



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

FABIO L. A. FONSECA

VARIAÇÃO DIURNA DO FLUXO DE CO<sub>2</sub> NA INTERFACE AR-MAR DO OCEANO  
ATLÂNTICO EQUATORIAL

São Paulo

2011

**VERSÃO CORRIGIDA. O ORIGINAL ENCONTRA-SE DISPONÍVEL NA UNIDADE.**

FABIO L. A. FONSECA

VARIAÇÃO DIURNA DO FLUXO DE CO<sub>2</sub> NA INTERFACE AR-MAR DO OCEANO  
ATLÂNTICO EQUATORIAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de  
Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da  
Universidade de São Paulo como condição para  
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Meteorologia

Orientadora: Profa. Dr.<sup>a</sup>. Jacyra Soares

SÃO PAULO

2011

*À minha esposa, Letícia.*

*Sem seu apoio e contínuo incentivo, este trabalho não existiria em nenhuma forma.*

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe e meu pai, que apesar de todas as dificuldades enfrentadas e poucas condições, conseguiu dar a mim e a minha irmã carinho, uma excelente educação, amor aos livros, e respeito ao próximo.

À minha irmã e sobrinha, pelo carinho e pela atenção dispensados a mim.

Ao Eduardo Bárbaro, que além de um grande amigo, é um sábio ancião em roupagem de garoto e é uma pessoa que muito me ensinou e sempre tento emular, tanto no sentido acadêmico quanto pessoal.

À Beatriz Oyama, pelo incentivo e ajuda.

A todos meus colegas de graduação no IAG, Simone Valarini, Luciana Eto, Luciana Prado, Bruno, Lênin, Marcelo Vieira, Jessé Américo, Daniel Faria, Danielzão, Carlos Fagiolo (gênio!), Fabio Leke e quem mais eu esqueci, pelas lágrimas e pelas risadas e pelo apoio.

Aos colegas de vários outros institutos: Cedrick Mello, Mariiiii, André Chalom, Catalina Rua, Júlio Ardito, Bruno Perillo e muitos outros.

À professora Jacyra, por aturar minhas idiossincrasias e ainda conseguir me direcionar ao caminho de ser um melhor pesquisador, mesmo que eu tenha, muitas vezes, lutado contra isso!

Ao professor Amauri, Georgia Codato e todo o laboratório de Micrometeorologia e de interação ar-mar, pelo bom-humor e apoio.

Aos professores queridos da graduação e do mestrado, pelos ensinamentos: Maria Ângela Weiss, Alexandre Roma, Edson de Faria, Jorge Sotomayor, Manoel Robilotta, Suzana Salém, Belmiro Castro e Rosemeri Porfírio.

Às secretárias Ana, Bete e Sônia e a todos os funcionários do IAG, pelo excelente suporte e prontidão.

A todos aqueles que foram omitidos, mas que de alguma forma torceram por mim.

*“My credentials, entries and memoranda are all comprehended in the one line, ‘Recalled to Life;’”*

(A Tale of Two Cities, Charles Dickens)

## RESUMO

O ciclo diurno do fluxo líquido de CO<sub>2</sub> no oceano Atlântico equatorial para o mês de agosto é estimado utilizando um algoritmo de transferência de gases. O algoritmo é baseado na teoria de similaridade de Monin-Obukhov para fluxos turbulentos na interface ar-mar e na física da transferência de CO<sub>2</sub> na camada molecular oceânica. Os fluxos turbulentos na interface ar-mar são estimados utilizando dados meteorológicos e oceanográficos coletados *in-situ* por uma bóia do *Prediction and Research Moored Array over the Tropical Atlantic Ocean*. O algoritmo de transferência de CO<sub>2</sub> necessita da diferença entre as pressões parciais do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano ( $pCO_{2w}$ ) e no ar ( $pCO_{2a}$ ). A  $pCO_{2w}$  é obtida *in-situ* por um navio e seus valores são retirados do banco de dados do projeto de caracterização de CO<sub>2</sub> na superfície dos oceanos do *Lamont-Doherty Earth Observatory*. Os dados observados de  $pCO_{2w}$  estão entre 402,7  $\mu\text{atm}$  e 411,2  $\mu\text{atm}$ . A  $pCO_{2a}$  foi estimada a partir de dados de fração molar de CO<sub>2</sub> medidos *in-situ* em uma base na ilha Ascension (8°S, 14°W) e apresenta valores estimados entre 361,5 e 362,7  $\mu\text{atm}$ . A diferença  $\Delta pCO_2 = pCO_{2w} - pCO_{2a}$  apresenta valores entre 40,1  $\mu\text{atm}$  e 49,7  $\mu\text{atm}$ . A velocidade de transferência para o CO<sub>2</sub> ( $k_{CO_2}$ ) representa a resistência às trocas do gás na interface e é estimada pelo algoritmo de transferência. A  $k_{CO_2}$  apresenta valores entre 4,1 e 4,5  $\text{cm h}^{-1}$ , o que é comparável com a literatura disponível. Foi verificado que a  $k_{CO_2}$  tem fraca dependência dos efeitos de origem térmica e forte dependência dos efeitos de origem mecânica. O ciclo diurno do fluxo líquido de CO<sub>2</sub>, obtido na região, caracteriza o oceano Atlântico equatorial como fonte de CO<sub>2</sub> para a atmosfera e seus valores estão entre 0,71 e 0,85  $\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ . Qualitativamente, o fluxo líquido de CO<sub>2</sub> apresenta forte dependência com o ciclo diurno do  $\Delta pCO_2$  na região. Os valores relacionados à pressão parcial do CO<sub>2</sub>,  $k_{CO_2}$  e do fluxo líquido de CO<sub>2</sub> obtidos neste trabalho foram comparáveis aos apresentados em trabalhos de outros autores, realizados em regiões equatoriais dos oceanos Pacífico e Atlântico.

## ABSTRACT

The diurnal cycle of CO<sub>2</sub> is estimated for the month of August on the Atlantic Ocean using a gas transfer algorithm. The algorithm is based on the Monin-Obukhov similarity theory for turbulent transfer at the air-sea interface and the physics of the CO<sub>2</sub> transfer at the oceanic molecular layer. The turbulent fluxes at the air-sea interface are estimated using *in-situ* data from a moored buoy from the *Prediction and Research Moored Array over the Tropical Atlantic Ocean*. Along with the energy budget at the air-sea interface, the difference between the surface ocean partial pressure of the CO<sub>2</sub> ( $pCO_{2w}$ ) and the air partial pressure of the CO<sub>2</sub> ( $pCO_{2a}$ ) must also be described to the algorithm. The  $pCO_{2w}$  was *in-situ* collected via a ship and the values are obtained from the *Lamont-Doherty Earth Observatory* surface ocean CO<sub>2</sub> characterization database. The observed values for the  $pCO_{2w}$  are in the 402.7 and 411.2  $\mu\text{atm}$  range. The  $pCO_{2a}$  values are estimated from the mean CO<sub>2</sub> mixing ratio values as calculated by the GLOBALVIEW-CO<sub>2</sub> project, using *in-situ* data collected at Ascension island (8°S, 14°W). The estimated values for the  $pCO_{2a}$  for the investigated region are in the 361.5 and 362.7  $\mu\text{atm}$  range. The values obtained by the  $\Delta pCO_2 = pCO_{2w} - pCO_{2a}$  difference are in the 40.1 and 49.3  $\mu\text{atm}$  range. The CO<sub>2</sub> transfer velocity ( $k_{CO_2}$ ) represents the resistance to the gas exchange across the air-sea interfacial layer, and the simulated values are in the 4.1 and 4.5  $\text{cm h}^{-1}$  range, which are comparable to available literature. It was demonstrated that the  $k_{CO_2}$ , for the conditions available in this work, has weak dependency with on thermal processes while, by induction, has strong dependency on mechanical processes. The CO<sub>2</sub> diurnal cycle categorizes the region as being a gas source to the atmosphere, with estimated values ranging from 0.71  $\text{mol CO}_2 \text{ y}^{-1}$  to 0.85  $\text{mol CO}_2 \text{ y}^{-1}$ . It is qualitatively observed that the diurnal cycle of the CO<sub>2</sub> flux has strong dependency on the diurnal cycle of  $\Delta pCO_2$  in the investigated regions. All values presented in this work are comparable to the ones shown in works of other authors for the equatorial Pacific and Atlantic oceans.

## SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas.....	ix
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xvi
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. CO <sub>2</sub> nos oceanos .....	2
1.2. OBJETIVOS .....	10
2. REGIÃO DE ESTUDO E DADOS UTILIZADOS .....	11
2.1. Dados do PIRATA.....	13
2.2. Dados de CO <sub>2</sub> na superfície do oceano .....	16
2.3. Dados de CO <sub>2</sub> atmosférico.....	19
3. ESTIMATIVA DOS FLUXOS TURBULENTOS.....	21
3.1. Balanço de energia.....	21
3.2. Fluxos de calor e momento .....	22
3.3. Fluxo de CO <sub>2</sub> .....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
4.1. Fluxos de calor .....	29
4.2. Estimativa de pCO <sub>2</sub> na atmosfera .....	30
4.3. Velocidade de transferência do CO <sub>2</sub> .....	32
4.4. Fluxo de CO <sub>2</sub> .....	33
5. CONCLUSÃO .....	35
5.1. Sugestões para trabalhos futuros .....	38
6. BIBLIOGRAFIA .....	39

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Distribuição latitudinal e temporal das médias mensais da concentração de dióxido de carbono na camada limite planetária, sobre o oceano, em fração de mole para o ar seco. Fonte: *www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends*. ..... 4
- Figura 2:** Penetração de dióxido de carbono de origem antrópica na coluna d'água oceânica (a) oceano Atlântico, (b) oceano Pacífico e (c) oceano Índico. As linhas pretas representam isopicnais, as cinzas são divisões entre águas intermediárias e profundas, sendo os números que as acompanham o valor de CO<sub>2</sub> antropogênico que armazenam, dados em Pg C (Pg C = 10<sup>15</sup> g de carbono). Obs.: A penetração de carbono de origem antrópica chega a ser 2 vezes mais profunda no Atlântico norte do que nos outros oceanos. Fonte: Sabine *et al.* (2004). ..... 5
- Figura 3:** Média anual do fluxo líquido de CO<sub>2</sub> na interface oceano atmosfera em moles CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> para o ano de 1995. Fontes oceânicas de CO<sub>2</sub> são mostradas em vermelho e amarelo e sorvedouros em azul e roxo. Fonte: Takahashi *et al.* (2002). ..... 6
- Figura 4:** Remoção biológica de CO<sub>2</sub> oceânico. Em vermelho, locais associados a eventos de ressurgência, onde a remoção por processos biológicos é mais intensa. Fonte: Takahashi *et al.* (2002). ..... 7
- Figura 5:** Oceano Atlântico equatorial. O retângulo branco tracejado representa a área escolhida para a localização dos dados de pressão parcial do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano (*pCO<sub>2w</sub>*), os círculos pretos representam o trajeto feito pelo navio coletor de *pCO<sub>2w</sub>*, o círculo vermelho representa a bóia do projeto PIRATA e a estrela amarela representa a localização da ilha Ascension (8°S, 14°W), onde os dados de concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico (*xCO<sub>2</sub>*) foram coletados. *Figura adaptada de Bourlès et al.* (2008). ..... 11
- Figura 6:** Ciclo diurno de (a) radiação de onda curta incidente na superfície do oceano (*OC*), (b) temperatura do ar (*T<sub>a</sub>*, linha tracejada) e temperatura da superfície do mar (*TSM*, linha contínua), (c) vento horizontal total (*V*) e (d) umidade relativa. Média horária para todos os meses de agosto de 1999 até 2005. .... 16
- Figura 7:** Trajeto dos navios coletores de pressão parcial do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano (*pCO<sub>2w</sub>*) no Atlântico equatorial. Os triângulos representam os locais de coleta dos dados. As cores representam os valores das medidas de *pCO<sub>2w</sub>* (em µatm). Estes dados foram coletados no segundo semestre dos anos de 1970 a 2009 e estão presentes no

- banco de dados do LDEO. No período disponível na base de dados, 50 anos, há 4053 medidas para a região. Fonte: Banco de dados do LDEO ([http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO\\_Underway\\_Database/](http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO_Underway_Database/)). ..... 17
- Figura 8:** Média horária da série temporal de observações de  $pCO_{2w}$  no oceano Atlântico equatorial, para os dias 05 e 06 de agosto de 2003. Fonte: Banco de dados do LDEO ([http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO\\_Underway\\_Database/](http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO_Underway_Database/)). ..... 18
- Figura 9:** Média horária da série temporal de observações de (a)  $TSM$  e (b) pressão barométrica no oceano Atlântico equatorial, para os dias 05 e 06 de agosto de 2003. Fonte: Banco de dados do LDEO ([http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO\\_Underway\\_Database/](http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO_Underway_Database/)). ..... 19
- Figura 10:** Concentração de  $CO_2$  atmosférico (em  $\mu mol mol^{-1}$ ) observada na ilha Ascension. (a) Período de 1979 a 2009 e sua regressão linear (linha tracejada;  $f(x) = 0,135x + 335,38$ ) e (b) círculos representam os dados do mês de agosto de 2004, com valor médio mensal de  $374,87 \mu mol mol^{-1}$  ..... 20
- Figura 11:** Variação diurna da intensidade de (a) fluxo de calor latente, (b) fluxo de calor sensível e (c) radiação líquida na interface ar-mar. Média horária para todos os meses de agosto de 1999 até 2005. .... 30
- Figura 12:** Variação diurna da pressão parcial do  $CO_2$  na atmosfera ( $pCO_{2a}$ ) estimada a partir da média mensal da concentração do gás no ar observada na ilha Ascension ( $8^\circ S$ ,  $14^\circ W$ ) para agosto de 2003..... 31
- Figura 13:** Variação diurna da (a) velocidade de transferência do  $CO_2$  e do (b) parâmetro relativo ao incremento percentual da velocidade de transferência devido ao empuxo. ... 32
- Figura 14:** Variação diurna da diferença entre as pressões parciais do  $CO_2$  na superfície do oceano e na atmosfera para o oceano Atlântico equatorial, representativa do mês de agosto..... 33
- Figura 15:** Variação diurna do fluxo de  $CO_2$  no oceano Atlântico equatorial, representativa do mês de agosto. .... 34

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Variáveis utilizadas neste trabalho. Projetos que as disponibilizaram, local de coleta, período e utilização final. ....	13
<b>Tabela 2:</b> Variáveis meteorológicas e oceanográficas utilizadas neste trabalho, medidas <i>in situ</i> pela bóia PIRATA fundeada em (0°, 23°W). Período: meses de agosto de 1999 a 2005. ....	14

## 1. INTRODUÇÃO

Desde o começo do período industrial no final do século 18, diversas atividades humanas foram responsáveis pela emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera. Destas atividades, se destacam a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento das florestas tropicais. Antes do período industrial, os níveis de CO<sub>2</sub> no planeta estavam em estado estacionário, mas, desde então, os níveis deste gás na atmosfera têm subido progressivamente (Keeling *et al.*, 2009; Keeling *et al.*, 2005; Tans and Keeling, 2011; Thoning *et al.*, 1989). No contexto atual, onde se discute o papel da alteração dos níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera no clima do planeta e seu desenvolvimento futuro, é importante estudar e entender com clareza o ciclo do CO<sub>2</sub>, suas trocas e seu efetivo papel na manutenção do clima.

O CO<sub>2</sub> é considerado um gás traço na atmosfera por aparecer em quantidade muito menor do que a do oxigênio ou a do nitrogênio. Entretanto, esse gás traço possui um papel importante na manutenção do clima e da vida no planeta. Na atmosfera, ele é capaz de absorver e reemitir calor (efeito estufa), mas, nos oceanos, ele não possui estas propriedades.

Medidas e reconstruções do histórico do CO<sub>2</sub> no planeta revelam que, nos últimos 200 anos, os níveis do gás presentes na atmosfera subiram de cerca de 280 ppm para cerca de 391,25 ppm (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>). Isto indica que cerca de 35% de todas essas emissões continuam na atmosfera (Sabine and Feely, 2007; Prentice *et al.*, 2001). Assim, o CO<sub>2</sub> de origem antrópica que não está mais presente na atmosfera deve ter sido retirado pelos oceanos, pela biosfera terrestre ou por ambos. Atualmente, cerca de 93% de todo o CO<sub>2</sub> existente no planeta se encontra nos oceanos (Sabine and Feely, 2007). Na atmosfera, há cerca de 750 Pg C (1 Petagrama de carbono = Pg C = 10<sup>15</sup> g de carbono), e a atmosfera é o menor reservatório entre o oceano, ela própria e a biosfera terrestre. Entre a atmosfera e o oceano, se movimentam, anualmente, cerca de 100 Pg C.

Apesar dos oceanos terem papel preponderante em regular as concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub>, caracterizar as trocas na interface ar-mar e o impacto do oceano como sorvedouro de CO<sub>2</sub> ainda é difícil e os desafios são acentuados na caracterização dos oceanos como removedores de CO<sub>2</sub> de origem antrópica. Segundo Sabine and Feely (2007), 3% de todo o CO<sub>2</sub> armazenado no oceano é antropogênico e a caracterização do papel dos oceanos como sorvedouro de CO<sub>2</sub> antropogênico se dá pela separação do CO<sub>2</sub> de origem antrópica daquele presente no ciclo natural do carbono. Diversos métodos foram propostos para separar

e medir os níveis de CO<sub>2</sub> antropogênico nos oceanos. Existem métodos que determinam a origem do gás pela datação dos isótopos de carbono 13 e 14 (e.g., Sonnerup *et al.* 2004 e Fallon *et al.* 2003), mas os mais utilizados são os que utilizam as propriedades físicas e biogeoquímicas do gás e/ou traçadores artificiais. Os primeiros destes métodos datam do final da década de 1970 e utilizam concentrações de oxigênio, nutrientes e carbono inorgânico dissolvido, juntamente com um conjunto de propriedades biogeoquímicas: precipitação e dissolução de carbonato de cálcio e a produção e remineralização de material orgânico. Nesta classe de métodos, se incluem os de Brewer (1978), Chen and Millero (1979), Goyet and Brewer (1993), entre outros.

Uma melhoria dos métodos biogeoquímicos é a técnica  $\Delta C^*$ , proposto em Gruber *et al.* (1996). A técnica  $\Delta C^*$  utiliza o traçador  $\Delta C^*$ , que reflete a tomada de CO<sub>2</sub> antropogênico pela coluna oceânica e o desequilíbrio ar-mar do gás, quando uma parcela de água perde contato com o oceano. Apesar desses métodos proporcionarem alternativas para se estimar o CO<sub>2</sub> antropogênico nos oceanos, eles ainda não são largamente utilizados e, na prática, é somente medido o fluxo líquido total de CO<sub>2</sub> (antropogênico e natural) na interface oceano-atmosfera.

A caracterização dos fluxos líquidos totais de CO<sub>2</sub> (antropogênicos e naturais) para os oceanos do hemisfério sul está ainda em um estágio inicial de caracterização quando em comparação com os oceanos do hemisfério norte, havendo somente estimativas numéricas (baseadas em poucos dados *in-situ*) ou em medições pontuais. Assim, o estudo e a caracterização dos fluxos totais na região são importantes e necessários.

### 1.1. CO<sub>2</sub> nos oceanos

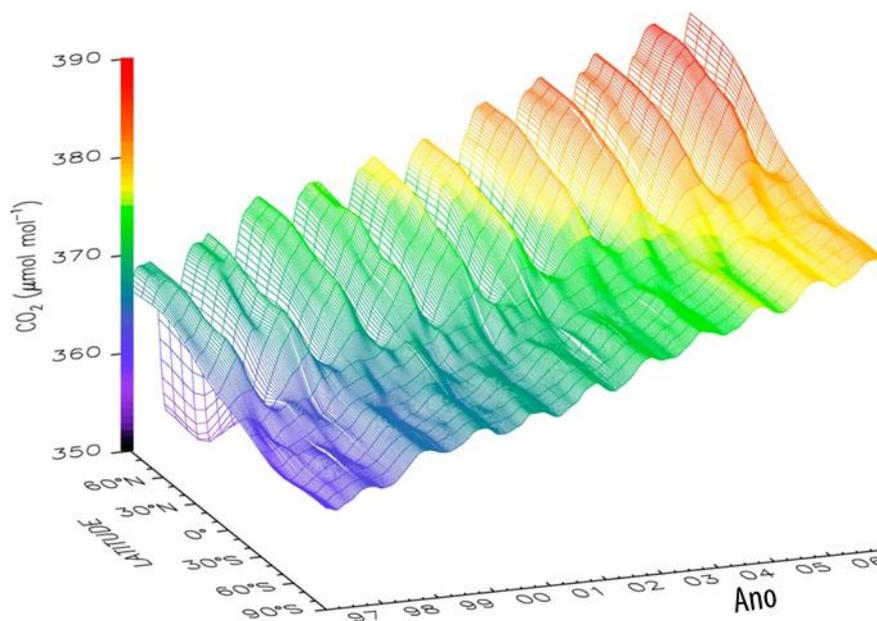
Cerca de um terço do carbono de origem antrópica lançado na atmosfera, resultado da queima de combustíveis fósseis e alterações de uso do solo são absorvidos pelos oceanos, e uma fração similar é absorvida pela biosfera terrestre (Sabine *et al.*, 2004; Sabine and Feely, 2007). Desta fração, cerca da metade é mantida na atmosfera, onde o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um gás que contribui para o efeito estufa (Sabine *et al.*, 2004; Sabine and Feely, 2007).

De acordo com Libes (2009), a maioria do carbono presente no oceano é de origem inorgânica (98%), predominantemente na forma de bicarbonato (87%), e está localizado em águas profundas ou intermediárias. Dos cerca de 2% do carbono disponível em forma orgânica, a maioria é composta de carbono orgânico dissolvido.

Antes do período industrial, o oceano era uma fonte de CO<sub>2</sub> para a atmosfera já, atualmente, o oceano é, de maneira geral, um sorvedouro líquido de CO<sub>2</sub>. Esta inversão no papel oceânico se deu por conta da injeção de CO<sub>2</sub> antropogênico no planeta (Libes, 2009).

A atmosfera terrestre contém uma quantidade relativamente pequena de carbono, sendo a maior concentração deste elemento na forma de CO<sub>2</sub> e metano (CH<sub>4</sub>). Sabe-se também que há uma variação sazonal na concentração de CO<sub>2</sub>, sendo as menores concentrações no verão reflexo da absorção do gás por vias biológicas, i.e. por plantas e algas. Já no inverno, a atividade biológica decai e, com ela, há decréscimo da remoção (Libes, 2009). Há também variação sazonal do CO<sub>2</sub> com a latitude (Figura 1), e as maiores amplitudes são vistas nas regiões onde há grandes alterações na produção de energia devido ao clima, i.e. onde há mudança significativa na quantidade de energia produzida e consumida pelos habitantes entre o verão e o inverno; em específico, ocorre principalmente no hemisfério norte, em latitudes médias (Arnfield, 2003; Roth, 2007; Thomas *et al.*, 2004).

É importante frisar que, apesar das emissões de origem antrópica terem aumentado linearmente com o tempo, a variação interanual dos níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera não têm sido linear (Zeng *et al.*, 2005).



**Figura 1:** Distribuição latitudinal e temporal das médias mensais de fração molar de dióxido de carbono na camada limite planetária, sobre o oceano, em fração molar para o ar seco. Fonte: [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends).

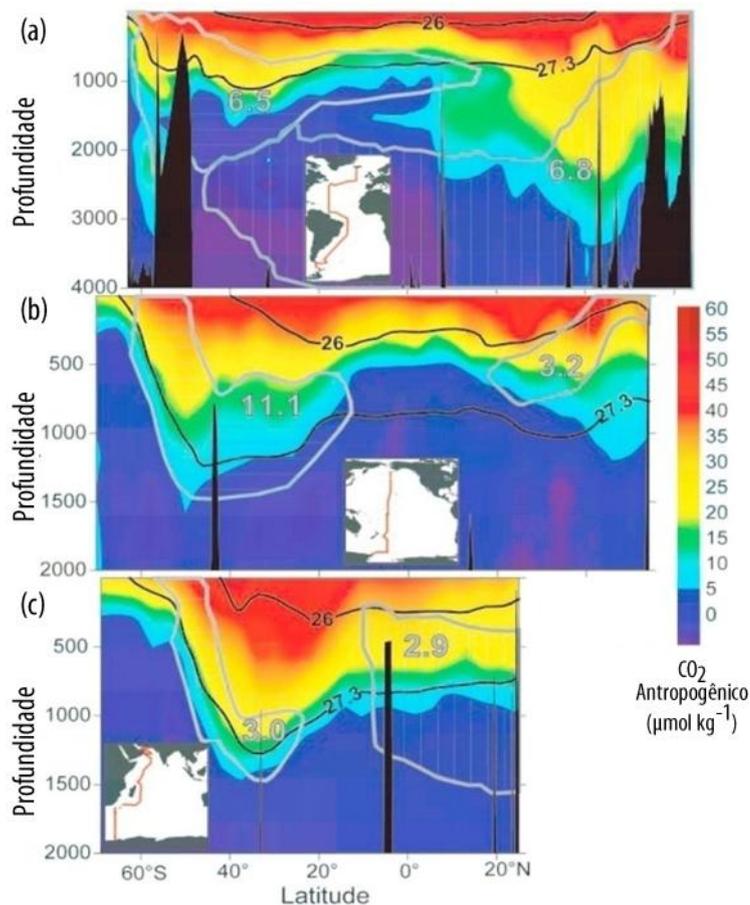
De acordo com Libes (2009) e Siegenthaler and Sarmiento (1993), existem três grandes “injetores” de carbono no oceano: um devido à solubilidade dos gases na água do mar, um devido às trocas biológicas e um devido ao fluxo líquido de  $\text{CO}_2$  na interface ar-mar.

A solubilidade do  $\text{CO}_2$  é função da temperatura e da salinidade da água do mar. O  $\text{CO}_2$  é mais solúvel em águas geladas dos pólos do que nas quentes do equador. No caso dos pólos, a água mais fria e mais densa chega a afundar até abaixo da termoclina, injetando  $\text{CO}_2$  nas camadas mais profundas (Figura 2). O sistema de injeção que depende dos processos físico-químicos ligados à solubilidade do gás na água e a circulação oceânica é chamado de *bomba física*.

A *bomba biológica* se dá pela submersão de partes biogênicas, i.e. restos de carbono inorgânico e orgânico particulado na coluna d’água. O processo de injeção biológico ocorre em 2 etapas: em um primeiro momento há submersão das partículas a partir da superfície oceânica e, ao submergir, parte destas partículas é remineralizada enquanto outra parte é presa abaixo da termoclina, sendo retirada de qualquer interação posterior com a atmosfera. Os carbonatos não processados na etapa 1 são soterradas no leito oceânico e, assim, são retirados do ciclo do carbono por períodos de cerca de milhares de anos (Libes, 2009).

A concentração atual de  $\text{CO}_2$  na atmosfera é de 391,25 ppm (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>). A pressão parcial do  $\text{CO}_2$  sobre a superfície oceânica ( $p\text{CO}_{2w}$ ) possui variação geográfica e sazonal com valores entre 150 e 550  $\mu\text{atm}$ . Estes valores tornam a superfície oceânica supersaturada em relação à pressão parcial do  $\text{CO}_2$  na atmosfera ( $p\text{CO}_{2a}$ ) em alguns lugares e subsaturada em outros. Deste desequilíbrio, surgem os fluxos líquidos de  $\text{CO}_2$  ( $F_{\text{CO}_2}$ ) na interface ar-mar.

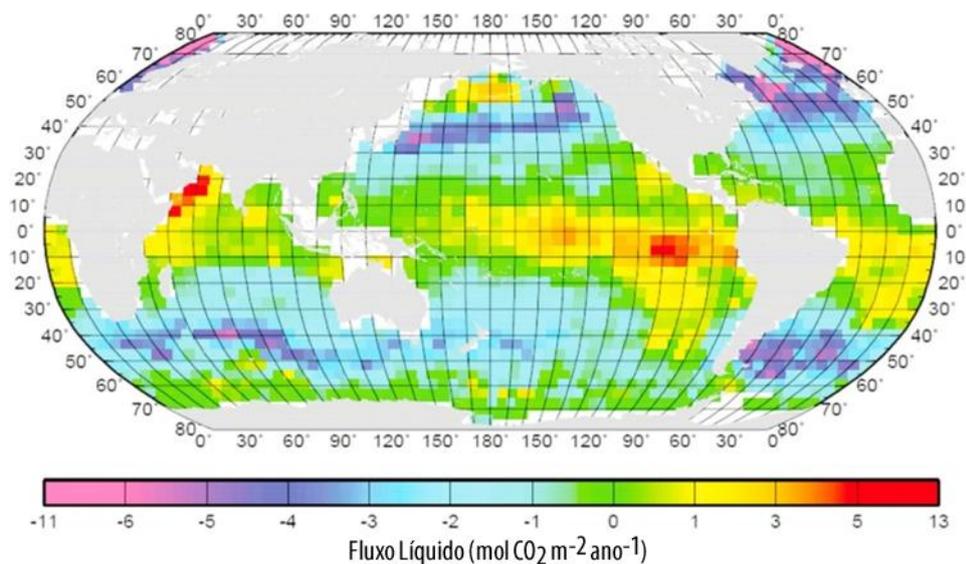
Uma maneira tradicional de calcular  $F_{\text{CO}_2}$  é utilizando fórmulas *bulk*, onde as trocas do gás são calculadas a partir do gradiente da pressão parcial do  $\text{CO}_2$  entre a superfície do oceano e a atmosfera ( $\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2w} - p\text{CO}_{2a}$ ).



**Figura 2:** Penetração de dióxido de carbono de origem antrópica na coluna d'água oceânica (a) oceano Atlântico, (b) oceano Pacífico e (c) oceano Índico. As linhas pretas representam isopicnais, as cinzas são divisões entre águas intermediárias e profundas, sendo os números que as acompanham o valor de  $\text{CO}_2$  antrópico, dados em Pg C (Pg C =  $10^{15}$  g de carbono). Obs.: A penetração de carbono de origem antrópica chega a ser 2 vezes mais profunda no Atlântico norte do que nos outros oceanos. Fonte: Sabine *et al.* (2004).

Takahashi *et al.* (2002) a partir de um banco de dados contendo aproximadamente 50 anos de observações coletadas *in situ* (de 1956 à 2000), em todo o globo, após retiraram da série os anos em que ocorreu o fenômeno El Niño, estimaram a média mensal e anual do  $F_{CO_2}$  normalizadas para o ano de 1995.

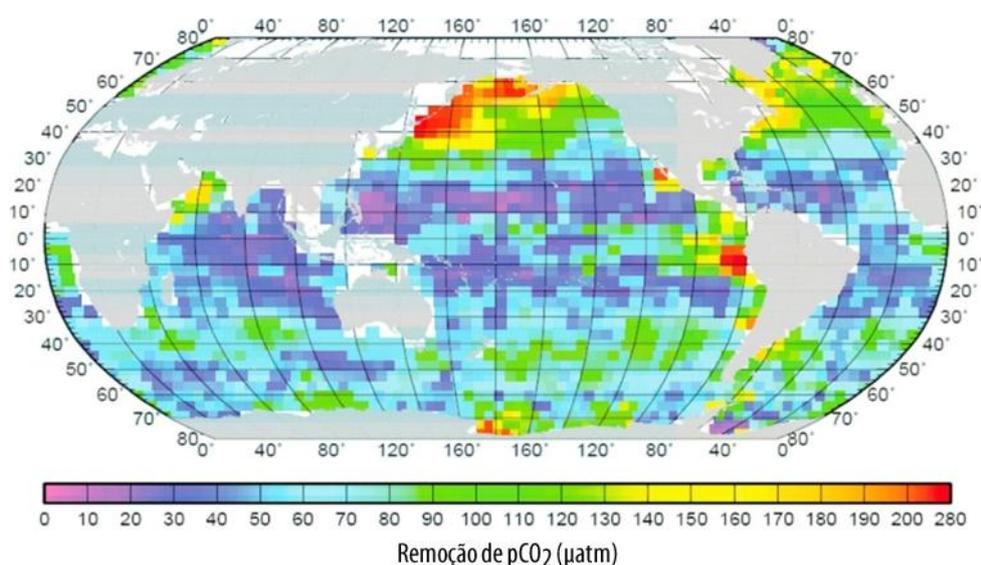
Na Figura 3, pode-se verificar que as regiões oceânicas equatoriais funcionam como fontes de  $CO_2$  para a atmosfera, mas, de maneira geral, o oceano se comporta como sorvedouro de  $CO_2$ . De acordo com Takahashi *et al.* (2009), estima-se que o oceano global é capaz de retirar  $CO_2$  à taxa de  $2,2 \pm 0,2 \text{ Pg C ano}^{-1}$  (1 Petagrama de carbono =  $\text{Pg C} = 10^{15} \text{ g}$  de carbono), o que é um valor mais alto do que aquele encontrado nos oceanos pré-revolução industrial –  $0,4 \pm 0,2 \text{ Pg C ano}^{-1}$ .



**Figura 3:** Média anual do fluxo líquido de  $CO_2$  na interface oceano atmosfera em  $\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  para o ano de 1995. Fontes oceânicas de  $CO_2$  são mostradas em vermelho e amarelo e sorvedouros em azul e roxo. Fonte: Takahashi *et al.* (2002).

As regiões de alta latitude atuam como sorvedouros de  $CO_2$ , pois são lugares de intensa atividade biológica e de desequilíbrio gasoso, especialmente no oceano subpolar do Atlântico norte (Figura 4). O desequilíbrio gasoso nestas regiões é alimentado por correntes oceânicas vindas da região equatorial, que, ao carregar águas mais quentes, relativamente mais pobres em  $CO_2$ , em direção aos pólos, intensificam o processo de absorção do gás pelo oceano. Em específico, o aumento da retirada de  $CO_2$  da atmosfera se dá pelo aumento da solubilidade do gás, que é incrementada pelo resfriamento da água, e pela ação dos ventos sobre estas águas

relativamente mais pobres em CO<sub>2</sub>, que incrementam a diferença gasosa entre a superfície do oceano e atmosfera. A salinidade atua inibindo o processo de retirada de CO<sub>2</sub> da atmosfera, pois a solubilidade do gás na água do oceano é diminuída com o incremento da salinidade. Entretanto, a salinidade na região é praticamente constante (~35,5‰; <http://www.nodc.noaa.gov/General/salinity.html>) e os efeitos mais importantes para a retirada de CO<sub>2</sub> atmosférico pelo oceano são as ações combinadas do vento e da temperatura da superfície do mar. Outra parte da retirada de CO<sub>2</sub> da atmosfera é efetuada pela atividade biológica presente nas regiões polares (Libes, 2009).



**Figura 4:** Remoção biológica de CO<sub>2</sub> oceânico. Em vermelho, locais associados a eventos de ressurgência, onde a remoção por processos biológicos é mais intensa. Fonte: Takahashi *et al.* (2002).

A contribuição dos oceanos Atlântico e Índico equatoriais como fonte de CO<sub>2</sub> para a atmosfera é pequena, sendo o maior papel desempenhado pelo oceano Pacífico equatorial. Neste, efeitos de ressurgência e de circulação local trazem águas ricas em CO<sub>2</sub> para a camada de mistura oceânica de superfície, sendo posteriormente lançado à atmosfera (Libes, 2009; Takahashi *et al.*, 2002).

Os fluxos líquidos de CO<sub>2</sub> também podem variar de maneira sazonal. Estes efeitos são observados principalmente em regiões sujeitas a grandes variações de temperatura e salinidade, produção de massas d'água e processos bioquímicos. Ainda por Takahashi *et al.* (2002), vê-se que os padrões espaciais e temporais de remoção de CO<sub>2</sub> no oceano concordam com aqueles onde há produção líquida de CO<sub>2</sub> (Figura 3 e 4), atingindo valores mais altos nas zonas de águas subpolares e de ressurgência costeira.

De acordo com Takahashi *et al* (2002; 2009), a região tropical do oceano Atlântico funciona como uma fonte de CO<sub>2</sub> à atmosfera. A superfície do oceano, nesta região, é supersaturada de CO<sub>2</sub> em relação ao ar e o sentido do fluxo é, na média anual, do oceano para a atmosfera. Além disso, como explica Libes (2009), lugares sujeitos a eventos de ressurgência, como o oceano Atlântico equatorial (Skielka *et al.*, 2010), trazem águas mais profundas, ricas em CO<sub>2</sub>, para a superfície. Uma vez que essas águas frias e ricas em CO<sub>2</sub> entram na camada de mistura oceânica equatorial, elas se aquecem. O aquecimento decresce a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água e, com isso, a capacidade do oceano armazenar este gás também diminui. O desbalanço entre a concentração do gás na superfície do oceano e na atmosfera faz com que a transferência se dê do oceano para a atmosfera.

Apesar do papel importante que o fluxo líquido de CO<sub>2</sub> entre o oceano e a atmosfera representa no ciclo do carbono, há poucos trabalhos observacionais disponíveis para todos os oceanos. Nenhum dos trabalhos encontrados (e.g. McGillis *et al.*, 2004, McGillis *et al.*, 2001, Ito *et al.*, 2005 e McNeil *et al.*, 2006) investiga o oceano Atlântico equatorial em específico, sendo todos eles baseados em séries de poucos dias de medidas. Assim, uma caracterização geral destes fluxos líquidos nos oceanos ainda está em um estágio embrionário e é necessário trabalhar com aproximações e simulações numéricas. Por exemplo, é possível estimar o  $F_{CO_2}$  utilizando fórmulas tipo *bulk*, que recebem dados meteorológicos, oceanográficos e de pressão parcial do CO<sub>2</sub> como valores de entrada. Apesar das fórmulas *bulk* fornecerem uma alternativa para calcular os fluxos líquidos, ainda hoje os dados das pressões parciais do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano ( $pCO_{2w}$ ) e na atmosfera ( $pCO_{2a}$ ) e apresentam grande espaçamento geográfico e temporal. A disponibilidade destes dados é ainda mais rara quando a área em estudo é o oceano Atlântico equatorial.

Takahashi *et al.* (2002) estimaram a média anual do  $F_{CO_2}$  no oceano Atlântico equatorial em torno de 1 mol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>, normalizada para o ano de 1995. Já o valor climatológico do  $pCO_{2w}$  para o oceano Atlântico equatorial foi entre 350 e 400 µatm. A média anual para a  $\Delta pCO_2$  foi estimada entre 40 e 60 µatm. O  $pCO_{2a}$  não foi apresentado neste trabalho.

Takahashi *et al.* (2009) utilizaram, em relação ao trabalho anterior, um banco de dados 3 vezes maior de medidas de  $pCO_{2w}$ , com dados dos anos de 1970 à 2007. Apesar do número de medidas disponíveis no banco de dados do LDEO ter aumentado em 3 vezes, o oceano Atlântico equatorial continuou sub-representado em relação aos oceanos do hemisfério norte, com somente 2 novas entradas de medidas coletadas por navios em 10 anos, uma em 2002 e

outra em 2003. Por praticamente não haver incremento significativo no número de medidas disponível na região entre um trabalho e outro, o valor estimado para o  $F_{CO_2}$  no oceano Atlântico equatorial foi o mesmo encontrado em Takahashi *et al.* (2002), cerca de  $1 \text{ mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ , mas agora normalizado para o ano de 2000. O  $\Delta pCO_2$  climatológico para o mês de agosto foi estimado entre 30 e 60  $\mu\text{atm}$ . Em Takahashi *et al.* (2009) não foram apresentados os valores de  $pCO_{2w}$  nem da  $pCO_{2a}$ .

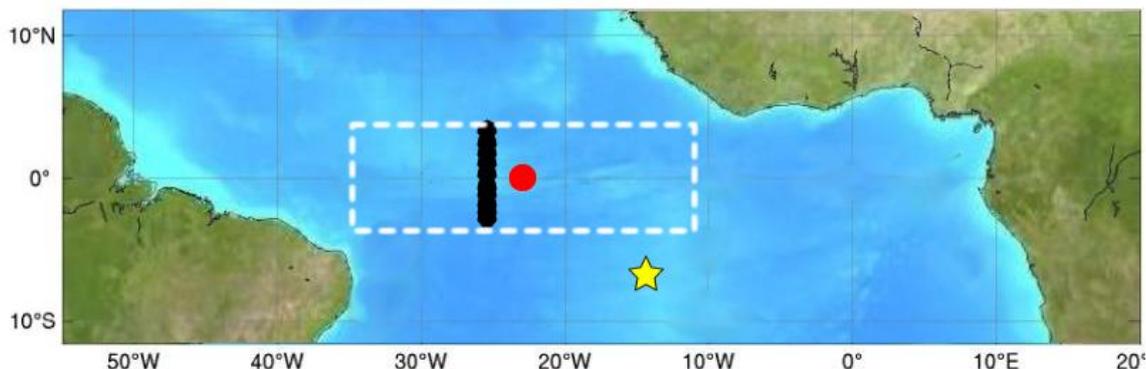
## 1.2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal investigar o ciclo diurno do fluxo turbulento líquido de CO<sub>2</sub> na interface ar-mar do oceano Atlântico equatorial, para o mês de agosto. Para isso, foram definidos os objetivos específicos:

- caracterizar o ciclo diurno das variáveis meteorológicas e oceanográficas para a região e o período investigados;
- caracterizar o ciclo diurno do balanço de energia na interface ar-mar;
- determinar o ciclo diurno da pressão parcial do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano e na atmosfera;
- utilizar um algoritmo de transferência de CO<sub>2</sub> (Fairall *et al.* 2000; Hare *et al.* 2004) baseado na teoria de similaridade de Monin-Obukhov e nos processos físicos do transporte do gás na interface para determinar a velocidade de transferência do CO<sub>2</sub>;
- investigar e comparar os valores obtidos para o fluxo líquido de CO<sub>2</sub> na região e período investigados com a bibliografia disponível.

## 2. REGIÃO DE ESTUDO E DADOS UTILIZADOS

A região de estudo é o oceano Atlântico tropical, com ênfase na parte central da sua bacia equatorial (Figura 5).



**Figura 5:** Oceano Atlântico equatorial. O retângulo branco tracejado representa a área escolhida para a localização dos dados de pressão parcial do  $CO_2$  na superfície do oceano ( $pCO_{2w}$ ), os círculos pretos representam o trajeto feito pelo navio coletor de  $pCO_{2w}$ , o círculo vermelho representa a bóia do projeto PIRATA e a estrela amarela representa a localização da ilha Ascension (8°S, 14°W), onde os dados de fração molar de  $CO_2$  atmosférico ( $xCO_2$ ) foram coletados. *Figura adaptada de Bourlès et al. (2008).*

O oceano Atlântico tropical ocupa uma bacia relativamente estreita, limitada por continentes, onde existem intensa convecção e subsidência atmosférica. A posição e a intensidade da convecção atmosférica sobre o oceano são sensíveis às mudanças da temperatura da superfície do mar. A temperatura da superfície do oceano Atlântico tropical, por sua vez, está relacionada às anomalias climáticas regionais e ao deslocamento da zona de convergência intertropical (ZCIT) como mostrado por Wainer and Soares (1997); Moura and Shukla (1981); Mechoso et al. (1990); Hastenrath (1991); entre outros.

No Atlântico tropical, o sistema de ventos alísios de nordeste e sudeste é separado pela ZCIT. Os movimentos da zona de convergência atmosférica são tais que a ZCIT sempre permanece sobre as águas de superfície mais quentes. Quando essa zona de intensa convergência – em resposta ao aquecimento da temperatura da superfície do mar do hemisfério norte – se desloca para o norte, os alísios de sudeste cruzam o equador e se intensificam. A ZCIT alcança sua posição mais ao norte durante agosto e setembro, quando se estende além de 10°N. Entre março e abril, quando as águas da camada de mistura oceânica do norte esfriam e as do sul esquentam, a ZCIT retorna à sua posição mais ao sul do equador (Wang and Carton, 2003; Soares et al., 2009). As chuvas na região NE do Brasil ocorrem

quando a ZCIT está na sua posição mais ao sul (5°S em média, podendo atingir até 10°S; Chang *et al.*, 2000).

O algoritmo utilizado neste trabalho para estimar numericamente a velocidade de transferência do CO<sub>2</sub> (Jeffery *et al.*, 2007) é unidimensional (considera variações somente na direção vertical) de modo que fornece melhores resultados quanto maior a homogeneidade da região investigada nas direções horizontais. Dessa forma, apresenta resultados fisicamente mais consistentes na ausência de processos advectivos horizontais, na presença de ventos com velocidade superior a 6 m s<sup>-1</sup> e em períodos de grande incidência de radiação solar. Conforme mostrado por Skielka *et al.* (2010), dos dados disponíveis na região, o período que mais se assemelha a essas indicações é o segundo semestre de cada ano, quando a ZCIT não se encontra mais sobre a região investigada neste trabalho, há pouca precipitação, há grande intensidade de radiação solar incidente na superfície, o regime de ventos é mais intenso e há pouca contribuição de processos advectivos horizontais. Dos meses do segundo semestre, o escolhido foi o de agosto, pois, como será discutido na seção 2.2 em diante, além de apresentar as características físicas buscadas, foi o único do segundo semestre do ano onde havia dados de pressão parcial e de fração molar do CO<sub>2</sub> disponíveis tanto no oceano quanto na atmosfera, na região investigada.

Os dados oceanográficos e meteorológicos utilizados neste trabalho foram obtidos *in situ* por uma bóia oceanográfica do *Prediction and Research Moored Array over the Tropical Atlantic Ocean* (PIRATA; Servain *et al.*, 1998; Bourlès *et al.*, 2008) fundeada em (0°, 23°W).

As medidas de pressão parcial do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano ( $pCO_{2w}$ ) foram disponibilizadas pelo banco de dados do *Lamont-Doherty Earth Observatory* (LDEO; Takahashi *et al.*, 2007 e 2010) e as medidas de fração molar do CO<sub>2</sub> atmosférico foram obtidas em uma base do projeto GLOBALVIEW-CO<sub>2</sub> (Conway *et al.*, 2010; [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/globalview/co2/co2\\_intro.html](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/globalview/co2/co2_intro.html)), instalada na ilha Ascension (Figura 5).

A Tabela 1 lista todas as variáveis utilizadas para estimar o fluxo líquido de CO<sub>2</sub>, os projetos que disponibilizaram os dados e como eles foram utilizados. Em específico, a pressão parcial do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano ( $pCO_{2w}$ ) foi obtida observacionalmente, já a pressão parcial do CO<sub>2</sub> no ar ( $pCO_{2a}$ ) foi estimada a partir de dados *in-situ* de fração molar de CO<sub>2</sub> ( $xCO_2$ ; dado em  $\mu\text{mol mol}^{-1}$ ). Foi assumido que os dados de  $pCO_{2w}$  para os dias 5 e 6 de agosto de 2003 eram representativos do mês de agosto (Seção 2.2), enquanto a  $pCO_{2a}$  foi

estimada a partir da média mensal dos dados de concentração de CO<sub>2</sub> no ar, coletados na ilha Ascension (Seção 2.3) e dos dados médios horários de pressão atmosférica e da temperatura da superfície do mar (*TSM*) obtidos pelo navio (banco de dados do LDEO). Os fluxos de calor foram obtidos a partir de dados *in-situ* e a velocidade de transferência do CO<sub>2</sub> foi obtida a partir de dados *in-situ* e das estimativas dos fluxos de calor. A descrição específica de cada uma das variáveis está nas Seções 2.1, 2.2 e 2.3.

Dados	Projeto	Local	Período	Utilização
Velocidade do vento, radiação de onda curta incidente, temperatura do ar, umidade relativa e temperatura da superfície do mar	PIRATA	(0°, 23°W)	Média horária de agosto (1999 a 2005)	Estimativa dos fluxos turbulentos
Pressão parcial do CO <sub>2</sub> na superfície do oceano	LDEO	Centrado em (0°, 23°W) com 4° de latitude e 24° de longitude	Média horária de agosto (05 e 06 de 2003)	Estimativa do fluxo líquido turbulento de CO <sub>2</sub>
Concentração de CO <sub>2</sub> atmosférico	GLOBALVIEW-CO <sub>2</sub>	Ilha Ascension (8°S, 14°W)	Média mensal de agosto de 2003	Estimativa da média horária para a pressão parcial do ar; uso posterior desta na estimativa do fluxo turbulento de CO <sub>2</sub>
Temperatura da superfície do mar e pressão atmosférica	LDEO	Centrado em (0°, 23°W) com 4° de latitude e 24° de longitude	Média horária de agosto (05 e 06 de 2003)	Estimativa da média horária para a pressão parcial do ar; uso posterior desta na estimativa do fluxo turbulento de CO <sub>2</sub>

**Tabela 1:** Variáveis utilizadas neste trabalho. Projetos que as disponibilizaram, local de coleta, período e utilização final.

## 2.1. Dados do PIRATA

A Tabela 2 mostra a resolução temporal e a altura dos sensores utilizados para medir *in situ* as variáveis meteorológicas e oceanográficas utilizadas neste trabalho, obtidas pela bóia do PIRATA, fundeada em (0°, 23°W), nos meses de agosto de 1999 a 2005.

Variável	Altura do sensor (m)	Resolução de coleta dos dados (min)
Velocidade do vento ( <i>V</i> )	4,0	10
Radiação de onda curta incidente ( <i>OC</i> )	3,5	2
Temperatura do ar ( <i>T<sub>a</sub></i> )	3,0	10
Umidade relativa ( <i>UR</i> )	3,0	10
Temperatura da superfície do mar ( <i>TSM</i> )	-1,0	10

**Tabela 2:** Variáveis meteorológicas e oceanográficas utilizadas neste trabalho, medidas *in situ* pela bóia PIRATA fundeada em (0°, 23°W). Período: meses de agosto de 1999 a 2005.

A radiação solar (*OC*) na superfície do oceano apresenta um ciclo diurno bem definido, com a máxima intensidade da ordem de  $910 \text{ W m}^{-2}$ , ocorrendo às 13 h (Figura 6a). O aquecimento da superfície pela *OC*, em agosto, se inicia às 7 h e termina às 19 h.

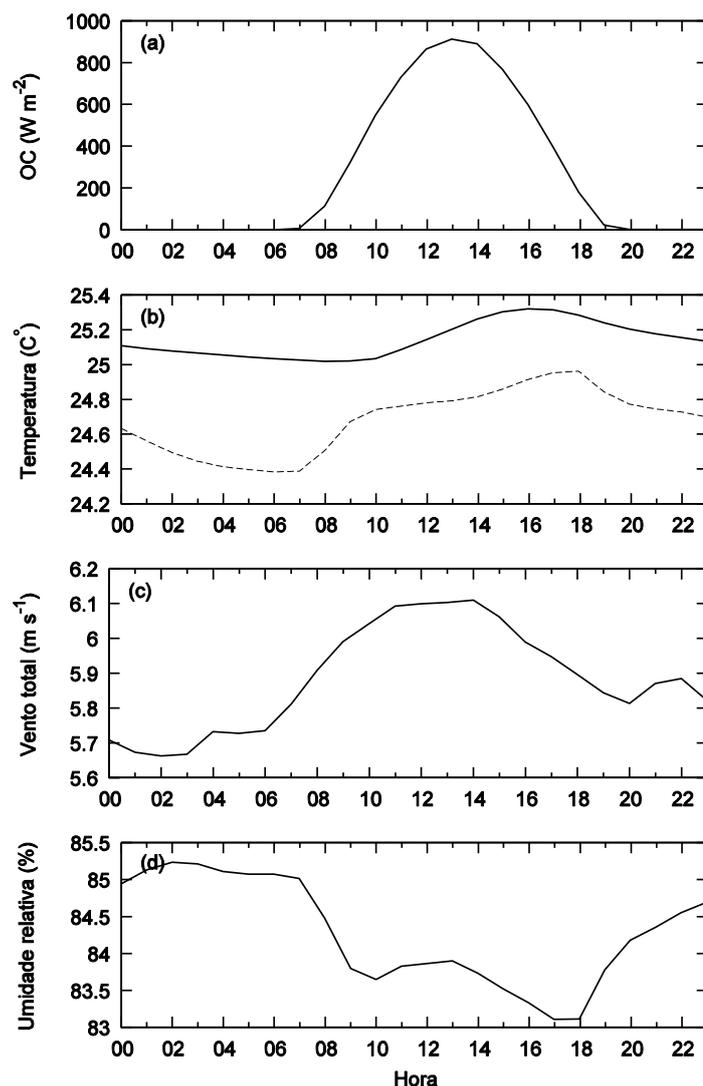
A temperatura da superfície do mar (*TSM*) (Figura 6b, linha contínua) não apresenta grande variação diurna. Durante o mês de agosto, o máximo da *TSM* (25,3°C) ocorre as 16 h e, após resfriamento contínuo durante a noite, o valor mínimo da *TSM* é atingido às 9 h e vale 25,0°C. 7

A temperatura da atmosfera (*T<sub>a</sub>*; Figura 6b, linha tracejada), conforme esperado, responde mais prontamente do que a *TSM* ao ciclo diurno de *OC*. Seu mínimo (24,4°C) ocorre

às 7 h, após resfriamento contínuo durante a noite. Seu máximo (24,9 °C) ocorre às 18 h, após aquecimento ao longo do dia. Logo após o pôr do sol, às 20 h, o valor decaiu 0,2°C.

O módulo da velocidade horizontal do vento (Figura 6c), média horária para agosto é praticamente constante (em torno de 5,8 m s<sup>-1</sup>), com uma variação de intensidade da ordem de 0,4 m s<sup>-1</sup>.

A umidade relativa (*UR*) atinge seu mínimo, de 83,1%, em torno das 17 h. Com o resfriamento da superfície, a partir das 18 h, a umidade relativa volta a aumentar até cerca das 2 h, quando atinge seu máximo de 85,2% (Figura 6d). Conforme apresentado por Skielka *et al.* (2010), e não mostrado aqui, a precipitação climatológica para agosto, nesta região, é aproximadamente nula.



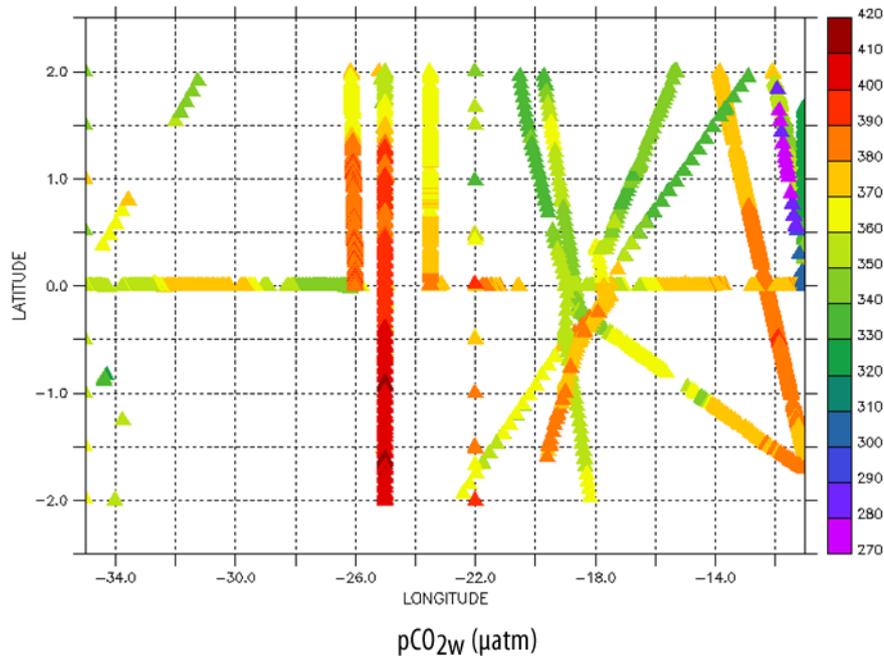
**Figura 6:** Ciclo diurno de (a) radiação de onda curta incidente na superfície do oceano ( $OC$ ), (b) temperatura do ar ( $T_a$ , linha tracejada) e temperatura da superfície do mar ( $TSM$ , linha contínua), (c) vento horizontal total ( $V$ ) e (d) umidade relativa. Média horária para todos os meses de agosto de 1999 até 2005.

## 2.2. Dados de $pCO_2$ na superfície do oceano

Delimitando-se a área centrada em ( $0^\circ$ ,  $23^\circ W$ ) com  $4^\circ$  de latitude e  $24^\circ$  de longitude (Figura 5) e utilizando as informações do banco de dados de 50 anos de coleta de pressão parcial do  $CO_2$  na superfície do oceano ( $pCO_{2w}$ ) disponibilizado pelo LDEO e atualizado em junho de 2010, verifica-se que há apenas 12 passagens de navios durante o período em estudo neste trabalho (segundo semestre dos anos de 1999 a 2005), totalizando somente 4053 medidas (Figura 7).

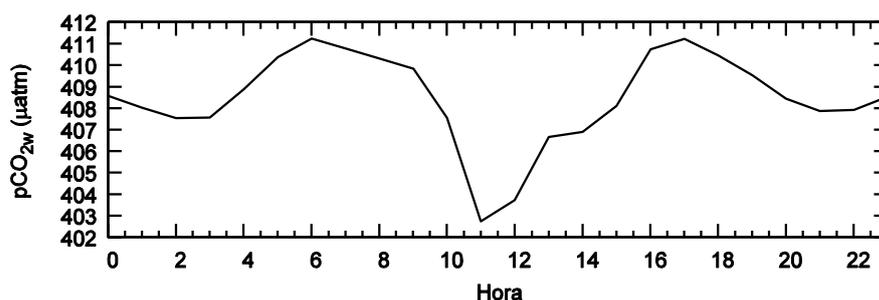
Das medidas disponíveis para o período em estudo, apenas uma série pôde ser utilizada, a de 05 a 06 de agosto de 2003 (Figura 8), com periodicidade de coleta de 4 minutos (0,067

Hz). As outras 11 séries restantes apresentavam muitas falhas ou possuíam periodicidade esparsa, não completando 24 h seguidas.



**Figura 7:** Trajeto dos navios coletadores de pressão parcial do  $CO_2$  na superfície do oceano ( $pCO_{2w}$ ) no Atlântico equatorial. Os triângulos representam os locais de coleta dos dados. As cores representam os valores das medidas de  $pCO_{2w}$  (em  $\mu\text{atm}$ ). Estes dados foram coletados no segundo semestre dos anos de 1970 a 2009 e estão presentes no banco de dados do LDEO. No período disponível há 4053 medidas para a região investigada. Fonte: Banco de dados do LDEO ([http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO\\_Underway\\_Database/](http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO_Underway_Database/)).

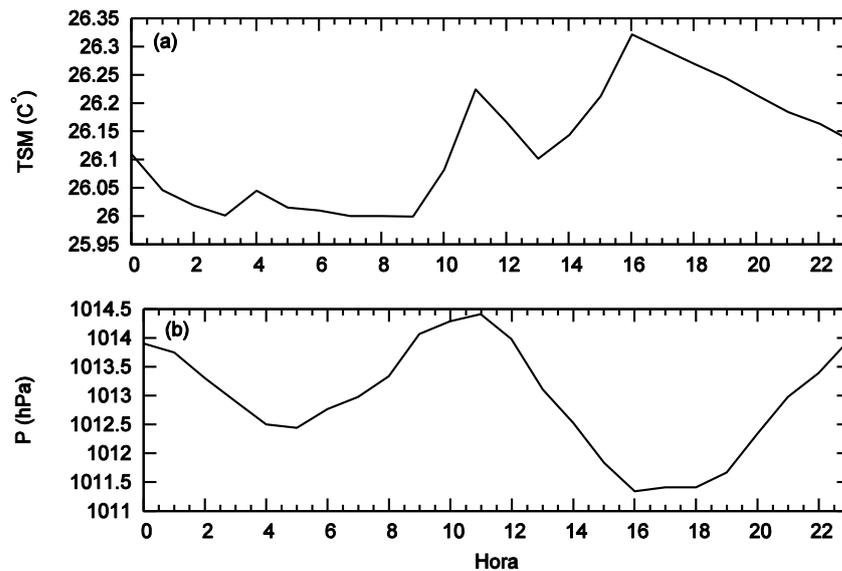
A série de observações disponível (Figura 8), apesar de curta e totalizando apenas um dia de medidas, apresenta valores condizentes com a média climatológica de  $pCO_{2w}$  estimada numericamente por Takahashi *et al.* (2002). De acordo com Takahashi *et al.* (2002), o valor de  $pCO_{2w}$  no oceano Atlântico equatorial está entre 350  $\mu\text{atm}$  e 450  $\mu\text{atm}$ .



**Figura 8:** Média horária da série temporal de observações de  $pCO_{2w}$  no oceano Atlântico equatorial, para os dias 05 e 06 de agosto de 2003. Fonte: Banco de dados do LDEO ([http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO\\_Underway\\_Database/](http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO_Underway_Database/)).

O navio também coletou dados de TSM e pressão atmosférica ( $P$ ; em hPa). Na Figura 9a, o valor máximo de TSM é de 26,3 °C e o mínimo é de 26,0 °C, a diferença entre o valor máximo e o mínimo é de 0,3 °C. O ciclo diurno de TSM é comparável ao obtido pelo bóia PIRATA (Figura 6). Tanto nos dados obtidos pela bóia do PIRATA quanto nos obtidos pelo navio, a diferença entre o máximo e o mínimo da TSM é de 0,3 °C, o valor máximo é atingido às 16 h e o mínimo às 9 h. Os horários onde o máximo e o mínimo ocorrem são condizentes com o ciclo diurno da radiação solar na região.

O valor máximo da pressão atmosférica é atingido às 11 h e vale 1014,4 hPa (Figura 9b). Há também outro pico às 23 h, valendo 1013,9 hPa. Há dois horários onde o ciclo diurno apresenta valores mínimos: um às 4 h, com valor de 1012,5 hPa, e outro às 16h, valendo 1011,3 hPa.



**Figura 9:** Média horária da série temporal de observações de (a)  $TSM$  e (b) pressão atmosférica no oceano Atlântico equatorial, para os dias 05 e 06 de agosto de 2003. Fonte: Banco de dados do LDEO ([http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO\\_Underway\\_Database/](http://cdiac.ornl.gov/oceans/LDEO_Underway_Database/)).

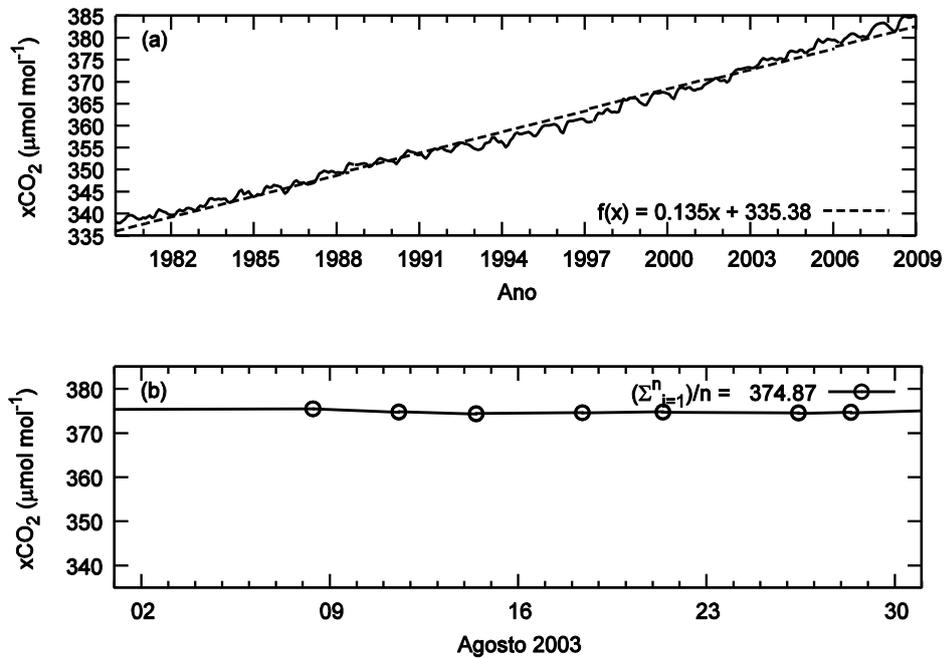
### 2.3. Dados de $CO_2$ atmosférico

Os dados de fração molar de  $CO_2$  na atmosfera ( $xCO_2$ ) foram retirados do banco de dados do projeto GLOBALVIEW- $CO_2$ . Este projeto é um esforço conjunto da NOAA e de dezenas de institutos de pesquisa de disponibilizar, pela internet, dados de concentração de  $CO_2$  no ar seguindo padrões específicos de medição e de qualidade.

Dados de  $xCO_2$  sobre o oceano Atlântico equatorial foram encontrados somente na base de coleta localizada na ilha Ascension ( $8^\circ S$ ,  $14^\circ W$ ). Na ilha, a periodicidade de tomada dos dados é de aproximadamente 3 coletas por semana e a série vai de agosto de 1979 até dezembro de 2009 (Figura 10a). Além destes dados, a base disponibiliza a média mensal calculada segundo o padrão do GLOBALVIEW- $CO_2$ .

Apesar da baixa resolução temporal das medidas, é possível observar, na ilha, o acréscimo gradual dos níveis de  $CO_2$  na atmosfera desde 1979 até hoje (Figura 10a). De maneira qualitativa, é percebido que os dados apresentados possuem tendência linear de crescimento similar àquela vista em Mauna Loa (oceano Pacífico), a maior e mais longa série temporal de concentração de  $CO_2$  atmosférico disponível (Thoning *et al.*, 1989; <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>). A expressão  $f(x) = 0,135x + 335,38$  foi obtida fazendo uma regressão linear dos dados. O coeficiente de Pearson ( $R^2$ ) obtido entre esta reta e

os dados coletados foi de 0,99, indicando forte correlação linear entre as variáveis – i.e., nos últimos anos existe tendência de crescimento linear dos níveis de CO<sub>2</sub> na região. Para o mês de agosto de 2003, a média calculada foi de 374,87 μmol mol<sup>-1</sup> (Figura 10b).



**Figura 10:** Concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico (em μmol mol<sup>-1</sup>) observada na ilha Ascension. (a) Período de 1979 a 2009 e sua regressão linear (linha tracejada;  $f(x) = 0,135x + 335,38$ ) e (b) círculos representam os dados do mês de agosto de 2003, com valor médio mensal de 374,87 μmol mol<sup>-1</sup>.

Neste trabalho, será utilizado o valor da média mensal de xCO<sub>2</sub> do mês de agosto de 2003 para estimar o ciclo diurno da pressão parcial do CO<sub>2</sub> atmosférico ( $pCO_{2a}$ ) sobre o oceano Atlântico equatorial. Como explicado por Libes (2009) e Weiss (1979), a variação diurna de xCO<sub>2</sub> na atmosfera sobre o oceano é pequena, sendo observadas alterações significativas somente em períodos maiores a 1 mês.

### 3. ESTIMATIVA DOS FLUXOS TURBULENTOS

Neste capítulo, serão descritos os algoritmos de transferência de calor e de CO<sub>2</sub> na interface ar-mar. Ambos são uma adaptação do método de Liu-Katsaros-Businger (Liu *et al.*, 1979), baseado na teoria de similaridade de Monin-Obukhov com correções específicas para a interface ar-mar (Fairall *et al.*, 1996b, 2000).

#### 3.1. Balanço de energia

Cerca de metade da energia solar que chega ao planeta é absorvida pelo oceano ou pelas superfícies terrestres, e cerca de 1/5 desta energia é absorvida pela atmosfera. O restante é perdido para o espaço. Da energia absorvida pelo oceano, parte é transferida para a atmosfera na forma de evaporação (calor latente) e de radiação de onda longa (proporcional à temperatura do oceano). O remanescente é transportado pelas correntes oceânicas para outras regiões do planeta, especialmente latitudes mais altas. A energia perdida pelos oceanos tropicais é um dos grandes motores da circulação atmosférica no globo e possuem papel preponderante no clima da Terra (Stewart, 2005).

Neste trabalho, o balanço de energia na superfície do oceano é dado pela equação 1:

$$Q_{net} = OC + OL + H + LE \quad (1)$$

onde  $Q_{net}$  é calor armazenado na camada superficial do oceano;  $OC$  é a radiação líquida de onda curta na superfície do oceano;  $OL$  é a radiação líquida de onda longa na superfície do oceano;  $H$  e  $LE$  são, respectivamente, os fluxos turbulentos de calor sensível e latente na superfície do mar, descritos na Seção 3.2.

Neste trabalho, o fluxo é considerado positivo quando o oceano ganha calor, momento e CO<sub>2</sub> e negativo quando perde.

### 3.2. Fluxos de calor e momento

O algoritmo de transferência de calor e momento usa como entrada variáveis meteorológicas e a temperatura da superfície do mar ( $TSM$ ) e retorna a estimativa dos coeficientes de transferência de calor e momento. Estes coeficientes, uma vez calculados, tornam possível estimar o fluxo de calor latente e sensível a partir do método *bulk* aerodinâmico.

Os fluxos turbulentos de calor sensível ( $H$ ), calor latente ( $LE$ ) e momento ( $\tau$ ) podem ser definidos, respectivamente, a partir de uma fórmula tipo *bulk*, como (Fairall *et al*, 1996b):

$$\begin{aligned} H &= -\rho_a c_{pa} C_h V_h (TSM - T) \\ LE &= -\rho_a L_e C_e V_h (q_w - q_a) \\ \tau &= \rho_a C_d V_h^2 \end{aligned} \quad (2)$$

onde  $C_h$ ,  $C_e$  e  $C_d$  são os coeficientes de transferência para o calor sensível, latente e momento, respectivamente;  $V_h$  é a intensidade do vento horizontal total ( $V_h = \sqrt{u^2 + v^2}$ ) à altura  $z$ ;  $c_{pa}$  é o calor específico do ar e vale  $1008 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $L_e$  é o calor específico de vaporização da água do mar e vale  $3895 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $\rho_a$  é a densidade do ar e é dada por:

$$\rho_a = \frac{P}{R_{gas} T (1 + 0,61q_a)} \quad (3)$$

onde  $P$  é a pressão atmosférica em hPa,  $T$  é a temperatura da atmosfera em K,  $R_{gas}$  é constante universal dos gases e vale  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e  $q_a$  é a umidade específica do ar em  $\text{kg kg}^{-1}$ , dada por:

$$q_a = \frac{0,62(UR e)}{P - 0,38e} \quad (4)$$

onde  $UR$  é a umidade relativa da atmosfera,  $e$  é a pressão de vapor à temperatura do ar e é dada pela fórmula Buck (Buck, 1981). A umidade específica de saturação ( $q_w$ ) à temperatura da superfície do mar ( $TSM$ ) e é dada por:

$$q_w = \frac{0,62(0,98e_s)}{P - 0,38e_s} \quad (5)$$

onde  $e_s$  é a pressão de vapor de saturação ao nível do mar, em hPa, função da  $TSM$  e é também dada pela fórmula Buck.

Os coeficientes de transferência na Equação (2) podem ser decompostos em suas componentes individuais, baseadas nas escalas características:

$$\begin{aligned} C_h &= -\frac{u_* T_*}{V_h (T - TSM)} \\ C_e &= -\frac{u_* q_*}{V_h (q_a - q_w)} \\ C_d &= \left(\frac{u_*}{V_h}\right)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

onde  $u_*$ ,  $T_*$  e  $q_*$  são, respectivamente, as escalas características de velocidade, temperatura e umidade. Neste trabalho, as escalas características são estimadas numericamente utilizando o algoritmo de transferência apresentado em Fairall et al (1996b; 2000). Neste algoritmo, as escalas características são discretizadas utilizando um aprimoramento do método de Liu-Katsaros-Businger (Liu *et al.*, 1974), onde as variáveis são funções do perfil vertical do vento e da estabilidade térmica da camada limite superficial (CLS), como descrito pela teoria de similaridade de Monin-Obukhov (Stull, 1988). As escalas são dadas por:

$$\begin{aligned} u_* &= V_h \frac{\kappa}{\log(z/z_0) - \Psi_{V_h}(\xi)} \\ T_* &= (TSM - T) \frac{\nu_a/u_*}{\log(z/z_{T_0}) - \Psi_T(\xi)} \\ q_* &= (q_a - q_s) \frac{\nu_a/u_*}{\log(z/z_{q_0}) - \Psi_q(\xi)} \end{aligned} \quad (7)$$

onde  $\kappa$  é a constante de von Karman e vale 0,40,  $z$  é a altura e  $z_0$ ,  $z_{T_0}$ ,  $z_{q_0}$  são os parâmetros de rugosidade para o vento, temperatura e umidade, respectivamente. Sobre o oceano, Smith (1988) apresenta  $z_0$  como a soma de um termo referente ao escoamento laminar e uma função

que leva em conta a modificação média da superfície do oceano (dependência tipo Charnock; relativa à idade das ondas, tempo de quebra, etc.) e é dado por:

$$z_0 = \frac{A_l u_*^2}{g} + \frac{0,11 v_a}{u_*} \quad (8)$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade e  $A_l$  é a constante de Charnock e vale aqui 0,018.  $z_{T0}$  e  $z_{q0}$  são deduzidos a partir da espessura da camada de transferência molecular e são dados por:

$$\begin{aligned} z_0 T &= \delta_u \exp(-\kappa u_* / k'_T) \\ z_0 q &= \delta_u \exp(-\kappa u_* / k'_q) \end{aligned} \quad (9)$$

onde  $\delta_u$  é proporcional à microescala de Kolmogorov e vale  $\delta_u = \lambda_1 v / u_*$  (onde  $\lambda_1$  é um coeficiente de proporcionalidade) e  $k'_T$  e  $k'_q$  são proporcionais à resistência ao escoamento na camada molecular (Fairall *et al.*, 2000). Ainda na Equação (7),  $\Psi_{vh}$ ,  $\Psi_T$  e  $\Psi_q$  são as funções de perfil de Monin-Obukhov para o vento, a temperatura e umidade, respectivamente e são calculadas numericamente pelo algoritmo. O parâmetro de estabilidade de Monin-Obukhov é  $\zeta = z / L$ , onde  $L$  é a escala de comprimento de Obukhov, dada por:

$$L = \frac{u_*^2}{\kappa g / T (T_* + 0,61 T q_*)} \quad (10)$$

A variável  $L$  também é conhecida como “*escala característica de comprimento da camada limite planetária*” e é um importante parâmetro desta camada.

O parâmetro  $L$  pode ser visto como uma medida da estabilidade térmica da atmosfera, pois ele é proporcional à altura, acima da superfície, em que os efeitos térmicos começam a se sobrepor aos mecânicos na mistura turbulenta. Em específico,  $L$  negativo indica uma CLP instável (ou convectiva), enquanto  $L$  positivo indica uma CLP estável. Quando  $L$  é igual zero, diz-se que a camada está neutra (situação raramente encontrada na prática) e, quando  $L$  tende ao infinito, o regime de turbulência passa a ser conhecido como convecção livre, i.e. o fluxo turbulento não sofre nenhuma influência mecânica.

### 3.3. Fluxo de CO<sub>2</sub>

O algoritmo de transferência de CO<sub>2</sub> na interface ar-mar é baseado naquele apresentado na Seção 3.2 (da Equação 2 à Equação 6) com a adição de conceitos específicos para o transporte de gases e de melhorias na representação física da camada limite oceânica (NOAA/COARE; Fairall *et al.*, 1996b; Fairall *et al.*, 2000; Hare *et al.*, 2004). De maneira geral, o algoritmo se baseia na adição direta dos fluxos do gás na água e no ar e leva em consideração a fina camada oceânica onde ocorre a transferência molecular.

O algoritmo de transferência de CO<sub>2</sub> recebe, além das variáveis meteorológicas e oceanográficas, as estimativas dos fluxos de calor sensível e latente como parâmetros de entrada. O retorno do algoritmo é a estimativa da velocidade de transferência do CO<sub>2</sub>. Uma vez obtida a velocidade de transferência do gás, é possível, a partir de uma fórmula tipo *bulk*, calcular o fluxo de CO<sub>2</sub> (Equação 11).

Os modelos conceituais de camada limite tanto para a atmosfera quanto para o oceano dividem ambos os lados em camadas turbulentas, fora da interface, e de transferência molecular, junto a ela. Perto da interface ar-mar, os processos de mistura turbulenta são suprimidos e os processos moleculares se tornam dominantes. Disto decorrem os grandes gradientes de temperatura e de concentração de gases nesta região em comparação com os seus valores fora dela (Donnelan and Wanninkhof, 2002; Soloviev and Schlüssel, 2002). Como a difusividade do CO<sub>2</sub> é muito maior na atmosfera do que na água (Libes, 2009; Hare *et al.*, 2004; Fairall *et al.*, 2000), o escoamento do gás através da interface é limitado pela resistência da camada difusiva oceânica à sua passagem. Somada a resistência à troca gasosa na interface, também é preciso considerar a solubilidade do CO<sub>2</sub>, pois este gás é pouco solúvel em água e a sua fase aquosa domina a troca de massas (Weiss, 1974). Para gases pouco solúveis em água, caso do CO<sub>2</sub>, a magnitude da velocidade de transferência é controlada praticamente pelo lado oceânico (Jeffery *et al.*, 2007).

O fluxo de CO<sub>2</sub> na interface ar-mar pode ser escrito como uma fórmula tipo *bulk* (Hare *et al.*, 2004):

$$F_{CO_2} = -k_{CO_2} \alpha_{CO_2} (pCO_{2w} - pCO_{2a}) \quad (11)$$

onde  $pCO_{2w}$  e  $pCO_{2a}$  são, respectivamente, a pressão parcial do  $CO_2$  medida na superfície do oceano e na atmosfera (interpretada como o potencial de troca do gás) e  $k_{CO_2}$  é a velocidade de transferência do gás (interpretada como a resistência às trocas do gás entre as camadas limite do oceano e da atmosfera) e o termo relativo à solubilidade do  $CO_2$ ,  $\alpha_{CO_2}$ , dado em  $\text{mol m}^{-3} \text{hPa}$ , é definido como:

$$\alpha_{CO_2} = 10^5 \alpha / (R_{gas} TSM) \quad (12)$$

onde  $\alpha$  é a função adimensional de solubilidade para o  $CO_2$ , definida como (Weiss, 1974):

$$\alpha = \exp(-10,1794 + 3761,33/TSM) \quad (13)$$

onde os valores dos coeficientes são os propostos por Wanninkhof (1992).

O termo  $k_{CO_2}$  na Equação (11) é estimado numericamente utilizando o algoritmo apresentado em Fairall *et al.* (2000) e Hare *et al.* (2004). O algoritmo, baseado na teoria de *surface-renewal* ou “teoria de trocas turbulentas difusivas perto da interface ar-mar” (Soloviev and Schlüssel, 1994), considera a resistência às trocas de  $CO_2$  entre a atmosfera e o oceano, expressa tanto em termos turbulentos quanto moleculares, e possui correções para efeitos físicos típicos da camada de mistura oceânica (CMO), como o *cool-skin*. De maneira geral, o efeito *cool-skin* é o resfriamento da TSM na interface ar-mar devido aos gradientes de temperatura entre a atmosfera e o oceano. Assim,  $k_{CO_2}$  é dado por:

$$k_{CO_2} = \frac{u_*}{\left( \left( \frac{\rho_w}{\rho_a} \right)^{1/2} r_w \right) + r_a \alpha_{CO_2}} \quad (14)$$

onde os subscritos *a* e *w* se referem, respectivamente, à atmosfera e a superfície do oceano; a velocidade característica da atmosfera ( $u_*$ ) é dada pela Equação (7); a densidade da água é aqui considerada uma constante, dada por  $\rho_w = 1022 \text{ kg m}^{-3}$ ; a densidade do ar ( $\rho_a$ ) é dada pela Equação (3) e as resistências adimensionais  $r_w$  e  $r_a$  são definidas como:

$$\begin{aligned} r_a &= [C_d^{1/2} - 5 + \ln(S_{ca}/(2\kappa))] \\ r_w &= [h_w S_{cw}^{1/2} + \ln(z_w/\delta_w)] \end{aligned} \quad (15)$$

onde  $C_d$  é dado pela Equação (6) e  $S_{ca}$  é o número de Schmidt para a atmosfera e representa uma proporção entre a viscosidade cinemática do ar e o coeficiente de difusividade do  $\text{CO}_2$ . Aqui, o valor de  $S_{ca}$  é considerado constante e vale 0,9 (Hare et al. 2004);  $\kappa$  é a constante de von Karmann e vale 0,40 e  $S_{cw}$  é o número de Schmidt para a água, uma proporção entre a viscosidade cinemática da água e o coeficiente de difusividade do  $\text{CO}_2$ . Neste trabalho,  $S_{cw}$  é calculado numericamente e, para a região em estudo, apresenta valores entre 400 e 600, tendo sua descrição completa apresentada em Wanninkhof (1992) e  $z_w$  é a altura em que a temperatura da superfície do mar foi medida (no caso, -1 m).

Na Equação (15), o termo  $r_w$  é que domina as trocas de  $\text{CO}_2$  na interface ar-mar ( $r_w \gg r_a$ ; Jeffery et al., 2007; Fairall et al., 2000; Hare et al., 2004) e, nele, o termo  $h_w$  é responsável pela troca devido aos efeitos térmicos na camada molecular do oceano:

$$h_w = \frac{13,3}{A \phi} \quad (16)$$

onde  $A$  é uma constante, considerada igual a 1,3 (Hare et al., 2004) e  $\phi$  é uma função empírica que representa as trocas ocorridas devido ao empuxo, e é deduzida em termos da taxa de dissipação da energia cinética turbulenta (Saunders, 1967). A função  $\phi$  vale  $6/\lambda$ , e  $\lambda$  é dada por:

$$\lambda = 6 \left[ 1 + \left( \frac{Q_{net} 2^4 g A_{tw} \rho_w C_{pw} v_w^3}{u_*^4 (\rho_a/\rho_w)^2 k_T^2} \right)^{3/4} \right]^{-1/4} \quad (17)$$

onde o valor 6 na Equação (17) é a constante de Saunders, determinada empiricamente;  $g$  é a aceleração da gravidade, considerada aqui  $9,82 \text{ m s}^{-2}$ ;  $A_{tw}$  é o coeficiente de expansão térmico da água e é uma função da  $TSM$  [ $2,1 \times 10^{-5} (TSM + 3.2) 0,79$ ],  $C_{pw}$  é o calor específico da água e vale  $4000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}$ ,  $v_w$  é a viscosidade cinemática da água e possui valor constante de

$1 \times 10^{-6}$ ,  $k_T$  é a condutividade térmica da água e, aqui, possui valor constante de  $0,6 \text{ S m}^{-1}$  e  $Q_{net}$  é dado pela Equação (1).

Ainda no termo  $r_w$  da Equação (15), as trocas de  $\text{CO}_2$  devido à mistura turbulenta são dadas por  $\ln(z_w/\delta_w)$ , onde  $\delta_w$  é a espessura da camada onde ocorre o *cool-skin*, é proporcional à microescala de Kolmogorov, depende da Equação (17), e é dada por:

$$\delta_w = \frac{\lambda v_w}{\sqrt{\rho_a/\rho_w} u_*} \quad (18)$$

$\delta_w$  possui valores entre 0,1 e 1 mm. Segundo a parametrização de Liu-Katsaros-Businger (Liu *et al.* 1979), é possível utilizar o valor de  $\delta_w$  para determinar o coeficiente de difusão turbulenta ( $K$ ; teoria-K; Stull, 1988) e, conseqüentemente, o perfil do fluxo de  $\text{CO}_2$ . O valor de  $K$  determinado a partir do método de Liu-Katsaros-Businger permite descrever o perfil vertical do fluxo de  $\text{CO}_2$  com sua parte molecular e turbulenta. A dedução completa de  $\delta_w$  está em Fairall *et al.* (2000) e Liu *et al.* (1979).

O valor de  $\delta_w$  também permite corrigir a *TSM*, levando em consideração o efeito *cool-skin*. Sverdrup *et al.* (1942) teorizaram que, se o ar está em contato com o topo da camada onde ocorre o *cool-skin* e não com as águas mais profundas, a correta caracterização das trocas entre o oceano e atmosfera dependem do valor correto da *TSM* na interface. Trabalhos atuais demonstraram que erros da ordem de 1 K no valor correto da *TSM* podem gerar erros da ordem de até  $30 \text{ W m}^{-2}$  na estimativa dos fluxos de calor (Webster *et al.*, 1996; Fairall, 1996a; Cornillon and Stramma, 1985; Zeng and Dickinson, 1998; Parsons *et al.*, 2000). Como a solubilidade dos gases na água do mar depende da temperatura, a concentração do  $\text{CO}_2$  na interface também depende. Assim, as variações de temperatura na superfície do oceano alteram as concentrações e, portanto, o fluxo de  $\text{CO}_2$ . McNeil and Merlivat (1996) e Ward *et al.* (2004) demonstraram que o valor da *TSM* na interface, durante o dia, suprime o fluxo de  $\text{CO}_2$  – como a temperatura é menor, maior a solubilidade e, portanto, menor a concentração do gás disponível para a troca – e que a incorreta caracterização da *TSM* pode gerar erros de até 5% na estimativa do fluxo de  $\text{CO}_2$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aqui é feita a discussão dos resultados das simulações realizadas com o algoritmo de transferência de calor e o algoritmo de transferência de CO<sub>2</sub>, utilizando o conjunto de dados apresentado na Seção 2.

Como discutido na Seção 3.3, a estimativa do fluxo líquido de CO<sub>2</sub> ( $F_{CO_2}$ ) depende dos fluxos de calor, da velocidade de transferência do CO<sub>2</sub> e da diferença entre a pressão parcial do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano e na atmosfera ( $\Delta pCO_2$ ).

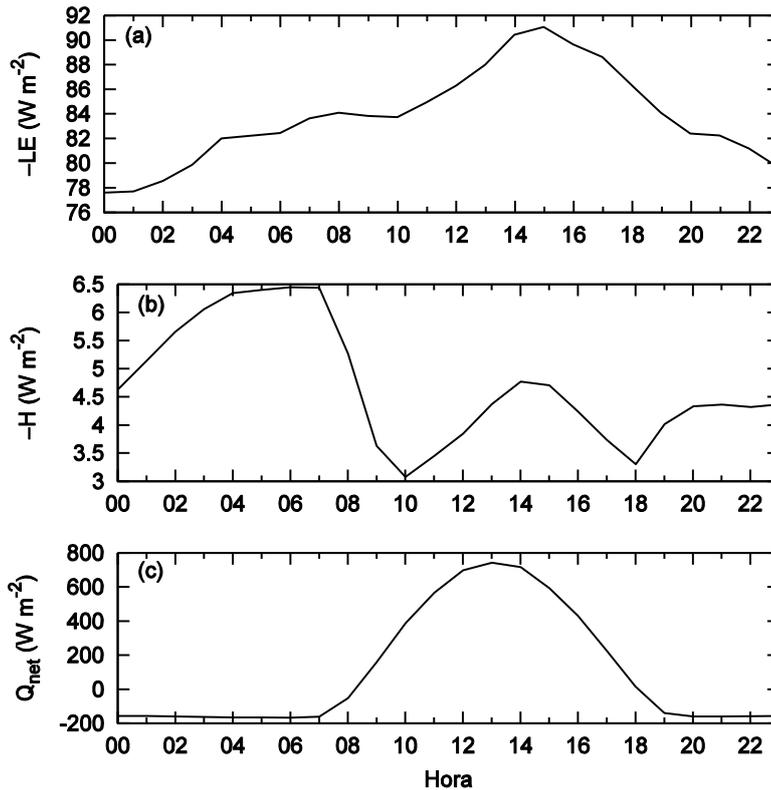
Para obtenção do  $F_{CO_2}$ , foi utilizado dados de  $pCO_{2w}$  dos dias 5 e 6 de agosto de 2003 (Seção 2.2), enquanto a  $pCO_{2a}$  foi estimada a partir da média mensal dos dados de fração molar do CO<sub>2</sub> no ar, coletados na ilha Ascension (Seção 2.3) e dos dados médios horários de pressão atmosférica e da temperatura da superfície do mar ( $TSM$ ) obtidos pelo navio (dados disponíveis no banco de dados do LDEO). Os fluxos turbulentos de calor foram obtidos a partir de dados coletados *in-situ* (Seção 2.1) e a velocidade de transferência do CO<sub>2</sub> foi obtida a partir dessas estimativas dos fluxos de calor.

### 4.1. Fluxos turbulentos de calor

Os fluxos turbulentos de calor latente (Figura 11a) e sensível (Figura 11b), durante toda a simulação, têm seus sentidos do mar para o ar, indicando que a superfície do oceano está perdendo energia e umidade para a atmosfera. O máximo de transferência de calor latente ocorre às 15 h, com valor, em módulo, de cerca de 90 W m<sup>-2</sup>. O mínimo de  $LE$  ocorre às 0 h, com módulo de cerca de 78 W m<sup>-2</sup>.

Durante toda a simulação, a  $TSM$  está mais elevada do que a temperatura do ar e a maior diferença de temperatura entre o oceano e a atmosfera ocorre às 7 h (Figura 6b) e isso se reflete no valor máximo do fluxo de calor sensível, de aproximadamente 6,5 W m<sup>-2</sup>, em módulo, atingido às 7 h. Conforme esperado, o fluxo de calor sensível é pequeno durante todo o período, sendo que seu valor máximo corresponde a menos de 1% do valor da OC incidente na superfície do oceano.

O calor armazenado no oceano ( $Q_{net}$ ) foi estimado utilizando a Equação (1). Verifica-se que a intensidade do resfriamento noturno é muito menos do que o aquecimento diurno do oceano (Figura 11c) devido, principalmente, a radiação solar. O valor máximo de  $Q_{net}$ , de  $745 \text{ W m}^{-2}$ , foi atingido às 13 h e, durante a noite, o resfriamento é aproximadamente constante e vale cerca de  $-165 \text{ W m}^{-2}$ .



**Figura 11:** Variação diurna da intensidade de (a) fluxo de calor latente, (b) fluxo de calor sensível e (c) calor armazenado no oceano. Média horária para todos os meses de agosto de 1999 até 2005.

#### 4.2. Estimativa de $pCO_2$ na atmosfera

A pressão parcial do  $CO_2$  na atmosfera ( $pCO_{2a}$ ) pode ser considerada como a pressão que o gás em equilíbrio, no ar, exerceria sobre uma superfície plana de água contendo  $CO_2$  dissolvido. Em específico, segue a lei de Dalton das pressões parciais e é função da pressão total da mistura de gases e da concentração do gás (fração molar). É dada por:

$$pCO_2 = n_{CO_2} P \quad (19)$$

onde  $n_{CO_2}$  é a fração molar do gás em  $\mu\text{mol mol}^{-1}$  e  $P$  é a pressão total da mistura de gases, em hPa (neste trabalho,  $P$  é equivalente à pressão atmosférica).

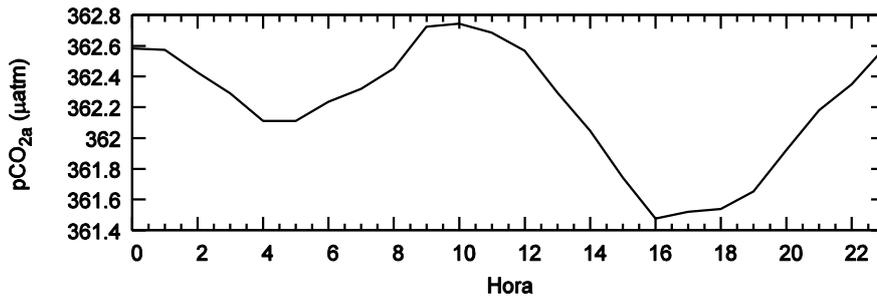
A conversão de fração molar do  $\text{CO}_2$  na atmosfera ( $x\text{CO}_2$ ) em  $p\text{CO}_{2a}$  é efetuada a partir da Equação (19) e da equação de Buck (Buck, 1981), e é dada por:

$$p\text{CO}_{2a} = x\text{CO}_2 (P - e_s) 9,869 \cdot 10^{-4} \quad (20)$$

onde  $P$  é o valor da pressão atmosférica em hPa,  $e_s$  é a pressão de vapor de saturação ao nível do mar em hPa,  $e_s$  é a equação de Buck:

$$e_s = 6,1121 \exp\left(\frac{TSM (18,678 - (TSM/234,5))}{(257,14 + TSM)}\right) \quad (21)$$

A  $p\text{CO}_{2a}$  foi estimada, para a região do oceano Atlântico equatorial, utilizando o valor médio de  $x\text{CO}_2$  para o mês de agosto de 2003 (374,87  $\mu\text{atm}$ ; Figura 10) na Equação (19), juntamente com os valores de pressão atmosférica e de  $TSM$  coletados pelo navio (Figura 9) na Equação (20). Foram obtidos valores da  $p\text{CO}_{2a}$  entre 361,5  $\mu\text{atm}$  e 362,7  $\mu\text{atm}$  (Figura 12).



**Figura 12:** Variação diurna da pressão parcial do  $\text{CO}_2$  na atmosfera ( $p\text{CO}_{2a}$ ) estimada a partir da média mensal da concentração do gás no ar observada na ilha Ascension ( $8^\circ\text{S}$ ,  $14^\circ\text{W}$ ) para agosto de 2003.

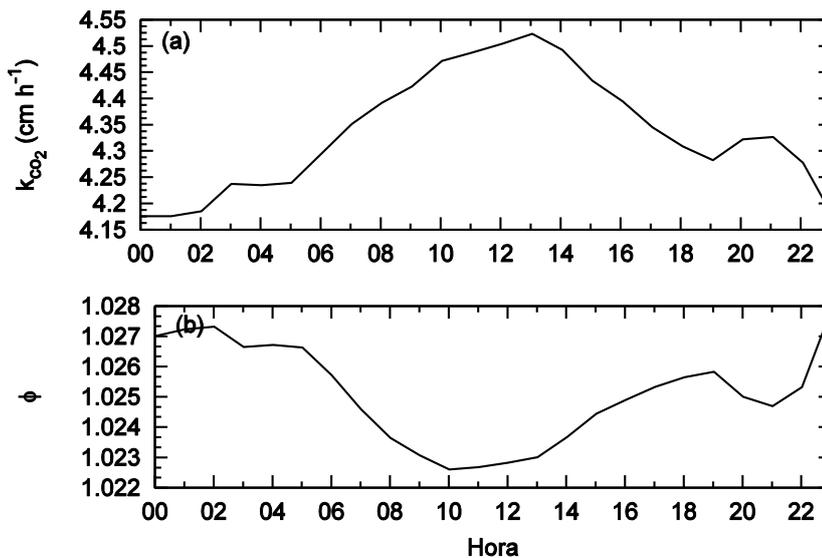
Como discutido na Introdução, a variação diurna do  $\text{CO}_2$  na atmosfera sobre o oceano é pequena (e.g. o desvio padrão do valor médio obtido na ilha Ascension é de aproximadamente 1%) e, além disso, a frequência de obtenção dos dados na ilha é baixa (3 dias), assim, assumiu-se que o valor médio de  $x\text{CO}_2$  na ilha Ascension era também válido para a atmosfera

sobre o oceano durante todo o período de simulação, seguindo metodologia sugerida por Takahashi *et al.* (2002).

### 4.3. Velocidade de transferência do CO<sub>2</sub>

A média horária da velocidade de transferência do CO<sub>2</sub> ( $k_{co2}$ ) estimada pela Equação (14) para o mês de agosto de 2003 pode ser vista na Figura 13a. Ela atinge seu valor máximo durante o dia (4,5 cm h<sup>-1</sup>, às 13 h) e mínimo durante a madrugada (4,2 cm h<sup>-1</sup>, às 2 h). Estes valores são comparáveis com os apresentados por Hare *et al.* (2004; Pacífico) e Jeffery *et al.* (2007; Atlântico equatorial), para esta faixa de intensidade da velocidade do vento (entre 5 e 6 m s<sup>-1</sup>; Figura 6c).

O termo de incremento da velocidade de transferência devido ao empuxo ( $\phi = 6/\lambda$ , onde  $\lambda$  é dado pela Equação 17; Figura 13b), indica que a contribuição dos efeitos térmicos à velocidade de transferência do CO<sub>2</sub> é pequena, cerca de 2% do valor total, durante a simulação. Isto indica que a turbulência de origem mecânica na camada de mistura oceânica, decorrente da transferência de momento do vento em superfície, é o mecanismo mais importante para o transporte turbulento de CO<sub>2</sub> na interface.

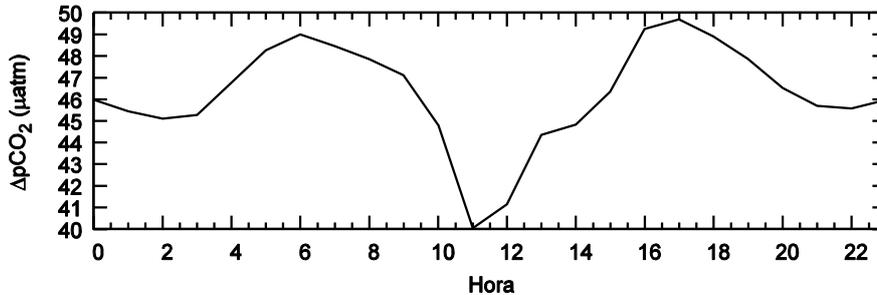


**Figura 13:** Variação diurna da (a) velocidade de transferência do CO<sub>2</sub> e do (b) parâmetro relativo ao incremento percentual da velocidade de transferência devido ao empuxo.

#### 4.4. Fluxo líquido de CO<sub>2</sub>

O potencial para a troca gasosa é dado pela diferença da pressão parcial do CO<sub>2</sub> entre o oceano e a atmosfera,  $\Delta pCO_2$ . Assim, o sentido final do fluxo será dado pelo sinal obtido desta diferença, conforme a Equação (11). Quando a superfície do oceano se apresentar supersaturada (subsaturada) de CO<sub>2</sub> em relação ao ar, o fluxo será negativo (positivo), i.e. o oceano será fonte (sorvedouro) do gás para a atmosfera.

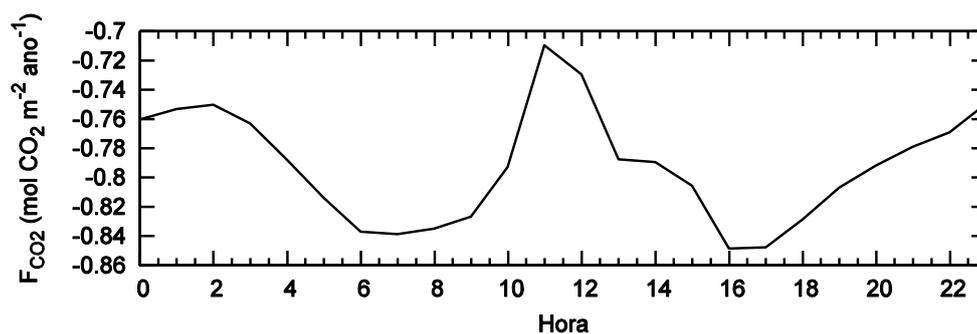
A diferença entre as pressões parciais do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano e na atmosfera (Figura 14) apresenta seu ciclo diurno dominado pelo valor da pressão parcial do gás na superfície do oceano (Figura 8 e Figura 9), atingindo seu valor mínimo às 11 h (40,1  $\mu\text{atm}$ ) e valor máximo de 49,7  $\mu\text{atm}$  às 6 h e 17 h.



**Figura 14:** Variação diurna da diferença entre as pressões parciais do CO<sub>2</sub> na superfície do oceano e na atmosfera para o oceano Atlântico equatorial, representativa do mês de agosto.

Na Figura 15, é apresentado o fluxo líquido de CO<sub>2</sub> ( $F_{CO_2}$ ) no oceano Atlântico equatorial para o mês de agosto, estimado pela Equação (11), com os valores de  $\Delta pCO_2$  apresentados na Figura 14 e de velocidade de transferência apresentados na Figura 13.

O  $F_{CO_2}$  simulado apresenta, em módulo, dois picos de valores. O primeiro ocorre às 6 h e o segundo às 16 h, e eles valem 0,84 mol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> e 0,85 mol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>, respectivamente. O valor mínimo em módulo ocorre às 11 h, e vale 0,71 mol CO<sub>2</sub> m<sup>2</sup> ano<sup>-1</sup>. Os valores encontrados neste trabalho para o  $F_{CO_2}$  caracterizam a região como fonte de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. O valor máximo encontrado neste trabalho é comparável ao simulado por Takahashi *et al.* (2002; 2009) para a média anual da transferência de CO<sub>2</sub> da região, de aproximadamente 1 mol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>. O ciclo diurno do  $F_{CO_2}$  estimado segue praticamente sincronizado à variação diurna de  $\Delta pCO_2$  (Figura 14 e Figura 13).



**Figura 15:** Variação diurna do fluxo líquido de CO<sub>2</sub> no oceano Atlântico equatorial, representativa do mês de agosto.

Neste trabalho, o período onde a superfície oceânica sofre seu maior resfriamento é aquele onde aparece um dos picos no fluxo líquido de CO<sub>2</sub>, i.e. às 6 h. Neste horário, o fluxo líquido de CO<sub>2</sub> sofre um acréscimo de cerca de 20% ao seu valor mínimo visto durante o dia. Entre às 16 h e 18 h há outro máximo de transferência de CO<sub>2</sub> do oceano para a atmosfera. Comparando as Figura 14 e 15 vê-se que, qualitativamente, o  $\Delta pCO_2$  atua como o potencial para a troca do  $F_{CO_2}$  na interface ar-mar, o que corrobora a discussão inicial desta seção.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado o ciclo diurno do fluxo líquido de CO<sub>2</sub> no oceano Atlântico equatorial para o mês de agosto utilizando um algoritmo de transferência de gases. O algoritmo, baseado na teoria de similaridade de Monin-Obukhov para fluxos turbulentos na interface ar-mar e na física da transferência de CO<sub>2</sub> na camada molecular oceânica (conceito de *surface renewal*), utilizou como parâmetros de entrada dados meteorológicos e oceanográficos coletados *in-situ*.

Os dados meteorológicos e oceanográficos, obtidos de uma bóia PIRATA fundeada em (0°, 23°W), foram utilizados para estimar os fluxos turbulentos de calor e de CO<sub>2</sub>. O ciclo diurno das variáveis utilizadas (radiação solar, temperatura do ar e da superfície do oceano, vento horizontal total e umidade relativa) foi apresentado e discutido. A média horária das variáveis foi calculada a partir de dados coletados em todos os meses de agosto dos anos de 1996 a 2005. Os valores obtidos foram comparáveis aos obtidos por Skielka *et al.* (2010 e 2011).

Os fluxos turbulentos de calor latente e sensível respondem juntos por cerca de 15% do calor armazenado no oceano estimado neste trabalho. Os valores obtidos tanto para os fluxos de calor latente, sensível e radiação líquida são todos comparáveis com Skielka *et al.* (2010 e 2011), trabalho que apresenta um estudo aprofundado do balanço de energia na região.

Para estimar o fluxo de CO<sub>2</sub> na interface ar-mar é necessário obter a diferença entre pressões parciais do CO<sub>2</sub> na atmosfera ( $pCO_{2a}$ ) e na superfície do oceano ( $pCO_{2w}$ ), a velocidade de transferência do CO<sub>2</sub> ( $k_{CO_2}$ ) e a solubilidade do gás ( $\alpha$ ).

Os dados para  $pCO_{2w}$  foram obtidos do banco de dados do projeto LDEO. Este banco de dados contém 50 anos de medidas de  $pCO_{2w}$  feitas *in-situ* por diversos navios, em todo o planeta. Para o oceano Atlântico equatorial há poucas séries disponíveis quando em comparação com o oceano Pacífico ou o Atlântico norte, e.g. a quantidade de séries disponíveis é da ordem de 1 dígito para o Atlântico e de dezenas para o Pacífico. Da cerca de 8 séries disponíveis, somente uma possuía dados em resolução temporal adequada para descrição de um ciclo diurno, aquela coletada nos dias 05 e 06 de agosto de 2003. O ciclo diurno da  $pCO_{2w}$  apresentou 2 picos, um às 6 h e outro às 17 h, ambos apresentando o valor

de 411,2  $\mu\text{atm}$ . A série também apresenta um mínimo geral às 11 h, com valor de 402,7  $\mu\text{atm}$ . Os valores obtidos são comparáveis aqueles estimados por Takahashi *et al.* (2002, 2009), para a mesma região.

A estimativa da  $p\text{CO}_{2a}$  foi efetuada a partir de dados de fração molar de  $\text{CO}_2$  na atmosfera ( $x\text{CO}_2$ ; dados em  $\mu\text{mol mol}^{-1}$ ) coletados na ilha Ascension (8°S, 14°W) e de pressão atmosférica e temperatura da superfície do mar coletados por um navio, na região investigada (retirada do banco de dados do LDEO). As medidas de  $x\text{CO}_2$  na ilha são tomadas de 3 em 3 dias, aproximadamente. Apesar desta baixa resolução temporal, os processos físicos que alteraram as concentrações de  $\text{CO}_2$  na atmosfera ocorrem em períodos maiores do que um mês (Weiss, 1979; Libes, 2009). Assim, o ciclo diurno de  $p\text{CO}_{2a}$  foi calculado a partir da média mensal de  $x\text{CO}_2$  para o mês de agosto de 2003 (valor igual a 374,87  $\mu\text{mol mol}^{-1}$ ) disponibilizada pelo GLOBALVIEW- $\text{CO}_2$  e dos dados de pressão e TSM coletados pelo navio. Os dados de pressão e TSM são comparáveis aos valores de média horária obtidos neste trabalho para estimativa dos fluxos de calor, na região. O ciclo diurno estimado para a  $p\text{CO}_{2a}$  apresenta um máximo geral às 10 h com valor de 362,7  $\mu\text{atm}$ . O mínimo geral aparece às 14 h e vale 361,5  $\mu\text{atm}$ . A variação entre o valor máximo e o mínimo é de menos de 1%.

Os horários onde ocorrem os valores máximo e o mínimo da diferença entre  $p\text{CO}_{2w}$  e  $p\text{CO}_{2a}$  ( $\Delta p\text{CO}_2$ ) são os mesmos daqueles encontrados para a  $p\text{CO}_{2w}$ . Os valores encontrados para os máximos são de 49,0  $\mu\text{atm}$  às 6 h e 49,7  $\mu\text{atm}$  às 17 h. O mínimo, obtido as 11 h, vale 40,1  $\mu\text{atm}$ .

O algoritmo de transferência permitiu o cálculo da velocidade de transferência do  $\text{CO}_2$  ( $k_{\text{CO}_2}$ ). A  $k_{\text{CO}_2}$  indica a resistência às transferências do gás na interface ar-mar e é parametrizada em termos das trocas na camada molecular do oceano e turbulentas do oceano e da atmosfera. A média horária estimada para o mês de agosto atinge seu valor máximo de 4,5  $\text{cm h}^{-1}$  às 13 h e mínimo de 4,1  $\text{cm h}^{-1}$  às 23 h. Foi demonstrado que os efeitos decorrentes do empuxo, para as condições deste trabalho, não são preponderantes na estimativa da velocidade de transferência do gás. O parâmetro indicador dos efeitos do empuxo na transferência de  $\text{CO}_2$  ( $\varphi$ ) incrementa o valor de  $k_{\text{CO}_2}$  em aproximadamente 3% durante toda a simulação. É sabido que a  $k_{\text{CO}_2}$  tem forte dependência com o módulo do vento horizontal total e a baixa atuação de  $\varphi$  na transferência corrobora o forte papel dos efeitos mecânicos nas condições deste trabalho. O valor estimado para a  $k_{\text{CO}_2}$  é comparável aos obtidos por Jeffery *et al.* (2007), Hare *et al.* (2004) e Wanninkhof and McGillis (1999). Eles demonstraram que

as estimativas numéricas de  $k_{CO_2}$ , para a faixa de vento total obtida neste trabalho ( $\sim 5 \text{ m s}^{-1}$ ), estão entre  $4 \text{ cm h}^{-1}$  e  $10 \text{ cm h}^{-1}$ , dependendo do tipo de parametrização utilizada.

O ciclo diurno do fluxo líquido de  $CO_2$  na interface ar-mar ( $F_{CO_2}$ ) foi estimado a partir da  $\Delta pCO_2$  e da  $k_{CO_2}$ . Como apontam Takahashi *et al.* (2009),  $\Delta pCO_2$  é o potencial termoquímico que dita a transferência líquida de  $CO_2$  pela interface ar-mar. Por exemplo, quando  $pCO_{2w}$  é maior do que  $pCO_{2a}$ ,  $\Delta pCO_2$  é positivo e o  $CO_2$  presente na camada de mistura oceânica é levado à atmosfera. O fluxo líquido de  $CO_2$  pode ser obtido ao se multiplicar o  $\Delta pCO_2$  pelo  $k_{CO_2}$ . Qualitativamente, percebe-se que a  $\Delta pCO_2$ , nas condições deste trabalho, teve papel preponderante na estimativa do ciclo diurno. Ao se comparar a figura que descreve o ciclo diurno da  $\Delta pCO_2$  (Figura 14) com aquela que descreve o ciclo diurno de  $F_{CO_2}$  (Figura 15) os horários onde os máximos e mínimos em módulo ocorrem os mesmos. Em específico, o ciclo diurno de  $F_{CO_2}$  apresenta valores máximos, em módulo, em dois horários, o primeiro, de  $0,84 \text{ mol } CO_2 \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ , ocorre às 6 h e o segundo, de  $0,85 \text{ mol } CO_2 \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ , ocorre às 16 h. A série apresenta um mínimo geral em módulo às 11 h, de valor igual a  $0,71 \text{ mol } CO_2 \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ . Os valores encontrados neste trabalho para o  $F_{CO_2}$  caracterizaram a região investigada como fonte de  $CO_2$  para a atmosfera. O valor máximo encontrado é comparável ao valor estimado por Takahashi *et al.* (2002; 2009), de aproximadamente  $1 \text{ mol } CO_2 \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  para a média anual de  $F_{CO_2}$ , normalizada para os anos de 1995 e 2000, para a região investigada.

Com o intuito de comparar os resultados obtidos aqui com trabalhos anteriores, foi feita uma revisão bibliográfica em busca de valores de comparação para a variação diurna do  $F_{CO_2}$  na região equatorial dos oceanos. Valores simulados e *in-situ* para o perfil diurno de  $F_{CO_2}$  foram encontrados somente em McGillis *et al.* (2004), para o Pacífico equatorial e, nele, o pico de emissão de  $CO_2$  ocorre às 6 h e o mínimo geral ocorre às 18 h, o período de maior acréscimo no fluxo é entre as 18 h e 24 h e de maior decréscimo entre as 6 h e 18 h. De maneira quantitativa, os valores encontrados aqui são cerca de 5 vezes menores daqueles encontrados por McGillis *et al.* (2004). Para o  $F_{CO_2}$  estimado aqui, Figura 15, há dois picos nos valores em módulo de  $F_{CO_2}$ : um em torno das 6h e outro em torno das 17 h, ambos com posterior diminuição do fluxo; já em McGillis *et al.* (2004), a diminuição nos níveis de  $F_{CO_2}$  ocorre a partir das 6 h, logo após o primeiro e único pico diurno. Assim, aqui não foi visto um ciclo diurno de  $F_{CO_2}$  tão bem definido quanto aquele obtido por McGillis *et al.* (2004). Como a variação diurna do  $\Delta pCO_2$  depende da temperatura do ar, da TSM, da salinidade, da pressão

atmosférica e de efeitos biológicos locais, a diferença durante o dia pode ser devida a esses fatores. À noite, o  $pCO_{2w}$ , e consequentemente o  $\Delta pCO_2$ , sofre acréscimo em seu valor devido ao incremento da mistura turbulenta na camada de mistura oceânica (que traz águas ricas em  $CO_2$  de níveis inferiores aos superiores) e ao aumento da solubilidade do gás na superfície do oceano devido a diminuição da temperatura da água. De maneira geral, o fluxo é incrementado durante a noite, e possíveis efeitos físico-químicos locais, fora o vento e a *TSM*, decorrentes de condições meteorológicas, oceanográficas e ambientais (biogeoquímicas), podem não participar tão ativamente como na hipótese feita para a variação diurna. O incremento de  $F_{CO_2}$  durante a noite depende fortemente do vento e da *TSM*, enquanto, durante o dia, a atividade biológica e outros processos físico-químicos locais também podem alterar significadamente o valor do fluxo líquido (McGillis *et al.*, 2004).

Outro trabalho usado como comparação foi o de Takahashi *et al.* (2009), onde os autores apresentam simulações de  $F_{CO_2}$  para todo o planeta, para o ano de 2000, feitas a partir de um modelo numérico baseado em equações de difusão. Lá, eles estimaram valores médios anuais entre 0 e  $1 \text{ mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  para o  $F_{CO_2}$  no Atlântico equatorial (Figura 3), qualitativamente comparável ao obtido aqui.

### 5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Considera-se importante:

- acoplar o algoritmo de transferência de  $CO_2$  utilizado neste trabalho a um modelo de turbulência e investigar como as propriedades turbulentas da camada de mistura oceânica podem alterar o fluxo de  $CO_2$  e vice-versa.

- investigar a validade da utilização do algoritmo e da metodologia apresentada neste trabalho em regiões fora do equador. Em específico, onde o regime médio dos ventos seja menor que  $6 \text{ m s}^{-1}$  e que ocorram períodos de grande insolação (céu-claro). Testar e implementar no algoritmo, se necessário, correções que levem em consideração esses processos físicos.

- acoplar o algoritmo a um modelo químico de pressão parcial do  $CO_2$  na camada de mistura oceânica, este acoplado a um modelo de mistura turbulenta no oceano.

## 6. BIBLIOGRAFIA

Arnfield, A. J. (2003). Two decades of urban climate research: a review of turbulence, exchanges of energy and water, and the urban heat island. *International Journal of Climatology* 23, 1-26.

Bignami, F., Marullo, S., Santoleri, R., Schiano, M. E. (1995). Long-wave radiation budget in the Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.* 100, 2501-2514.

Bourlès, B., Lumpkin, R., McPhaden, M. J., Hernandez, F., Nobre, P., Campos, E., Yu, L., Planton, S., Busalacchi, A., Moura, A.D., Servain, J., Trotte, J. (2008). The PIRATA Program: History, Accomplishments, and Future Directions, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 89, 1111-1125.

Buck, A. L. (1981). New Equations for Computing Vapor Pressure and Enhancement Factor, *Journal of Applied Meteorology* 20, 1527-1532.

Chang, P., Ji, L., Li, H., Saravanan, R., (2001). A hybrid coupled model study of tropical Atlantic variability. *J. Climate*, 14, 361–390.

Conway, T.J., Lang P.M., Masarie, K.A. (2010). Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1968-2009, Version: 2010-09-08.

Cornillon, P., Stramma, L. (1985): The distribution of diurnal sea surface warming events in the western Sargasso Sea. *J. Geophys. Res.*, 90, 11811–11815.

Donelan, M. A. and Wanninkhof, R., (2002). Gas Transfer at Water Surfaces - Concepts and Issues, Chapter in Gas Transfer at Water Surfaces, Geophysical Monograph #127, *American Geophysical Union*, 1-10.

Donlon, C. J., Minnett, P. J., Gentemann, C., Nightingale, T. J., Barton, I. J., Ward, B., Murray, M. J. (2002): Toward improved validation of satellite sea surface skin temperature measurements for climate research. *J. Climate*, 15, 353–369.

Fairall, C. W., Bradley, E. F., Godfrey, J. S., Wick, G. A., Edson, J. B., Young, G. S. (1996a). Cool-skin and warm-layer effects on sea surface temperature. *J. Geophys. Res.* 101 (C1), 1295-1308.

Fairall, C. W., Bradley, E. F., Rogers, D. P., Edson, J. B., Young, G. S. (1996b). *Bulk* parameterization of air-sea fluxes for Tropical Ocean-Global Atmosphere Coupled-Ocean Atmosphere Response Experiment. *Journal of Geophysical Research* 101 (C2), 3747-3764.

Fairall, C. W., Hare, J. E., Edson, J. B., McGillis, W. (2000). Parameterization and Micrometeorological Measurement of Air-Sea Gas Transfer. *Boundary-Layer Meteorology* 96, 63-105.

Fairall, C. W., Bradley, E. F., Hare, J. E., Grachev, A. A., Edson, J. B. (2003). *Bulk* Parameterization of Air-Sea Fluxes: Updates and Verification for the COARE Algorithm. *J. Climate* 16, 571-591.

Gruber, N., Sarmiento, J. L., Stocker, T. F. (1996) An improved method for detecting anthropogenic CO<sub>2</sub> in the oceans. *Global Biogeochem. Cycles*, 10(4). 809-837.

Hare, J. E., Fairall, C.W., McGillis, W. R., Edson, J. B., Ward, B., Wanninkhof, R. (2004). Evaluation of the National Oceanic and Atmospheric Administration/ Coupled-Ocean Atmospheric Response Experiment (NOAA/COARE) air-sea gas transfer parameterization using GasEx data. *Journal of Geophysical Research* 109, C08S11.

Hastenrath, S., 1991: *Climate Dynamics of tropics*. Kluwer, Dordrecht. 488 p

Hedges, J. I., Keil, R. G. (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar. Chem.* 49, 81-115.

Ito, R. G., Schneider, B., Helmuth, T. (2005). Distribution of surface *f*CO<sub>2</sub> and air-sea fluxes in the Southwestern subtropical Atlantic and adjacent continental shelf. *Journal of Marine Systems* 56, 227-242.

Jeffery, C. D., Woolf, D. K., Robinson, I. S., Donlon, C. J. (2007). One-dimensional modelling of convective CO<sub>2</sub> exchange in the Tropical Atlantic. *Ocean Modelling* 19, 161-182.

Kawai, Y., Wada, A. (2007). Diurnal sea surface temperature variation and its impact on the atmosphere and ocean: a review, *J. Oceanogr.*, 63, 721-744.

Keeling, C. D., Piper, S. C., Bacastow, R. B., Wahlen, M., Whorf, T. P., Heimann, M., Meijer, H. A. (2005). Atmospheric CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> exchange with the terrestrial biosphere and oceans from 1978 to 2000: observations and carbon cycle implications. In J.R. Ehleringer,

T.E. Cerling, and M.D. Dearing (eds.), A History of Atmospheric CO<sub>2</sub> and its effects on Plants, Animals, and Ecosystems, pages 83-113, Springer Verlag, New York.

Keeling, R. F., Piper, S.C., Bollenbacher, A. F., Walker, J. S. (2009). Atmospheric CO<sub>2</sub> records from sites in the SIO air sampling network. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A. doi: 10.3334/CDIAC/atg.035

Large, W. G., Pond, S. (1982). Sensible and latent heat flux measurements over the ocean. *J. Phys. Oceanogr.*, 12, 464–482.

Libes, S. M. (2009). Introduction to marine biogeochemistry. *Academic Press*, 928 pp.

Liu, W. T., Katsaros, K. B., Businger, J. A. (1979). Bulk Parameterization of Air-Sea Exchanges of Heat and Water Vapor Including the Molecular Constraints at the Interface, *J. Atmos. Sci.* 36, 1722–1735.

McGillis, W. R., Edson, J. B., Ware, J. D., Dacey, J. W. H., Hare, J. E., Fairall, C. W., Wanninkhof, R. (2001). Carbon dioxide flux techniques performed during GasEx 98, *Mar. Chem.* 75, 267-280.

McGillis, W. R., Edson, J. B., Ware, J. D., McKenna, S. P., Terray, E. A., Hare, J. E., Fairall, C. W., Drennan, W., Donelan, M., DeGrandpre, M. D. (2004). Air-sea CO<sub>2</sub> exchange in the equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.* 109 (C8), C08S02.

McNeil, C. L. and Merlivat, L. (1996). The warm oceanic surface layer: Implications for CO<sub>2</sub> fluxes and surface gas measurements. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3575–3578.

McNeil, C.L., Ward, B., McGillis, W.R., DeGrandpre, M.D., Marcinowski, L. (2006). Fluxes of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in nearshore waters off Martha's Vineyard. *Continental Shelf Research* 26, 1281-1294.

Mechoso, C.R., Lyons, S.W., Spahr, J.A. (1990). The impact of sea surface temperature anomalies on the rainfall over Northeast Brazil. *Journal of Climate*. Vol. 3, p. 812 – 826.

Moura, A. D., and Shukla, J. (1981). On the dynamics of droughts in northeast Brazil: Observations, theory and numerical experiments with a general circulation model. *J. Atmos. Sci.*, 38, 2653-2675.

Parsons, D. B., Yoneyama, K., Redelsperger, J.L. (2000). The evolution of the tropical western Pacific atmosphere-ocean system following the arrival of a dry intrusion. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 126, 517–548.

Prentice, I. C., Farquhar, G. D., Fasham, M. J. R., Goulden, M. L., Heimann, M., Kheshi, H. S., Le Quéré, C., Scholes, R. J., Wallace, D. W. R., Archer, D., Ashmore, M. R., Aumont, O., Baker, D., Battle, M., Bender, M., Bopp, L. P., Bousquet, P., Caldeira, K., Ciais, P., Cramer, W., Dentener, F., Enting, I. G., Field, C. B., Holland, E. A., Houghton, R. A., House, J. I., Ishida, A., Jain, A. K., Janssens, I.A., Joos, F., Kaminski, T., Keeling, C. D., Kicklighter, D. W., Kohfeld, K. E., Knorr, W., Law, R., Lenton, T., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Manning, A., Matear, R. J., McGuire, A. D., Melillo, J. M., Meyer, R., Mund, M., Orr, J. C., Piper, S., Plattner, K., Rayner, P. J., Sitch, S., Slater, R., Taguchi, S., Tans, P.P., Tian, H. Q., Weirig, M. F., Whorf, T., Yool, A. (2001). The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. In: Climate change 2001: the scientific basis: contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Houghton, J.T. [edit.]. *Cambridge University Press*, 183-237.

Price, J. F., Weller, R. A., Pinkel, R. (1986). Diurnal Cycling: Observations and Models of the Upper Ocean Response to Diurnal Heating, Cooling, and Wind Mixing. *J. Geophys. Res.* 91 (C7), 8411-8427.

Roth, M. (2007). Review of urban climate research in (sub)tropical regions. *International Journal of Climatology* 27, 1859-1873.

Sabine, C. L. and Feely, R. A. (2007). The oceanic sink for carbon dioxide. pp. 31–49. In D. Reay, N. Hewitt, J. Grace and K. Smith (Eds.), *Greenhouse Gas Sinks*, CABI Publishing.

Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C. S., Wallace, D. W. R., Tilbrook, B., Millero, F. J., Peng, T-H, Kozyr, A., Ono, T., Rios, A. F. (2004). The Oceanic Sink for Anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science* 305, 367-371.

Saunders, P.M. (1967). The temperature at the ocean-air interface. *J. Atmos. Sci.* 24, 269-273.

Servain, J., Busalacchi, A. J., McPhaden, M. J., Moura, A. D., Reverdin, G., Vianna, M., Zebiak, S. E. (1998). A Pilot Research Moored Array in the Tropical Atlantic (PIRATA), *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 79, 2019-2031.

Siegenthaler, U., Sarmiento, J. L. (1993). Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature* 365, 6442, 119-125.

Skielka, U. (2009). Estudo numérico da evolução da camada limite oceânica no Oceano Atlântico equatorial utilizando o modelo GOTM. *Dissertação de Mestrado*. Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 104 pp.

Skielka, U., Soares, J., Oliveira, A. P. (2010). Study of the equatorial Atlantic ocean mixing layer using a one-dimensional turbulence model. *Brazilian Journal of Oceanography* 58, 57-69.

Skielka, U., Soares, J., Oliveira, A. P., Servain, J. (2011). Diagnostic of the diurnal cycle of turbulence of the Equatorial Atlantic Ocean upper boundary layer. *Natural Science*. 03. 444 - 455

Soares, J., Oliveira, A. P., Skielka, U. T., Servain, J. (2009). O ar In: O Arquipélago de São Pedro e São Paulo: 10 anos da Estação Científica ed. Brasília, DF : SECIRM, p. 37-44.

Soloviev, A. V. and Schlüssel, P. (1994). Parameterization of the cool skin of the ocean and of the air-ocean gas transfer on the basis of modeling surface renewal. *Journal of Physical Oceanography* 24, 1339-1346.

Soloviev, A. V. and Schlüssel, P. (2002). A Model of Air-Sea Gas Exchange Incorporating the Physics of the Turbulent Boundary Layer and the Properties of the Sea Surface. *Geophysical monography AGU* 127, 141-146.

Stull, R. B. (1988). An Introduction to Boundary Layer Meteorology. *Springer*, PP. 670.

Stewart, R. H. (2005). Introduction to Physical Oceanography. Department of Oceanography, Texas A & M University. 346 pp.

Sverdrup, H. U., Johnson, M. W., Fleming, R. H. (1942). The Oceans: Their Physics, Chemistry and General Biology. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1087 pp.

Tans, P., and Keeling, R., NOAA/ESRL ([www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)) and Scripps Institution of Oceanography ([scrippsco2.ucsd.edu/](http://scrippsco2.ucsd.edu/)). Acessado em (12/10/2011).

Takahashi, T., Sutherland, S., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N., Wanninkhof, R., Feely, R., Sabine, C. (2002). Global sea-air CO<sub>2</sub> flux based on climatological surface ocean pCO<sub>2</sub>, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 49, 1601-1622.

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Kozyr, A. (2007). Global Ocean Surface Water Partial Pressure of CO<sub>2</sub> Database: Measurements Performed During 1968 - 2007 (Version 2007). ORNL/CDIAC-152, NDP-088a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 20 pp. doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp088

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Kozyr, A. (2010). Global Ocean Surface Water Partial Pressure of CO<sub>2</sub> Database: Measurements Performed During 1957-2009 (Version 2009). ORNL/CDIAC-152, NDP-088(V2009). *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee*, doi: 10.3334/CDIAC/otg.ndp088 (V2009).

Takahashi, T., Sutherland, S. C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R. A., Chipman, D. W., Hales, B., Friedrich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D. C. E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T. S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C.S., Delille, B., Bates, N. R., de Baar, H. J. W. (2009). Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO<sub>2</sub>, and net sea-air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 56, 554-577.

Thomas, H., Yann, B, Khalid, E., de Baar, H. J. W. (2004). Enhanced Open Ocean Storage of CO<sub>2</sub> from Shelf Sea Pumping. *Science* 304, 5673, 1005-1008.

Thoning, K.W., Tans, P.P., Komhyr, W.D. (1989). Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-1985, *J. Geophys. Research*, vol. 94, 8549-8565.

Wainer, I., and Soares, J. (1997). North northeast Brazil rainfall and its decadal-scale relationship to wind stress and sea surface temperature, *Geophys. Res. Lett.*, 24(3), 277–280, doi:10.1029/96GL03970.

Wang, J., and Carton, J.A. (2003). Modeling climate variability in the tropical Atlantic atmosphere, *J. Clim.*, 16,3858-3876

Wanninkhof, R. (1992). Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *Journal of Geophysical Research* 97 (C5), 7373-7382.

Wanninkhof, R., and McGillis, W. R. (1999). A cubic relationship between air-sea CO<sub>2</sub> exchange and wind speed, *Geophys. Res. Lett.*, 26(13), 1889–1892.

Ward, B., Wanninkhof, R., McGillis, W. R., Jessup, A. T., DeGrandpre, M. D., Hare, J. E., Edson, J. B. (2004). Biases in the air-sea flux of CO<sub>2</sub> resulting from ocean surface temperature gradients. *J. Geophys. Res.*, 109.

Webster, P. J., Clayson, C. A., Curry, J. A. (1996). Clouds, radiation, and the diurnal cycle of sea surface temperature in the tropical western Pacific. *J. Climate*, 9, 1712–1730.

Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas, *Marine Chemistry* 2, 203-215.

Woodcock, H. A. (1941). Surface cooling and streaming in shallow, fresh, and salt water, *J. Mar. Res.* 4, 153-161.

Zeng, N., Mariotti, A., Wetzel, P. (2005). Terrestrial mechanisms of interannual CO<sub>2</sub> variability, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB1016.

Zeng, X. and Dickinson, R. E. (1998). Impact of diurnally-varying skin temperature on surface fluxes over the tropical Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1411–1414.