, G. Comparações entre medições diretas da pCO₂ aquática com estimativas indiretas em dois estuários tropicais contrastantes. **Submitted to Química Nova**.

PUBLISHED BOOK CHAPTER

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; SILVA, V. Licenciamento ambiental onshore no Rio Grande do Norte: uma análise do descarte da água produzida em relatórios de controles ambientais. In: PEGADO, E. A.; SILVA, V. P. (Eds.). **Licenciamento Ambiental Onshore. Limites e Otimizações**. Natal: Editora do IFRN, 2009. v. 1, p. 89-113.

PRESENTATIONS IN CONGRESS, SYMPOSIUMS, CONFERENCES (SELECTED)

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; KNOPPERS, B.; BRANDINI, N.; COSTA SANTOS, S.; ABRIL, G. A large annual CO₂ sink in a hypertrophic tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Aquatic sciences meeting (ASLO 2015), aquatic sciences: global and regional perspectives – north meets south, Feb. 2015, Granada (Spain).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; KNOPPERS, B. A. ; BRANDINI, N. ; COSTA SANTOS, S. J. ; ABRIL, G. A large annual CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **XIII International Estuarine Biogeochemistry Symposium, Jun. 2015, Bordeaux (France).**

COSTA SANTOS, S. J.; BRANDINI, N.; COTOVICZ JR., L. C.; COSTA, L. ; ABRIL, G. ; KNOPPERS, B. Evaluation of the trophic state of Guanabara Bay, SE-Brazil, with the TRIX and O'Boyle Indices. **XIII International Estuarine Biogeochemistry Symposium, Jun. 2015, Bordeaux (France).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; ABRIL, G.; BRANDINI, N.; SANTOS, S.; COSTA, L.; KNOPPERS, B. On the marked CO₂ sink and diurnal variations of pCO₂ in the tropical and eutrophic Guanabara Bay estuary, SE Brazil. **VI Brazilian Congress of Oceanography, Oct. 2014, Itajai (Brazil).**

SANTOS, S.; BRANDINI, N.; COTOVICZ JR., L. C.; COSTA, L.; ABRIL, G.; KNOPPERS, B. Nutrientes e estado trófico da Baía de Guanabara (RJ): uma análise comparativa entre os períodos 1982, 1991 e 2013. **VI Brazilian Congress of Oceanography, Oct. 2014, Itajai (Brazil).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B.; ABRIL, G. Medições contínuas sub-superficiais do pCO₂ na Baía de Guanabara: levantamentos preliminares. **XV Latin American Congress on Marine Sciences (COLACMAR), 2013, Oct. 2013, Punta del Este (Uruguay).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; SANTOS, E. S.; MITRAUD, R. ; TAVARES, F.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B. A.; CODEIRO, R. Estado trófico da Enseada de Icaraí-Jurujuaba (Baía de Guanabara, RJ) através da aplicação do índice multiparamétrico TRIX. **XIV Brazilian Congresso f Geochemistry, Oct. 2013, Diamantina (Brazil).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; KNOPPERS, B. A. ; BRANDINI, N. ; SANTOS, S. ; COSTA, L. ; ABRIL, G. . pCO₂ trends and eutrophication in Guanabara Bay, RJ, SE-Brazil. **Marine Brazil: Building the Marine Science French Brazilian Meeting, Nov. 2013, Búzios (Brazil).**

ABRIL, G.; KNOPPERS, B. A. ; COTOVICZ JR., L. C. ; BRANDINI, N. The CO₂ system in the proximal coastal ocean: Brazilian ecosystems as strategic tropical study sites. **Marine Brazil: Building the Marine Science French Brazilian Meeting, Nov. 2013, Búzios (Brazil).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; BRANDINI, N. ; KNOPPERS, B. A. . Aplicação do modelo ASSETS e índice TRIX para avaliação do estado trófico e da eutrofização do complexo

estuarino-lagunar Mundau-Manguaba (AL). **V Brazilian Congress of Oceanography, Nov. 2012, Rio de Janeiro (Brazil).**

MITRAUD, R. ; COTOVICZ JUNIOR, L. C. ; SANTOS, E. S. ; Cordeiro ; TAVARES, F. . Estimativas de Fluxos de Nutrientes e Clorofila-*a* entre a Enseada de Icarai/Jurujuba e a Baía de Guanabara (RJ).). **V Brazilian Congress of Oceanography, Nov. 2012, Rio de Janeiro (Brazil).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B. A. . Comparação da eutrofização em duas lagunas sob influências antrópicas distintas através da aplicação do modelo ASSETS. **International symposium on materials transfer at the continent-ocean interface, Jun. 2011, Fortaleza (Brazil).**

NAZARIO, M. ; BRANDINI, N. ; KNOPPERS, B. A. ; BERNARDES, M. C. ; COTOVICZ JUNIOR, L. C. Origin and fate of organic matter in Mundaú-Manguaba lagoon system, AL, Brazil: signs of sugar-cane. **International symposium on materials transfer at the continent-ocean interface, Jun. 2011, Fortaleza (Brazil).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B. A. Estado trófico e tendência do cenário futuro da eutrofização do sistema lagunar Mundau-Manguaba (AL): aplicação da modelagem ASSETS. **XIII Brazilian Congress of Geochemistry and III Symposium of Geochemistry of the Mercosul Countries, Oct. 2011, Gramado (Brazil).**

BRANDINI, N.; SANDERS, C. J.; COTOVICZ JUNIOR, L. C.; KNOPPERS, B. A.; BERNARDES, M. C. Acumulação e Origem da Matéria Biogênica (C, N, P e Ligninas) na Baía de Guaratuba, Paraná.. **XIII Brazilian Congress of Geochemistry and III Symposium of Geochemistry of the Mercosul Countries, Oct. 2011, Gramado (Brazil).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B. A. Aplicação de modelo multiparamétrico (ASSETS) para avaliação do grau da eutrofização em quatro lagunas da costa brasileira. **XIV Latin American Congress on Marine Sciences (COLACMAR), Nov. 2011, Balneário Camboriu (Brazil).**

ZEM, R.; BRANDINI, N.; COTOVICZ JUNIOR, L. C.; LAMOUR, M.; MACHADO, E. C.; MARONE, E. . An Integrated GIS to Support the Management of Guaratuba Bay Estuary (Southern Brazil). **V Congresso sobre Planejamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa, Oct. 2009, Itajai (Brazil).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; MACHADO, E. C. ; BRANDINI, N. ; CAZATI, C. A. ; SILVA, K. R. . Dinâmica espacial do fósforo (P) nos sedimentos recentes da Baía de Guaratuba, PR.. **XII Latin American Congress on Marine Sciences (COLACMAR), Apr. 2007, Florianópolis (Brazil).**

CAZATI, C. A.; MACHADO, E. C.; SÁ, F.; COTOVICZ JUNIOR, L. C.; SILVA, K. R.. Fracionamento do fósforo nos sedimentos recentes do complexo estuarino de Paranaguá, em ambientes com diferentes graus de trofia. **XII Latin American Congress on Marine Sciences (COLACMAR), Apr. 2007, Florianópolis (Brazil).**

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; MACHADO, E. C.; ZEM, R.; BRANDINI, N. Distribuição espacial do fósforo (total, inorgânico e orgânico) nos sedimentos superficiais da Baía de

Guaratuba, Paraná, Brasil. **XII Latin American Congress on Marine Sciences (COLACMAR), Apr. 2007, Florianópolis (Brazil).**