



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA
INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL E DOS RECURSOS HÍDRICOS

ROSINETTE MACHADO SANTOS

**VARIAÇÃO ESPAÇO - TEMPORAL DOS NUTRIENTES NAS ÁGUAS DO FURO
DO MURIÁ (CURUÇÁ - BRASIL)**

BELÉM
2019



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA
INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL E DOS RECURSOS HÍDRICOS

ROSINETTE MACHADO SANTOS

**VARIAÇÃO ESPAÇO - TEMPORAL DOS NUTRIENTES NAS ÁGUAS DO FURO
DO MURIÁ (CURUÇÁ - BRASIL)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Aquicultura e Recursos Aquáticos Tropicais da Universidade Federal Rural da Amazônia como requisito para obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Aquicultura e Recursos Aquáticos Tropicais

Orientador: Prof^a Dr^a M^a de Lourdes Souza Santos

BELÉM
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Bibliotecas da Universidade Federal Rural da Amazônia
Gerada automaticamente mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

SANTOS, ROSINETTE MACHADO
VARIAÇÃO ESPAÇO - TEMPORAL DOS NUTRIENTES NAS ÁGUAS DO FURO DO MURIÁ
(CURUÇÁ - BRASIL) / ROSINETTE MACHADO SANTOS. - 2019.
51 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Programa de PÓS-GRADUAÇÃO em Aquicultura e Recursos Aquáticos
Tropicais (PPGARAT), Campus Universitário de Belém, Universidade Federal Rural Da Amazônia,
Belém, 2019.

Orientador: Prof. Dr. MARIA DE LOURDES SOUZA SANTOS

1. QUALIDADE DA ÁGUA. I. SOUZA SANTOS, MARIA DE LOURDES , *orient.* II. Título

CDD 620



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA
INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL E DOS RECURSOS HÍDRICOS

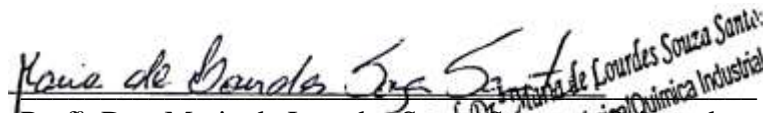
ROSINETTE MACHADO SANTOS

**VARIAÇÃO ESPAÇO - TEMPORAL DOS NUTRIENTES NAS ÁGUAS DO
FURO DO MURIÁ (CURUÇÁ - BRASIL)**

Aprovado em fevereiro de 2019.

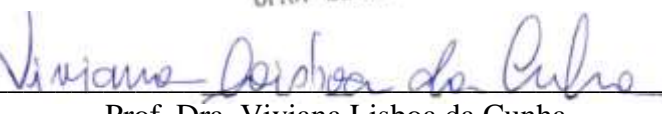
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Aquicultura e Recursos Aquáticos Tropicais da Universidade Federal Rural da Amazônia como requisito para obtenção do título de Mestre em Aquicultura e Recursos Aquáticos Tropicais.

BANCA EXAMINADORA


Prof^a. Dra. Maria de Lourdes Souza Santos, Orientadora
Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA
LQA – ISARH - UFRA
Associação Brasileira de Química Industrial
ISARH/UFRA
CRQ 06200728

Prof. Dr. Igor Charles Castor Alves
Universidade da Amazônia – UNAMA
CCET - GEOLOGIA


Prof. Dr. Nuno Filipe Alves Correia de Melo
Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA
LECAT - ISARH
Associação Brasileira de Engenharia de Pesca
UFRA - BELEM


Prof. Dra. Viviana Lisboa da Cunha
Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA
LECAT - ISARH

Dedico este trabalho ao meu pai Rodrigues de Oliveira Santos, minha mãe Maria Machado, ao meu companheiro Luciano Assunção e ao meu filhote Luan Ramirez, por toda paciência e compreensão!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida! Aos meus familiares que sempre estiveram ao meu lado, apoiando e incentivando a seguir em frente, em especial ao meu pai Rodrigues de Oliveira e minha mãe Maria Machado, que apesar das dificuldades me educaram e ensinaram a ser o que sou hoje!

Agradeço imensamente a Prof^ª Dr^ª Maria de Lourdes minha orientadora, a qual caminhou junto comigo na “construção da dissertação” apoiando e repassando conhecimentos... além de sua paciência e amizade.

Ao meu companheiro Luciano Assunção, que por muitas vezes me deu colo e incentivou a nunca desistir de meus sonhos diante às dificuldades enfrentadas... E por me dar o que eu tenho de mais importante na vida! Meu filho Luan Ramirez que é minha razão de viver.

Aos meus queridos irmãos Reginaldo Machado, Ronaldo Machado, Rodrigo Machado, Roberto Machado e Rosiane Machado.

Aos amigos e companheiros do laboratório de Química Ambiental da UFRA: Pedro Henrique, Andrew Varela, Matheus Aviz, Adriano Neves, Francianne Mourão, Karina Mesquita, André Saraiva! Pelo companheiro e muitas risadas...

Aos amigos mais próximos que fiz ao longo do curso... Jéssica Almeida, Jeandria Freire, Sávio Guerreiro, Alex Silva, Tiago Catuxo, Odair Melo e Fábio Pamplona.

A Universidade Federal Rural da Amazônia, aos docentes que fazem parte do Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Recursos Aquáticos Tropicais, em especial o professor Nuno Filipe Melo e a CAPES pela concessão de bolsa.

Enfim!

Agradeço a todos que contribuíram de maneira direta ou indiretamente para que eu pudesse chegar até aqui

“Cada sonho que você deixa pra trás, é um pedaço do seu futuro que deixa de existir” (Steve Jobs)

RESUMO

Durante as últimas décadas, o desenvolvimento de atividades urbano-industriais, tem contribuído com o aumento de aporte de cargas poluentes para os ecossistemas aquáticos especialmente os estuarinos, disponibilizando no ambiente uma carga excessiva de nutrientes. Desta forma, o desenvolvimento de estudos voltados a identificar e quantificar as principais entradas de nutrientes, tem contribuído de forma positiva, fornecendo subsídios para a gestão da qualidade dos recursos hídricos. O presente estudo foi desenvolvido em um estuário amazônico tropical (furo do Muriá) localizado no nordeste Paraense e microrregião do Salgado com o objetivo de conhecer a dinâmica dos nutrientes dissolvidos (Nitrogênio, Fósforo e Silicato) na interface água-ar e os mecanismos de interação desses nutrientes com os parâmetros abióticos e bióticos (clorofila *a*). Este sistema sofre a influência da sazonalidade que envolvem aspectos sob os regimes de marés. Para tal, foi avaliada a variabilidade espacial e temporal dos nutrientes inorgânicos dissolvidos: N-amoniaco, Nitrito, Nitrato, Fosfato e Silicato em conjunto com os parâmetros físico-químicos através de diagramas de mistura, razões estequiométricas e Análise de Componentes Principais. O N-amoniaco foi a forma mais representativa de NID em ambas as estações com valores máximos ($\sim 199 \mu\text{M}$) subsidiando a produtividade primária, com valor máximo de clorofila *a* de ($122 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). O elevado nível de N-amoniaco esteve associado também, ao lançamento de efluentes domésticos, piscicultura e degradação da matéria orgânica que ocorrem nas áreas de manguezais ao longo do furo do Muriá. O fosfato dentre os nutrientes dissolvidos foi o que maior sofreu “ação neutralizadora”, com baixas concentrações de forma a não oferecer sinais de eutrofização. A influência antrópica influenciou nas concentrações de silicato a jusante do sistema. No geral, os resultados obtidos permitiram observar uma entrada excessiva de nutrientes ao longo do furo do Muriá, com oscilações nas suas concentrações influenciadas pela sazonalidade, marés e atividades antrópicas indicando um ambiente dinâmico, que influencia na produtividade primária da região.

Palavras chave: Nitrogênio, Fósforo, Silicato, Estuários.

ABSTRACT

During the last decades, the development of urban-industrial activities has contributed to the increase in the supply of polluting loads to aquatic ecosystems, especially estuarine ones, providing an excessive load of nutrients in the environment. In this way, the development of studies aimed at identifying and quantifying the main nutrient inputs, has contributed positively, providing subsidies for the management of the quality of water resources. The present study was carried out in a tropical Amazon estuary (furo of Muriá) located in the Northeast of Pará and the micro region of Salgado with the objective of knowing the dynamics of dissolved nutrients (Nitrogen, Phosphorus and Silicate) at the water-air interface and the interaction mechanisms of these nutrients with the abiotic and biotic parameters (chlorophyll a). This system is influenced by seasonality that involves aspects under tidal regimes. For this, the spatial and temporal variability of dissolved inorganic nutrients was evaluated: N-ammoniacal, Nitrite, Nitrate, Phosphate and Silicate together with the physical-chemical parameters through mixture diagrams, stoichiometric ratios and Principal Component Analysis. The N-ammoniacal was the most representative form of NID in both seasons with maximum values ($\sim 199 \mu\text{M}$) subsidizing primary productivity, with a maximum chlorophyll a ($122 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The high level of N-ammoniacal was also associated with the release of domestic effluents, fish farming and degradation of organic matter that occur in the mangrove areas along the furo of Muriá. Phosphate among the dissolved nutrients was the one that suffered the most “neutralizing action”, with low concentrations so as not to offer signs of eutrophication. The anthropic influence influenced the silicate concentrations downstream of the system. In general, the results obtained allowed an excessive intake of nutrients to be observed along the furo of Muriá , with fluctuations in their concentrations influenced by seasonality, tides and anthropic activities indicating a dynamic environment, which influences the primary productivity of the region.

Keywords: Nitrogen, Phosphorus, Silicate, Estuaries.

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 3

- Figura 3. 1 - Posição dos pontos de coleta de águas superficiais ao longo do trecho no furo do Muriá (a); Sistema Fluvio Estuarino de Curuçá-Pá (b); Localização do Setor Costa Atlântica do Salgado, Norte do Brasil (c); Imagens MODIS-Terra em março de 2015 (d) e setembro de 2015 (e) (<https://worldview.earthdata.nasa.gov/>). 34
- Figura 3. 2 - Precipitação mensal observada em 2015 e média histórica mensal da precipitação durante os últimos 33 anos (1982-2015) no município de Curuçá-Pa. 38
- Figura 3. 3 - Diagrama de mistura dos nutrientes dissolvidos: (a) fosfato (μM), (b) silicato (μM), (c) N-amoniaco (μM), (d) nitrito (μM), (e) nitrato (μM), (f) Clor *a* ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) nas águas superficiais do furo do Muriá, Curuçá-Pa. 41
- Figura 3. 4 - Representação gráfica do plano fatorial do primeiro e segundo componente da Análise de Componentes Principais (PCA) dos dados gerais da: estação chuvosa (quadrados cheios – preamar / quadrados vazados – baixamar); estação menos chuvosa (triângulos cheios – preamar / triângulos vazados – baixamar). As elipses representam os grupos de amostras formados. 43
- Figura 3. 5 - Representação gráfica das médias dos valores de salinidade e oxigênio dissolvido ao longo da amostragem espacial e variações de maré. 44
- Figura 3. 6 - Representação gráfica das médias dos valores de nitrato ao longo da amostragem espacial e variações de maré..... 45
- Figura 3. 7 - Representação gráfica das médias dos valores de silicato e fosfato ao longo da amostragem espacial e variações de maré.. 46
- Figura 3. 8 - Representação gráfica das médias dos valores de pH ao longo da amostragem espacial e variações de maré..... 47
- Figura 3. 9 - Representação gráfica do plano fatorial do segundo e terceiro componente da Análise de Componentes Principais (PCA) dos dados gerais da: estação chuvosa (quadrados cheios – preamar / quadrados vazados – baixamar); estação menos chuvosa (triângulos cheios – preamar / triângulos vazados – baixamar)..... 47
- Figura 3. 10 - Representação gráfica das médias dos valores de N-amoniaco ao longo da amostragem espacial e variações de maré. 48

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
CAPITULO 1	13
1 INTRODUÇÃO GERAL	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 GERAL.....	15
2.2 ESPECÍFICOS	15
3 REFERÊNCIAS	15
CAPITULO 2	17
Relações estequiométricas na estimativa da limitação de nutrientes (N: P: Si) em ecossistemas aquáticos	16
Resumo	16
Abstract.....	16
1 RELAÇÃO DE REDFIELD – BREVE HISTÓRICO	17
2 NUTRIENTES LIMITANTES	18
2.1 NITROGÊNIO	19
2.2 FÓSFORO	20
2.3 SILÍCA	21
3 RELAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS	21
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	24
REFERÊNCIAS	25
CAPITULO 3	28
Variação espaço-temporal de nutrientes inorgânicos dissolvidos e clorofila a em um estuário amazônico tropical no norte do Brasil	28
1 INTRODUÇÃO	29
2 MATERIAL E MÉTODOS	31
2.1 ÁREA DE AMOSTRAGEM.....	31
2.2 COLETA DE DADOS	31
2.3 ANÁLISES QUÍMICAS	32
2.4 TRATAMENTO DOS DADOS	33
2.5.1 Análise Estatística	33
2.5.2 Relação de Redfield	33
2.5.3 Diagrama de mistura	33

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1 REGIME DE CHUVAS	35
3.2 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE NUTRIENTES	36
3.3 RELAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS	39
3.4 VARIAÇÃO ESPAÇO - TEMPORAL	40
4 CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	48

CAPITULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os estuários são ambientes dinâmicos e estão sujeitos a grandes variações em suas características físicas, químicas e biológicas, apresentam expressiva importância para a humanidade, uma vez que cidades e portos são abrigados próximos a estes corpos hídricos, além de serem utilizados para recreação, navegação, pesca e aquicultura. As principais fontes de matéria orgânica e nutrientes em estuários são: efluentes domésticos e industriais, resíduos resultantes da atividade agrícola e detritos decorrentes da atividade biológica nos diferentes ecossistemas da bacia hidrográfica (MANN e LAZIER, 2013; DAY JR et al., 2012).

No entanto, quando a carga natural e antropogênica de nutrientes excedem a capacidade de assimilação da produção, podem ocorrer processos como a eutrofização e a degradação da qualidade da água (BOYER et al., 2002; RABALAIS, 2002). Esse enriquecimento em nutrientes pode provocar um aumento significativo da biomassa dos produtores primários, levando a uma diminuição da transparência e aumento da sedimentação de matéria orgânica. Em casos graves de eutrofização, esta situação pode deteriorar-se, pois o alto consumo de oxigênio de ambos os produtores e bactérias aeróbicas de sedimentos leva a depleção de oxigênio e, conseqüentemente, a morte em massa de peixes e macroinvertebrados (FERREIRA et al., 2011). Estas alterações podem levar a um colapso do funcionamento do ecossistema, especificamente, perda de habitats e biodiversidades, além do deslocamento de cadeias tróficas (RABALAIS, 2002).

Os nutrientes nas zonas estuarinas, em geral, são originados dos rios, normalmente numa relação inversa entre a concentração desses elementos e a salinidade (NORIEGA et al., 2005). No entanto, deve-se notar que, hoje em dia, a maioria dos rios são altamente influenciados pela ação antropogênica.

Para o fitoplâncton, os nutrientes mais frequentemente associados à limitação do crescimento são nitrogênio (N) e fósforo (P), pois ambos são essenciais para componentes internos importantes das células como os ácidos nucléicos (REYNOLDS, 2006). No entanto, existem outros elementos que podem atuar como nutrientes limitantes, como o silicato (DSi), que em conjunto com oxigênio e hidrogênio, constitui ácido silícico ($\text{Si}[\text{OH}]_4$), um componente importante para o esqueleto (frústulas) de diatomáceas, podendo limitar seu crescimento.

A expressão empírica destas limitações são as razões de Redfield (razões atômicas de Nitrogênio (N): Fósforo (P): Silício (DSi) = 16: 1: 16), que são exigências estequiométricas para o crescimento equilibrado do fitoplâncton (REDFIELD, 1958; JUSTIC et al., 1995;

ELSER et al., 1996). Desvios fortes destes índices indicam que o nutriente em menor escala se torna limitante para o crescimento do fitoplâncton, se uma quantidade mínima está disponível.

Além disso, a quantificação das principais entradas de nutrientes em um ambiente aquático pode mostrar a importância relativa das principais fontes desses compostos que contribuem para sua concentração, fornecendo subsídios para a gestão da qualidade dos recursos hídricos (FILHO e RORIG, 2016).

Neste contexto, o objetivo do presente estudo visa avaliar a dinâmica dos nutrientes nitrogênio (N), fósforo (P) e silicato (Si), nas águas superficiais do Furo do Muriá, a fim de caracterizar os mais importantes mecanismos de interação desses nutrientes com os parâmetros abióticos e bióticos (clorofila *a*).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Avaliar a variação espaço-temporal dos nutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P) e silicato (DSi) nas águas superficiais do furo do Muriá, município de Curuçá, a fim de caracterizar os mais importantes mecanismos de interação desses nutrientes com os parâmetros abióticos e bióticos (clorofila *a*).

2.2 ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações dos nutrientes inorgânicos dissolvidos (nitrato, nitrito, N-amoniaco, fosfato e silicato) nas águas superficiais do furo do Muriá, a fim de relacionar com a sazonalidade e as marés;
- Avaliar as relações dos parâmetros abióticos (temperatura, oxigênio dissolvido, salinidade e pH) e bióticos (clorofila *a*) com as distribuições dos nutrientes inorgânicos dissolvidos no furo do Muriá, para melhor compreender a dinâmica desses elementos;
- Determinar as relações N:P:Si, para avaliar qual elemento é limitante na área de estudo;
- Criar diagramas de mistura para visualizar as áreas onde esses nutrientes estão sendo adicionados ou removidos.

REFERÊNCIAS

- MANN, K. H.; LAZIER, J. R. N. (2013). Dynamics of Marine Ecosystems - biological-physical interactions in the Oceans (Third Edition). **John Wiley & Sons**. 505p.
- DAY JR, J. W.; YANEZ-ARANCIBIA, A.; KEMP, W. M.; CRUMP, B. C. (2012). Introduction to estuarine ecology. In: J. W. Day, Jr., B. C. Crump, W. M. Kemp, and A. Yanez-Arancibia (eds.). **Estuarine Ecology**, 2nd Edition. Hoboken, NJ: Wiley & Sons. 1-18p.
- BOYER, E. W.; GOODALE, C. L.; JAWORSKI, N. A.; HOWART, R. N. (2002). Anthropogenic nitrogen sources and relationships to riverine nitrogen export in the northeastern USA. **Biogeochemistry**, 57–58, 137–169p.
- RABALAIS, N. N. Nitrogen in aquatic ecosystems. (2002). **Ambio**, 31, 102–112p.
- FERREIRA, J. G. ; ANDERSEN, J. H. ; BORJA, A. ; BRICKER, S. B. ; CAMP, J. ; CARDOSO DA SILVA, M.; GARCÉS, E. ; HEISKANEN, A. S. ; HUMBORG, C. ; IGNATIADES, L. ; LANCELOT, C. ; MENESGUEN, A. ; TETT, P. ; HOEPFFNER, N. E CLAUSSEN, U. (2011). Overview of eutrophication indicators to assess environmental status within the European Marine Strategy Framework Directive. **Estuar. Coast Shelf**. S. 93:117-131p.
- NORIEGA, C. D.; MUNIZ, K.; ARAÚJO, M. C.; TRAVASSOS, R. K.; NEUMANN LEITÃO, S. (2005). Fluxos de nutrientes inorgânicos dissolvidos em um estuário tropical. Barra das Jangadas – PE, Brasil. **Tropical Oceanography**. n. 2, v. 33, 133–145p.
- REYNOLDS, C. S. (2006). The ecology of phytoplankton. **Cambridge University Press**, Cambridge.
- REDFIELD, A. C. (1958). The biological control of chemical factors in the environment. **American Scientist**. v.46, 205–222p.
- JUSTIC, D.; RABALAIS, N. N.; TURNER, R. E.; DORTCH, Q. (1995). Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters, stoichiometric nutrient balance and its consequences. **Estuarine and Coastal Shelf Science** 40, 339–356p.
- ELSER, J. J.; DOBBERFUHL, D. R.; MACKAY, N. A.; SCHAMPEL, J. H. (1996). Organism size, life history, and N:P stoichiometry. **Bio Science** 46, 674–684p.
- FILHO, J. P.; RORIG, L. R. (2016). Balanço de Massa para Nutrientes Inorgânicos (N e P) no Estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v.21, n1. 168-187p.

CAPITULO 2

Artigo de Revisão sob as normas do Boletim Técnico-Científico do CEPNOR

Relações estequiométricas na estimativa da limitação de nutrientes (N: P: Si) em ecossistemas aquáticos

Rosinette Machado Santos^{1*}, Andrew Wallace Palheta Varela², Pedro Henrique Campos Sousa³, Maria de Lourdes Souza Santos⁴

1*Autor correspondente: rosi_nette@hotmail.com

Universidade Federal Rural da Amazônia, Avenida Tancredo Neves, 2501, Montese, Belém, Pará, Brasil.

2 andrewallace_dm@hotmail.com

3 pedropesca13@gmail.com

4 lourdes.santos@ufra.edu.br

Resumo

Esta revisão aborda a aplicação das relações de Redfield, com base nas concentrações e proporções de nutrientes (nitrogênio, fósforo e silício) em diferentes sistemas aquáticos. Foi realizado um breve levantamento bibliográfico sobre o histórico da relação de Redfield, os principais nutrientes que podem limitar a produtividade da biomassa fitoplanctônica e o comportamento das relações (N:P:Si) em diferentes regiões do mundo. Este levantamento visa destacar a importância de estudos relacionados à distribuição dos nutrientes principais, visto que podem limitar a produtividade primária, servindo desta forma como uma ferramenta para diagnosticar futuros impactos ambientais e subsídios para o desenvolvimento de tecnologias evitando problemas como a eutrofização e degradação da qualidade da água.

Palavras-chave: Redfield, nitrogênio, fósforo, silício

Stoichiometric relations in the estimation of nutrient limitation (N: P: Si) in aquatic ecosystems.

Abstract

This review addresses the application of Redfield relationships based on nutrient concentrations and ratios (carbon, nitrogen, phosphorus and silicate) in different aquatic systems. A brief bibliographic survey was carried out on the history of the Redfield relationship, the main nutrients that can limit the productivity of the phytoplankton biomass and the behavior of the relations (C: N: P: Si) in different regions of the world. This study aims to highlight the importance of studies related to the distribution of the main nutrients, since they can limit primary productivity, thus serving as a tool to diagnose future environmental impacts and subsidies for technology development, avoiding problems such as eutrophication and degradation of the quality of Water.

Keywords: Redfield, nitrogen, phosphorus, silicon.

1 RELAÇÃO DE REDFIELD – BREVE HISTÓRICO

No início dos anos 1930, Alfred C. Redfield, oceanógrafo e professor da universidade de Harvard fez uma descoberta pela qual é conhecido até à atualidade. Em 1934, descreveu pela primeira vez a relação no qual analisou amostras de biomassa marinha de todas as regiões oceânicas. O mesmo relatou que proporções atômicas entre os componentes químicos do plâncton marinho, especificamente nitrogênio (N), fósforo (P) e carbono (C), são idênticas as suas proporções relativas no oceano aberto. Descobriu que globalmente a composição elementar da matéria orgânica marinha (morta e viva) era notavelmente constante. Redfield observou que as proporções entre os elementos C:N:P (106:16:1) permaneciam as mesmas desde as regiões costeiras até as regiões oceânicas abertas, considerando os ciclos não apenas de Nitrogênio e Fósforo, como também de Carbono e Oxigênio, os quais poderiam interagir para resultar nesta proporção, sugerindo que a composição química do oceano seria muito diferente se fosse desprovida de vida (REVELLE, R. 1995).

Em 1958, retomou os estudos referentes às proporções entre esses nutrientes e a biomassa fitoplanctônica, em um estudo intitulado “the biological control of chemical factors in the environment”, objetivando discutir as relações entre as proporções estatísticas em que certos elementos entram no ciclo bioquímico no mar e sua disponibilidade relativa na água, sugerindo que não apenas o nitrato presente na água do mar e o oxigênio da atmosfera foram produzidos em grande parte pela atividade orgânica, mas também que suas quantidades são determinadas pelas exigências do ciclo bioquímico (REDFIELD, 1958).

Além disso, as diatomáceas também requerem nutrientes adicionais para formação de suas frústulas. A proporção proposta por Redfield-Brzezinski para as diatomáceas seria C: Si: N: P = 106: 15: 16: 1 (BRZEZINSKI, 1985) ou 106: 40: 16: 1 de acordo com SVERDRUP, DUXBURY e DUXBURY (2004).

Desde então, o conceito de “razão de Redfield” é citado até os dias atuais por diferentes estudos, o qual tem sido de fundamental importância para compreender a biogeoquímica dos oceanos e de águas costeiras. No entanto, é importante ressaltar que ao longo do tempo esta relação e/ou razão passou a ser aplicada também em diferentes sistemas aquáticos, visto a grande influência que corpos hídricos sofrem, acerca das populações locais como por exemplo o despejo inadequado de efluentes (domésticos, industriais e agrícolas), ocasionando problemas como a eutrofização e de saúde pública.

2 NUTRIENTES LIMITANTES

Os nutrientes principais são constituintes essenciais envolvidos no processo de formação de matéria orgânica nos seres vivos, e podem ser classificados conforme sua disponibilidade no ambiente. São chamados de biolimitadores ou nutrientes limitantes aqueles que, em caso de ausência ou presentes em menores quantidades, podem limitar a produção primária, como no caso do fosfato, nitrogênio e silicato (STEEMAN-NIELSEN, 1958; JICKELLS et al. 1998; CLOERN, 2001).

A concentração e a disponibilidade de nutrientes para organismos autotróficos em águas de superfície dependem de processos como, ressurgência, mistura vertical da coluna da água, circulação do oceano, aportes fluviais, incorporação pelos produtores e organismos de regeneração por atividade bacteriana (BARBEAU, 2006). Varia também com o grau de sazonalidade do ambiente sob estudo, profundidade do fundo do mar e da produtividade de gradientes de cada ecossistema.

Os nutrientes são removidos dos sistemas aquáticos à medida que as populações de algas se reproduzem. Então, quando por algum efeito limitante, essas populações diminuem sua concentração ou morrem, a degradação e a mineralização da matéria orgânica resultante, permite que os íons voltem ao sistema. Desta forma, os nutrientes entram em um ciclo contínuo ligado a diferentes processos (SVERDRUP, DUXBURY e DUXBURY, 2004).

2.1 NITROGÊNIO

A principal reserva de nitrogênio é na atmosfera (cerca de 78% do total de gases atmosféricos), no qual organismos autótrofos capturam o nitrogênio mediante a diferentes processos, tais como: assimilação biológica do nitrogênio (redução de nitrogênio inorgânico a orgânico) e a fixação biológica do nitrogênio atmosférico. O nitrogênio é um importante elemento para a formação da matéria orgânica viva, pois está envolvido na formação dos aminoácidos, ácidos nucleicos, açúcares aminados e outras moléculas orgânicas. Todo ser vivo tem uma constituição em mais de 50% de proteínas, assim, para a produção primária marinha, assimilação de formas nitrogenadas são vitais, sobretudo as inorgânicas (N-amoniacal, nitrito e nitrato) (BRAGA, 2002).

No entanto, a maioria dos produtores primários não podem utilizar o nitrogênio diretamente como gás (N_2) requerem compostos reativos como nitrato (NO_3^- que precisa ser reduzido a amônio para ser metabolizado), nitrito (NO_2^-), amônio (NH_4^+), que é incorporado sem alterações no estado de oxidação) e nitrogênio orgânico particulado e dissolvido (NOP e NOD) (KARL E MICHAELS, 2003).

O processo de fixação do nitrogênio molecular (N^2) (redução ao nitrogênio orgânico), é realizado por organismos diazotróficos (ex. Cianobactérias) e requer a enzima nitrogenase para a redução de N^2 para NH_4^+ . No ambiente marinho, destaca-se o papel do gênero *Trichodesmium*, cujas espécies planctônicas são responsáveis por até 50% da fixação do N^2 (MAHAFFEY, MICHAELS e CAPONE, 2005). O processo de assimilação é exercido pelo fitoplâncton e bactérias principalmente na camada eufótica e consiste em transportar o nitrogênio (N) para dentro da célula e reduzir o nitrato (NO_3^-) para amônia (NH_4^+). No caso do nitrato, o processo envolve a presença da enzima nitrato redutase, no entanto, se esta enzima não é constitutiva de um organismo, deve ser previamente sintetizada (MILLER, 2005).

O nitrogênio é um nutriente limitante para o metabolismo dos organismos aquáticos, pois é fundamental na estrutura das proteínas e ácidos nucleicos. As principais fontes deste elemento na água podem ser naturais ou antrópicas, através da decomposição de matéria orgânica, entrada de águas residuárias, fertilizantes e a deposição atmosférica de combustíveis fósseis (VITOUSEK et al. 1997; PAERL, 1997).

As principais formas do nitrogênio encontram-se em sua forma orgânica particulada ou dissolvida, e inorgânica dissolvida (nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal). Suas formas orgânicas e inorgânicas são essenciais aos organismos vivos, e encontram-se em constante processo de reciclagem (MAURIEL, 2004). O nitrogênio orgânico dissolvido (NOD), que representa o “pool” mais importante de nitrogênio dissolvido total (aproximadamente 60-70% em águas costeiras e águas oceânicas superficiais), é uma mistura complexa de compostos que inclui a ureia, aminoácidos livres dissolvidos, aminoácidos combinados dissolvidos (oligopeptídeos e proteínas), aminoácidos, ácidos nucleicos e macromoléculas complexas, como substâncias húmicas (BRADLEY, 2010).

O ciclo biológico do nitrogênio consiste em várias etapas e processos que permitem a biodisponibilidade desse elemento no ambiente, seja terrestre ou aquático. Esses processos definem diversos estágios de oxidação da forma inorgânica, assimilação de seus elementos orgânicos e inorgânicos, e seu transporte ao longo da cadeia alimentar que retorna ao ambiente após a excreção dos organismos, onde micro-organismos são capazes de realizar a quebra de substâncias, possibilitando transformações nas formas inorgânicas (DAY, KEMP e YANEZ-ARANCIBIA, 1989).

O nitrogênio atinge águas costeiras principalmente via deposição atmosférica, efluentes de esgotos, descargas fluviais e fluxo de águas subterrâneas (KROEGER, COLE, VALIELA, 2006). Os despejos de esgotos e as atividades agrícolas frequentemente causam a eutrofização desses ambientes pelo aumento do nitrogênio reativo (MALLIN et al. 1993; SAVAGE, 2005).

O desequilíbrio ecológico ocasionado por estas ações é a principal causa de zonas costeiras mortas, bem como da consequente perda de biodiversidade (RABELAIS, 2002). Nesse sentido, a quantificação da matéria orgânica e das principais formas de nitrogênio nesses ecossistemas pode revelar desequilíbrios decorrentes de catástrofes naturais e/ou antropogênicas.

2.2 FÓSFORO

O fósforo (P), assim como o nitrogênio, pode atuar como um fator limitante na produção da biomassa fitoplanctônica dos ecossistemas aquáticos, podendo conduzir ao processo de eutrofização, ocasionando modificações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do meio, podendo levar a perdas em sua produtividade e biodiversidade (LAMPARELLI, 2004). O P é um elemento essencial para construção da matéria orgânica. Principalmente na forma de fosfato (PO_4^{3-}), é utilizado como nutriente para construção de biomoléculas de ATP, fosfolipídios e os ácidos nucleicos (BRAGA, 2002).

A distribuição das diversas especiações químicas de fósforo nas águas costeiras é amplamente controlada pelos agentes biológicos e físico-químicos específicos do ambiente. Assim, segundo Esteves (1998), o fósforo pode ser disponibilizado no ambiente estuarino por fontes naturais (intemperismo de rochas fosfáticas, lixiviação dos solos, excretas de animais, águas pluviais e depósitos de animais fossilizados) e antrópicas (esgotos domésticos, efluentes industriais e agrícolas). Desta forma, a alta produtividade e a manutenção do balanço ecológico dos ambientes costeiros estão intimamente relacionados com os nutrientes fornecidos por várias fontes como as trocas fluvio-estuarinas e as precipitações pluviométricas (MIRANDA, CASTRO e KJERFVE, 2002).

O P é encontrado nos ecossistemas aquáticos sob as formas dissolvida e particulada. A fração dissolvida do P está disponível para assimilação dos produtores primários sob suas formas inorgânicas (ortofosfatos) e também na forma orgânica, através de compostos que contêm o P orgânico na fase dissolvida (POD). O P particulado consiste em uma mistura de organismos vegetais e animais e de seus restos ou excretas, compondo o fósforo orgânico e fósforo em minerais (ex. Fluorapatita) e fosfato adsorvidos à superfície de minerais de oxihidróxidos de ferro, como P particulado inorgânico. O P particulado pode ser encontrado em suspensão ou ainda nos sedimentos (FROELICH, 1988). Outra fração do fósforo estudada é P total (PT) que é uma medida de todas as formas de fósforo encontradas na água podendo ser mensurada na fase dissolvida ou particulada.

2.3 SILÍCIA

A sílica é um nutriente essencial e importante para composição da matéria orgânica marinha, sobretudo para a composição das frústulas de diatomáceas, esqueletos de radiolários e silicoflagelados. A disponibilidade de silício dissolvido controla o crescimento destes organismos, os quais são responsáveis pela metade da produção primária oceânica global (LIBES, 2009). Assembleias de diatomáceas respondem rapidamente a mudanças estruturais nas cadeias alimentares dos ambientes estuarinos, assim como a mudanças físico-químicas nas águas e nos sedimentos (HASSAN e CHAKRABARTI 2009).

A fonte majoritária do silício na natureza são os minerais siliclásticos presentes em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares, essas rochas podem sofrer intemperismo físico ou químico, liberando silício na forma particulada e dissolvida, que são transportadas pelos rios. Estima-se que cerca de 80% da quantidade de sílica que chegam aos oceanos sejam originados de águas fluviais (TRÉGUER et al. 1995).

O aporte de silício para regiões costeiras depende da contribuição das bacias hidrográficas e transformações nos sistemas rio e estuário. A carga de silício para os estuários inclui em média 16% de sílica biogênica (BSi), principalmente frústulas de diatomáceas de água doce e fitólitos (estruturas de BSi produzidas por plantas superiores). Uma parte significativa de BSi dos rios pode ser dissolvida dentro dos estuários e vai determinar a quantidade de silício dissolvido (DSi) que chega no oceano (ROUBEIX, BECQUEVORT e LANCELOT, 2008). “Blooms” de diatomáceas que ocorrem durante a primavera e o verão nos rios e estuários podem resultar em diminuições significativas nos teores de DSi e o aumento na concentração de BSi. O BSi representa até 70% da carga total de silício do rio. Pode ser transportado como material em suspensão; afundar e acumular no sedimento (causando a retenção de sílica no ecossistema); ou ser dissolvido dependendo da salinidade e da atividade bacteriana (ROUBEIX, BECQUEVORT e LANCELOT, 2008; LOUCAIDES, CAPPELEN e BEHRENDTS, 2008; CARBONNELL et al. 2013).

O DSi é a principal forma utilizada pelo fitoplâncton (ESTEVES, 1998). A extensão a qual a remoção biológica de sílica é importante em ambientes estuarinos depende de fatores como a população de organismos siliclásticos presente no estuário e a influência exercida pelos processos físicos no crescimento dos organismos como temperatura e disponibilidade de nutrientes (ASTON, 1980). O comportamento do DSi varia muito de estuário para estuário. São observados desde transporte conservativo até retenção quase total de DSi (De MASTER, 1981). Tréguer et al. (1995) estimaram uma média global de 15% de consumo de DSi nos estuários. A solubilidade deste elemento é maior em altas temperaturas e pH, porém o processo

é diminuído na presença de agentes quelantes e alguns metais como Al e Be em excesso, o que pode ocorrer em ambientes poluídos. A diminuição do pH de ambientes marinhos (acidificação) diminui a solubilidade do Si, alterando sua biodisponibilidade e fracionamento. A formação de óxidos de Ca e Al remove o silício do estado dissolvido, passando-o à fase particulada, tornando-se indisponível à biota (ITTEKKOT et al. 2006).

Segundo Lauerwald et al. (2013), o uso da terra e as alterações hidrológicas têm modificado os processos de lixiviação da matéria para os rios e, conseqüentemente, para os oceanos. A construção de barragens, por exemplo, causa maior sedimentação de sílica nos reservatórios, diminuindo o aporte de silício para os oceanos. Enquanto que a desnudação do solo e a alteração do regime climático podem contribuir ao maior aporte de silício na forma particulada ao ambiente costeiro. Há evidências de que as mudanças nas proporções dos nutrientes transportados para mares costeiros poderiam acarretar alterações na composição das comunidades fitoplanctônicas, diminuindo a proporção de diatomáceas, modificando a qualidade e estrutura dos ecossistemas aquáticos (RAGUENEAU et al. 2005; ITTEKKOT et al. 2006).

3 RELAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS

As relações estequiométricas entre N:P:Si podem fornecer informações importantes sobre qual dos nutrientes está limitando a produtividade da biomassa fitoplanctônica. O mesmo vem sendo aplicado em várias regiões do Brasil e do mundo, sendo sugerida como razão ótima para o seu crescimento.

Goldman, Mccarthy e Peavey (1979), foram os primeiros, após Redfield utilizar a abordagem estequiométrica para avaliar a intensidade de limitação dos nutrientes, confirmando a teoria proposta pelo mesmo. Desde então, estudos relacionados a interação entre os nutrientes e a produtividade primária vem se desenvolvendo no decorrer dos anos, demonstrando o comportamento nutricional em diferentes sistemas aquáticos.

Porém, estudos realizados por Laws (1991) e Sambrotto et al. (1993), questionam o uso das relações clássicas entre C:N propostas por Redfield na camada superficial dos oceanos. Questionamentos foram feitos em relação a composição de material orgânico, que é aparentemente enriquecido por carbono em relação ao nitrogênio (LAWS, 1991). Enquanto que Sambrotto et al., (1993) basearam suas conclusões no dióxido de carbono dissolvido e dados de séries temporais de nitratos de diferentes localizações oceânicas. Ambos observaram razões C:N (8,5 - 14), excedendo significativamente a razão proposto por Redfield de 6,6. Isto é, estes

altos valores concentrados na superfície oceânica traduziriam uma remoção de nitrato em exportação do carbono por meio da razão de Redfield, subestimando a capacidade da bomba de carbono biológico.

No entanto, cada sistema aquático se comporta como se fosse um “compartimento isolado” podendo sofrer alterações em seus ciclos bioquímicos, dependendo da dinâmica local, como por exemplo: variação da maré, velocidade da corrente, profundidade, salinidade e outros fatores relacionados a descargas de efluentes.

Em estudo realizado no estuário do rio Tamsui, localizado na área subtropical do norte de Taiwan, pesquisadores encontraram elevadas proporções de nutrientes, relacionando-os principalmente com descargas municipais de esgotos da área metropolitana de Taipei, onde há uma quantidade considerável de várias formas de N-nutrientes, como amônio, nitrito e nitrato, de modo que as razões molares médias de N: P foram altas (19,0-83,8): 1), indicando um excedente de N, em comparação com P (WU e CHOU, 2003).

No estuário de Zhu-jiang (rio das Pérolas) localizado no norte do Mar do Sul da China são encontradas geralmente altas concentrações da razão N:P:Si. No decorrer do estudo estas relações N:P, Si:P e Si:C foram 15, 25 e 0,15, respectivamente (CAI et al. 2004). Segundo os autores medições de nutrientes tem sido realizada rotineiramente desde 1950 no rio das pérolas por grupos de investigadores do local e instituições ambientais e marinhas.

Muitas vezes, um desvio na relação entre os nutrientes não significa limitação por algum nutriente, mas sim que há uma disponibilidade maior de um nutriente em relação ao outro, fazendo com que a razão molar seja baixa (SMITH, JOYE e HOWARTH, 2006). Noriega et al. (2005), ao realizar estudo no estuário de Barra das Jangadas, Pernambuco, encontraram uma proporção média N:P = 18:1 o qual relacionaram à atividade fotossintética, e o fosfato como elemento limitante.

Ainda conforme Noriega et al., (2005), no estuário de Barra das Jangadas - Pernambuco, encontram valores relativamente baixos para razão Si:N (4,8:1), e uma razão Si:P bastante elevada (86:1). Enquanto que Souza et al. (2009) encontraram valores médios Si:N inferiores a 1:1, geralmente oscilando desde próximo a zero até cerca de 2:1. Segundo Dugdale, Wilkerson, Minas (1995), diatomáceas demandam o ácido silício e nitrato em uma razão molar de 1:1, aproximadamente, porém no domínio marinho, esta razão pode variar de $1,45 \pm 0,8$. Altos valores de silicato normalmente estão associados com aportes terrestres e de ressuspensão de material de fundo, contribuindo com a liberação de frações dissolvidas.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

É certo que a Relação de Redfield trouxe uma grande contribuição para o desenvolvimento de estudos que visam determinar as concentrações de nutrientes em determinados ecossistemas aquáticos através da interação com a biomassa fitoplanctônica, podendo desta forma classificar e quantificar a entrada de cargas de nutrientes no sistema, servindo desta forma, como uma “ferramenta” para identificar possíveis desequilíbrios ambientais, tais como: a eutrofização. Base esta, que serve de medida para elaboração de medidas de controle eficazes a fim de conservar a biodiversidade local, bem como, a qualidade das águas dos ecossistemas aquáticos.

REFERÊNCIAS

- ASTON, S. R. Nutrients and dissolved gases in estuaries. In: Olausson, E.; Cato, I. (Eds.). *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. 2nd ed. Winchester: John Wiley, 452 p. 1980.
- BARBEAU, K. Photochemistry of organic iron (III) complexing ligands in oceanic systems. *Photo chemistry and Photobiology*. V. 82 p. 1505–1516. 2006.
- BRADLEY, P. B.; SANDERSONA, M. P.; FRISCHERB, M.; EBROFFTB, J.; BOOTHB M. G.; KERKHOFC, L. J. Y BRONKA, D. A. Inorganic and organic nitrogen uptake by phytoplankton and heterotrophic bacteria in the stratified Mid-Atlantic Bight. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. V 88: 4 P. 429-441. 2010.
- BRAGA, E. S. *Bioquímica Marinha – efeitos da poluição nos processos bioquímicos*. 2º ed. Fundespa, São Paulo. 108p. 2002.
- BRZEZINSKI, M. A. The Si:C:N ratio of marine diatoms: Interspecific variability and the effect of some environmental variables, *J Phycol.* v. 21, p. 347-357, 1985.
- CAI, W. J.; DAIB. M.; WANGA. Y.; ZHAIB, W.; HUANGB, T.; CHENC, S.; ZANG, F.; CHENB, Z.; WANGA, Z. The biogeochemistry of inorganic carbon and nutrients in the Pearl River estuary and the adjacente Northern South China Sea. *Continental Shelf Research*. V 24, 1301–1319p. 2004.
- CARBONNEL, V.; VANDERBORGHT, J. P.; LIONARD, M. E CHOU, L. Diatoms, silicic acid and biogenic silica dynamics along the salinity gradiente of the Scheldt estuary (Belgium/The Netherlands). *Biogeochemistry*. v.113. 657-682p. 2013.
- CLOERN, J. E. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Prog. Ser. Alemanha*, v. 210, 223-253p. 2001.
- DAY, J.; KEMP, W. M.; YANEZ-ARANCIBIA, A. *Estuarine Ecology*. New York: Jonh Wiley, 558 p. 1989.
- DeMASTER, D. J. Supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochemical et Cosmochimica Acta*. V.45. 1715-1732p. 1981.
- DUGDALE, R. C., WILKERSON, F. P., MINAS, H. J. The role of a silicate pump in driving new production. *Dee-Sea Res. I.*, 42: 697–719p. 1995.
- ESTEVEES, F. A. *Fundamentos da Limnologia*. 2º ed. Editora Interciência/FINEP, Rio de Janeiro – RJ. 602 p. 1998.
- FROELICH, P.N. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. and Oceanogr.*, V. 33, 649-668p. 1988.
- GOLDMAN, J. C.; MCCARTHY, J. J. E PEAVEY, D. G. Growth rate influence on the chemical composition of phytoplankton in oceanic Waters. *Nature* volume, 210–215 p. 1979.
- HASSAN, M. R.; CHAKRABARTI, R. Floating aquatic macrophytes: water hyacinths. In: Hassan, M. R.; Chakrabarty, R. (Eds). *Use of algae and aquatic macrophytes as feed in small*

scale aquaculture - a review. FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper. N° 531. Rome, FAO.123p. 2009.

ITTEKKOT, V.; UNGER, D.; HUMBORG, C. e TACAN, N. The silicon cycle: human perturbations and impacts on aquatic systems. SCOPE Report Series. Island Press. 275p. 2006.

JICKELLS, T. D.; DORLING, S.; DEUSER, W. G.; CHURCH, T. M.; ARIMOTO, R; PROSPERO, J. M. Air-borne dust fluxes to a deep water sediment trap in the Sargasso Sea. Global Biogeochemical Cycles, Washington, v. 12, 6236p. 1998.

KROEGER, K. D; COLE, M. L.; VALIELA, I. Ground water transported dissolved organic nitrogen exports from coastal watersheds. Limnology and Oceanography, 51(5), 2248-2261p. 2006.

LAMPARELLI, M. C. Grau de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento. 235 f. 2004. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo. USP/ Departamento de Ecologia, São Paulo, 2004.

LAUERWALD, R.; HARTMANN, J.; MOOSDORF, N. E DÜRR, H. H. Retention of dissolved silica within the fluvial system of the conterminous USA. Biogeochemistry. v. 112, 637-659p. 2013.

LAWS, E. A. Photosynthetic quotients, new production and net community production in the open ocean. Deep-Sea Res. 38: 143–167. 1991.

LIBES, S. M. Introduction to marine biogeochemistry. 2nd ed. Academic Press. 2009. 909 p.

LOUCAIDES, S.; VAN CAPPELEN, P. E BEHRENDTS, T. Dissolution of biogenic silica from land to ocean: role of salinity and pH. Limnology and Oceanography. v. 53, n. 4, 1614-1621p. 2008.

MAHAFFEY C, MICHAELS A. F. Y CAPONE D.G. The conundrum of marine N² fixation American. Journal of Science. V 305, P.546-595. 2005.

MALLIN, M. A.; PAERL, H. W.; RUDEK, J.; BATES, P. W. Regulation of estuarine primary production by watershed rainfall and river flow. Marine ecology progress series, 93, 199-203p. 1993.

MILLER C. B. Biological Oceanography. Blackwell Publishing. Oxford. UK. 2005.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M. e KJERFVE, B. Princípios de Oceanografia Física de Estuários. 1 ed. Universidade de São Paulo, São Paulo –SP: EDUSP. 411 p. 2002.

MURIEL, M. C. O. Características biogeoquímicas do canal do funil, estuário do rio São Francisco, SE, Brasil. 127 f. 2004. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

NORIEGA, C. D., MUNIZ, K., ARAÚJO, M. C., TRAVASSOS, R. K. E NEUMANN LEITÃO, S. Fluxos de nutrientes inorgânicos dissolvidos em um estuário tropical – 226. Barra das Jangadas – PE, Brasil. Tropical Oceanography. n. 2, v. 33, 133–145p. 2005.

- PAERL, H. W. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources. *Limnol. Oceanogr.*, v. 42, n. 5, p. 1154-1165, 1997.
- RABALAIS, N. N. Nitrogen in aquatic ecosystems. *Ambio*, 31, 102–112p. 2002.
- RAGUENEAU, O.; SAVOYE, N.; AMO, Y. D.; COTTON, J.; TARDIVEAU, B. E LEYNAERT, A. A new method for the measurement of biogenic silica in suspended matter of coastal waters using Si:Al ratios to correct for the mineral interference. *Continental Shelf Research*. v. 25. 697-710p. 2005.
- REDFIELD, A. C. The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci.* v. 46, p. 205-222, 1958.
- REVELLE, R. Biographical Memoir. Copyright. National Academies Press Washington D. C. 315-329 p. 1995.
- ROUBEIX, V.; BECQUEVORT, S. e LANCELOT, C. Influence of bacteria and salinity on diatom biogenic silica dissolution in estuarine systems. *Biogeochemistry*. v.88. 47-62p. 2008.
- SAMBROTTO, R. N., AND OTHERS. Elevated consumption of carbon relative to nitrogen in the surface ocean. *Nature* 363: 248–250. 1993.
- SAVAGE, C. Tracing the influence of sewage nitrogen in a coastal ecosystem using stable nitrogen isotopes. *Ambio*, 34(2), 145-150p. 2005.
- SMITH, V. H.; JOYE, S. B.; HOWARTH, R. W. Eutrophication of freshwater and marine ecosystems. *Limnol. Oceanogr.*, v. 51, n. 1, p. 351-355, 2006.
- SOUZA, M. F. L.; EÇA, G. F.; SILVA, M. A. M.; AMORIM, F. A. C.; LÔBO, I. P. Distribuição de nutrientes dissolvidos e clorofila-a no estuário do rio Cachoeira, Nordeste do Brasil. *Atlântica*. 31(1) 107-121. 2009.
- STEEMAN NIELSEN, E. Experimental methods for measuring organic production in the sea. *Rapport et Proces-Verbaux des Reunions Conseil Permanent International pour l' Exploration de la Mer*, v. 144, 38-46p. 1958.
- SVERDRUP K. A., DUXBURY A. C Y DUXBURY A. B. *Introduction to the World's Oceans*. 8th ed. Mc Graw-Hill. NY. USA. 2004.
- TRÉGUER, P.; NELSON, D. M.; VAN BENNEKOM, A. J.; DEMASTER, D. J.; LEYNAERT, A. E QUEGUINER, B. The silica balance in the world ocean: a reestimate. *Science*. v. 268. 375-379p. 1995.
- VITOUSEK, P. M.; ABER, J. D.; HOWARTH, R. W.; LIKENS, G. E.; MATSON, P. A.; SCHINDLER, D.W.; SCHLESINGER, W.H.; TILMAN, D.G. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications*, v. 7, p. 737-750, 1997.
- WU, T., CHOU. L. Silicate as the limiting nutrient for phytoplankton in a subtropical eutrophic estuary of Taiwan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 58 P. 155–162. 2003.

CAPITULO 3

Artigo submetido a revista de Engenharia Sanitária e Ambiental

ISSN: 1809-4457

WEBQUALIS: B2 na área de Zootecnia e Recursos Pesqueiros;

Variação espaço-temporal de nutrientes inorgânicos dissolvidos e clorofila a em um estuário amazônico tropical no norte do Brasil

Rosinette Machado Santos^{1*}, Pedro Henrique Campos Sousa, Andrew Wallace Palheta Varela³, Fábio Campos Pamplona Ribeiro⁴, Maria de Lourdes Souza Santos⁵

1*Autor correspondente: rosi_nette@hotmail.com

Universidade Federal Rural da Amazônia, Avenida Tancredo Neves, 2501, Montese, Belém, Pará, Brasil.

2 pedropesca13@gmail.com

3 andrewallace_dm@hotmail.com

4 fbpamplona@yahoo.com.br

5 lourdes.santos@ufra.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Os estuários são ecossistemas de transição continente-oceano com alta produtividade e biodiversidade biológica, sustentando importantes bens e serviços ambientais à humanidade, sendo intimamente associados à dinâmica físico-química costeira, incluindo interações entre as variáveis biológicas, meteorológicas e oceanográficas (BERNARDINO *et al.* 2015). São considerados de extrema importância na produtividade primária, devido às altas concentrações de nutrientes, além de constituírem habitat natural para aves, mamíferos e peixes, servindo de berçário natural para desova de muitas espécies (PEREIRA *et al.* 2010).

Durante as últimas décadas, o desenvolvimento de atividades urbano-industriais, tem contribuído com o aporte de cargas poluentes para os ecossistemas estuarinos, seja pela massiva introdução de efluentes, ocupação urbana, remoção da cobertura de áreas vegetadas, intervenções na hidrodinâmica costeira, ou por crescentes atividades pesqueiras e de maricultura, podendo desencadear o processo de eutrofização (MARINS, FILHO e ROCHA, 2007; BERNARDINO *et al.* 2015).

Com isso, descargas excessivas e alterações nas proporções de nutrientes decorrentes das transformações do uso da terra e ações antrópicas, podem levar ao processo de eutrofização, bem como, modificações de teias alimentares aquáticas e ocorrências de eventos hipóxicos severos em ambientes costeiros (TURNER e RABALAIS, 1994; TURNER, 2002; SUNDARESHWAR *et al.* 2003; WHITNEY *et al.* 2005). Tais fatores refletem a necessidade de estudos relacionados a entrada de nutrientes nesses ambientes para melhor compreender a dinâmica e identificação de possíveis impactos relacionados à qualidade da água. Desta forma, o desenvolvimento de estudos voltados ao monitoramento da qualidade da água vem sendo desenvolvido em várias regiões do mundo, fornecendo um conjunto de dados para avaliação quantitativa e boletins, que sintetizam os resultados (HUNTER, GEBERS e DETTRICK, 2013; SHERWOOD *et al.* 2016; TANGO e BATIUK, 2016).

Os nutrientes mais frequentemente associados a limitação e crescimento fitoplanctônico incluem o nitrogênio (N), fósforo (P) e silicato (Si) (DAY Jr., *et al.* 1989). Além dos nutrientes, destacam-se também a incidência de raios solares, temperatura, regime de marés e ressurgências (LEGENDRE e RASSOULZADEGAN, 1995; NYBAKKEN, 1997; AGAWIN *et al.* 2000).

A composição média da biomassa fitoplanctônica descrita por Redfield, serve de referência estequiométrica mais amplamente aplicada para a limitação de nutrientes da produção primária (REDFIELD, 1958). Desta forma, quantificar as principais entradas de nutrientes em um ambiente aquático pode mostrar a importância relativa das principais fontes

desses compostos que contribuem para sua concentração, fornecendo subsídios para a gestão da qualidade dos recursos hídricos (FILHO e RÖRIG, 2016).

Neste seguimento, o presente estudo teve como objetivo investigar a distribuição espacial e temporal dos nutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P) e silicato (Si), em um sistema fluvio-estuarino amazônico, a fim de caracterizar os mecanismos de interação desses nutrientes e os parâmetros abióticos e bióticos (clorofila *a*).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de amostragem

A área objeto do presente estudo está situada no Estuário do rio Curuçá-Pará, localizado no Setor Costa Atlântica do Salgado, Norte do Brasil. Este sistema possui uma planície costeira com ambientes transicionais e altamente dinâmicos, resultantes das condições meteorológicas e oceanográficas da região (MÁCOLA e El-ROBRINI, 2004).

Os rios que compõem o sistema estuarino possuem características de canais de marés, com amplas desembocaduras e sofrem grande influência marinha. Vários dos canais de maré (localmente chamados de “furos”) inundam extensas áreas durante a maré alta (CASTELLANOS-GALINDO e KRUMME, 2014). Esses ambientes são bastante complexos e importantes para o desenvolvimento econômico local, especialmente aqueles relacionados a pesca e a aquicultura (SOUSA *et al.* 2013). Dentre os canais de maré que compõem o estuário de Curuçá, destaca-se o furo do Muriá ou Maripanema que se estende por aproximadamente 14km ficando permanentemente inundado mesmo durante a baixamar, este permite a conexão entre as águas do rio Mocajuba e o rio Curuçá.

O clima da região é do tipo equatorial úmido, de acordo com a classificação Köppen, apresenta um regime pluviométrico médio de 2.100 mm, em que é possível distinguir dois períodos sazonais distintos: chuvoso (janeiro a julho), que acumula 90% da precipitação anual, e menos chuvoso (agosto a dezembro) (RODRIGUES *et al.* 2013). A série temporal de precipitação do presente estudo foi obtida a partir de dados da estação meteorológica de Curuçá-Pá disponibilizados pela Rede Hidrometeorológica Nacional da Agência Nacional de Águas (ANA).

2.2. Coleta de dados

As amostras de águas superficiais foram coletadas em um trecho de aproximadamente 6 km ao longo do furo do Muriá, localizado entre as coordenadas geográficas: 00° 43' 48" de latitude Sul e 47° 51' 06" de longitude a Oeste de Greenwich em 21 pontos distribuídos ao longo do trecho (Figura 1), durante os meses de janeiro, fevereiro, março, maio, junho (estação chuvosa) e julho, setembro, outubro, novembro (estação menos chuvosa) de 2015, durante as marés de baixamar e preamar, abrangendo ambos os períodos sazonais da região. Os parâmetros físico-químicos (temperatura, pH e salinidade) foram medidos *in situ* com a utilização de uma sonda multiparamétrica da marca HANNA modelo HI 9829.

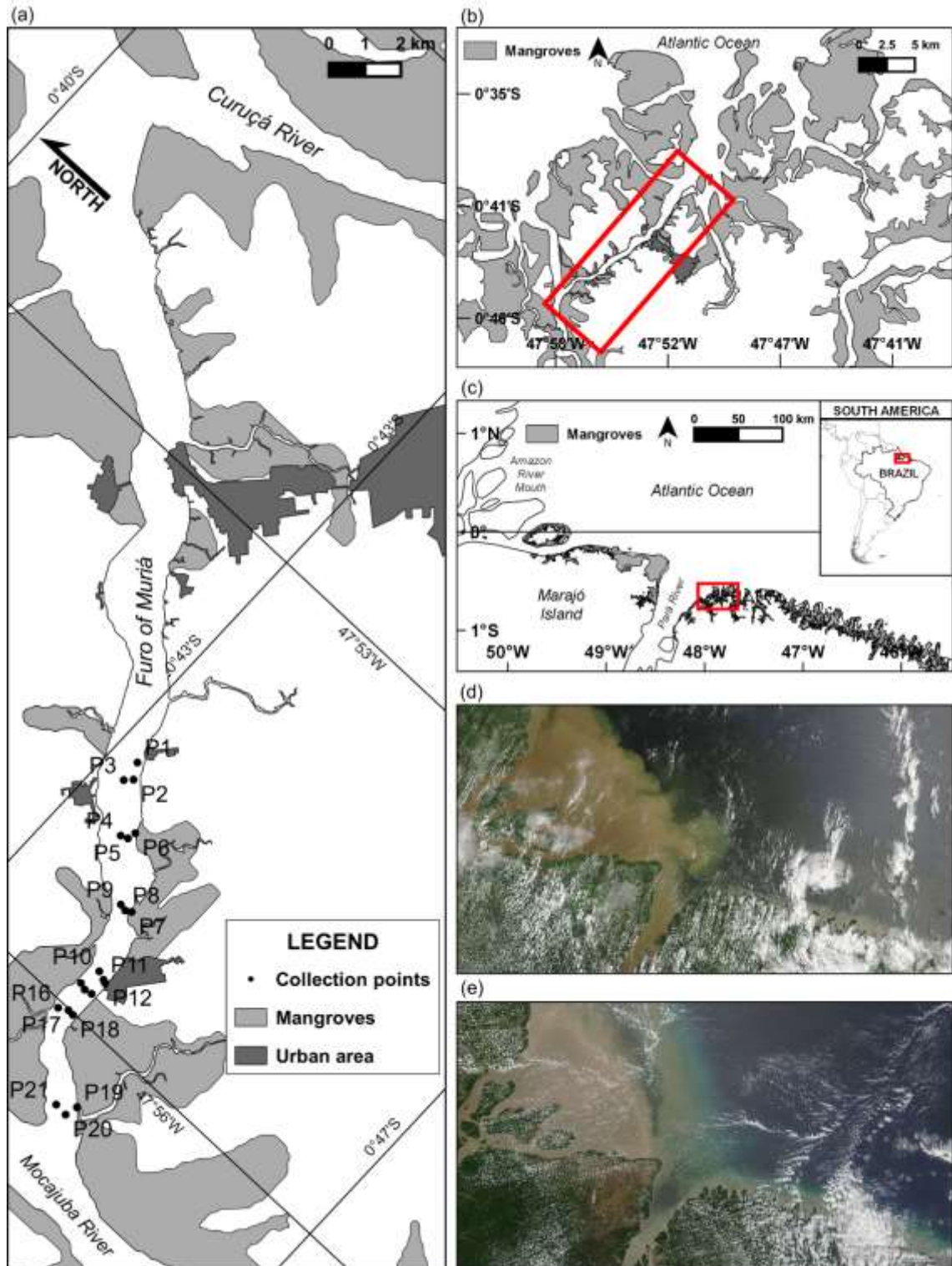


Fig. 1- Posição dos pontos de coleta de águas superficiais ao longo do trecho no furo do Muriá (a); Sistema Fluvio Estuarino de Curuçá-Pá (b); Localização do Setor Costa Atlântica do Salgado, Norte do Brasil (c); Imagens MODIS-Terra em março de 2015 (d) e setembro de 2015 (e) (<https://worldview.earthdata.nasa.gov/>).

2.3. Análises químicas

O filtrado obtido no procedimento para determinação dos nutrientes e clorofila-*a* das amostras foram obtidos através filtros GF/F de $0,45\mu\text{m}$. Os nutrientes inorgânicos dissolvidos

N-amoniaco (NH_4), nitrito (NO_2), nitrato (NO_3), fosfato (PO_4) e silicato (Si) foram determinados por espectrofotometria na região do visível segundo (GRASSHOFF *et al.* 1983). O nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) foi obtido através da soma dos valores dos nutrientes nitrogenados (N-amoniaco, nitrito e nitrato). O oxigênio dissolvido (OD) foi determinado segundo o método de Winkler (1888) como descrito em STRICKLAND e PARSONS (1972).

A determinação da concentração de pigmentos fotossintetizantes (clorofila *a*) foi extraída de filtros de fibra de vidro com 90% de acetona e obtida por espectrofotometria, e calculada pela fórmula de STRICKLAND e PARSONS (1972), descrito detalhadamente por TEIXEIRA (1973).

2.4. Tratamento dos dados

2.4.1. Análise Estatística

As relações entre as variáveis ambientais (parâmetros físico-químicos, nutrientes dissolvidos e clorofila *a*) foram avaliados a partir de uma Análise de Componentes Principais (ACP), e para melhorar a detecção de relações não-lineares, os dados foram transformados por raiz cúbica e/ou log ($X+1$) (LEGENDRE e LEGENDRE 1998), com a utilização do software PAST (HAMMER *et al.* 2001).

A ACP foi aplicada para todas as variáveis ambientais: salinidade, pH, temperatura, oxigênio dissolvido, fosfato, silicato, nitrito, nitrato, N-amoniaco e clorofila *a*, das amostras de águas superficiais do furo do Muriá para melhor resumir os principais padrões de variação das variáveis mensuradas.

Os mapas de distribuição espacial das variáveis ambientais, foram elaboradas através do programa Surfer 8.0 (GOLDEN SOFTWARE, 1999).

2.4.2 Relação de Redfield

Redfield (1958) estabeleceu uma razão ótima para o crescimento equilibrado do fitoplâncton, no qual, desvios fortes destes índices indicam que o nutriente em menor escala torna se limitante, se disponível em uma quantidade mínima. No presente estudo a razão entre os nutrientes dissolvidos (nitrogênio, fósforo e silicato) foram estudados a partir de seus dados medianos por representarem valores centrais e minimizar os efeitos nos valores médios das proporções, estes valores revelam mais claramente uma tendência de proporcionalidade entre os nutrientes.

2.4.3. Diagrama de mistura

A distribuição espacial dos constituintes dissolvidos foi analisada em função do gradiente de salinidade, para verificar o comportamento das variáveis fosfato, silicato, nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) e clorofila *a* através do diagrama de dispersão e/ou

mistura, indicando quando um elemento é removido ou adicionado durante o processo de mistura em diferentes salinidades.

Segundo Liss (1976), os pontos alinhados próximo ou sobre a linha teórica de diluição indica um processo de mistura com comportamento conservativo, caso contrário se pontos se desviarem da linha teórica de diluição para cima ou para baixo, indicam processos de adição ou remoção do constituinte, indicando um comportamento não conservativo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Regime de chuvas

De acordo com os registros históricos dos últimos trinta e três anos (1982 a 2015), pode-se observar a sazonalidade climática típica da região que abrange o Setor Costa Atlântica do Salgado, com estações bem definidas (Figura 2). No entanto, a precipitação mensal do ano de 2015 apresentou alguns desvios em relação ao padrão histórico, particularmente durante os meses que compõem a estação chuvosa da região (janeiro, fevereiro, março, maio, junho e dezembro), os quais apresentaram um comportamento atípico, ou seja, precipitações abaixo da média histórica, em exceção do mês de março com ocorrência de chuvas intensas, fato associado ao fenômeno El Niño que ocorreu durante o ano de 2015.

Klein (2015) relatou que o fenômeno do El Niño ocorrido entre os anos de 2015-2016 poderia se tornar um dos mais fortes já registrados. Segundo Yoon e Zeng (2009), apenas uma fração da variabilidade da precipitação na região Amazônica pode ser explicada pelo fenômeno, e que esta relação é mais atuante principalmente durante a estação chuvosa, podendo desta forma diminuir ou intensificar o volume das precipitações. Desta forma, o comportamento pluviométrico atípico durante o período de estudo, pode ter sido influenciado pelo evento do El Niño, refletindo diretamente no comportamento e disponibilidade dos nutrientes ao longo do furo do Muriá.

Durante o período de coleta, os meses correspondentes a estação chuvosa, acumularam um volume de precipitação de 2111,6 mm, com destaque para o mês de março com volume de precipitações acima da média histórica. Enquanto que, durante a estação menos chuvosa o volume de precipitação foi de 316,3 mm, com destaque para os meses de setembro, outubro, novembro e dezembro, com volumes de chuvas praticamente igual a zero. No entanto, apesar de considerado um ano atípico, o volume de precipitação acumulativa alcançou 2428 mm, que em termos gerais estão dentro do limite esperado para a região, o qual apresentam precipitações abundantes ultrapassando 2.000 mm anuais.

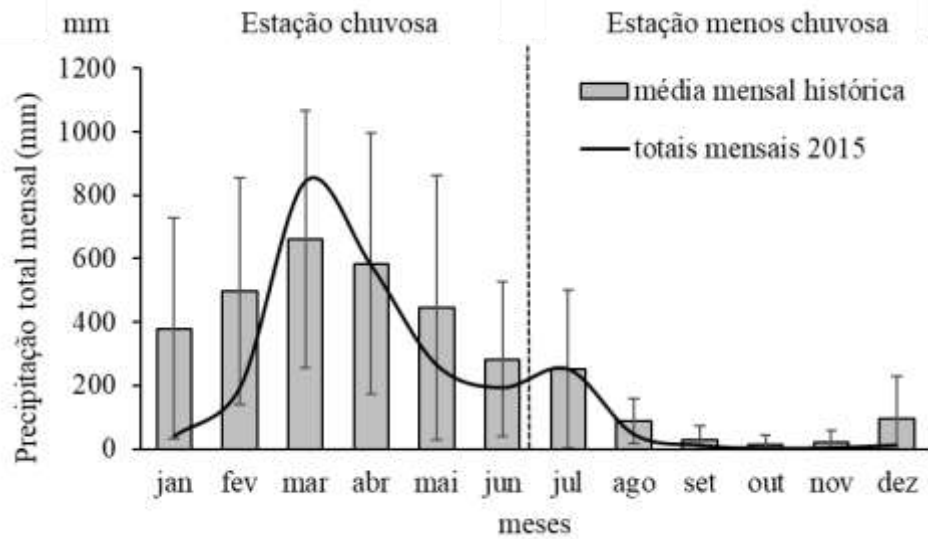


Fig. 2 - Precipitação mensal observada em 2015 e média histórica mensal da precipitação durante os últimos 33 anos (1982-2015) no município de Curuçá-Pa.

3.2. Distribuição espacial de nutrientes

Para avaliar a distribuição dos nutrientes: nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), fosfato e silicato, além da clorofila *a* em função da salinidade, foram construídos diagramas de mistura para os dados superficiais. Ressalta-se que os pontos alinhados sobre a linha teórica obedecem à diluição física para os componentes conservativos, enquanto os que apresentam desvios positivos e negativos sugerem adição e remoção dos constituintes, gerando um comportamento não conservativo.

De modo geral, as concentrações dos constituintes apresentaram um comportamento não conservativo em ambas as estações: chuvosa e menos chuvosa, ao longo da amostragem espacial. A distribuição superficial das concentrações de fosfato ao longo do furo do Muriá, apresentaram valores oscilando de 0,05 a 2,88 μM revelando um forte perfil de remoção ao longo da amostragem espacial independentemente da descarga do rio e teor de clorofila *a* (Figura 3a), o qual pode ser explicado pelo maior consumo por parte da biomassa fitoplanctônica, indicando um sistema sob ação de baixo impacto ambiental em comparação a ambientes impactados. No sistema estuarino de Santos, por exemplo, foram encontrados valores de fosfato na faixa de 0,60 a 7,17 μM durante o verão e 0,55 a 7,81 μM durante o inverno, denotando um ambiente altamente impactado por ações antropogênicas (BERBEL e BRAGA, 2008).

A distribuição do silicato (Figura 3b), tende a diminuir sua concentração à medida que a salinidade aumenta. Durante a estação chuvosa devido aos processos de lixiviação dos solos e aos processos erosivos que ocorrem na bacia drenagem, foi possível observar uma maior

adição de silicato no sistema com concentrações elevadas 107 μM . Enquanto que, durante a estação menos chuvosa o silicato tende a ser removido do sistema à medida que a salinidade aumenta, com o mínimo detectado de 6,41 μM . Este padrão de distribuição sazonal do silicato pode ser observado em outras regiões estuarinas da região Amazônica, a exemplo, o estuário de Paracauari situado na Ilha de Marajó-Pá em que as concentrações de silicato diferiram entre as estações chuvosa 41,46 a 83,10 μM e menos chuvosa 14,98 a 31,13 μM (MONTEIRO, EL-ROBRINI e ALVES, 2015).

Segundo Edmond *et al.* (1985) as concentrações de silicato nas águas amazônicas podem variar entre 2 a 187 μM , no qual, a influência fluvial é um dos fatores que mais contribuem com o aporte de elementos siliclásticos para os ambientes estuarinos devido sua origem terrígena. No presente estudo a distribuição das concentrações de silicato tende a sofrer variações em suas concentrações sob a influência dos rios Mocajuba, Curuçá e tributários.

Dentre as concentrações das formas nitrogenadas (N-amoniacal, nitrito e nitrato) (Figura 3c,d,e) o N-amoniacal foi a forma mais representativa, com valores oscilando de 7 a 199 μM , enquanto o nitrito 0,01 a 0,04 μM e o nitrato 0,01 a 13 μM apresentaram baixas concentrações, que podem estar associados a níveis insaturados de oxigênio, impedindo a conversão eficiente de N-amoniacal em nitrito e nitrato por bactérias (MOLNAR *et al.* 2013). O incremento de N-amoniacal está associado também a fontes antropogênicas, resultado de excreção biológica e regeneração da matéria orgânica por atividade bacteriana (BHAVYA *et al.* 2016). No presente estudo os elevados valores de N-amoniacal estão associados a entradas adicionais de fontes alóctones (efluentes domésticos e atividades ligadas a aquicultura), bem como a degradação da matéria orgânica e detritos advindos dos manguezais (autóctones).

O nitrito é a forma menos estável dentre os compostos nitrogenados, o que justifica as baixas concentrações no furo do Muriá. Enquanto que, o nitrato é o resultado final da oxidação completa a partir da atividade aeróbica de bactérias. Segundo Carmouze (1994), a taxa de regeneração ou formação de nitrato geralmente é menor do que a assimilação pelos produtores primários, resultando baixas concentrações de nitrato na coluna de água.

O desequilíbrio da estabilidade dos ecossistemas fluviais, podem resultar em graves problemas ambientais, principalmente em relação a entrada excessiva de nutrientes. Toda via, apesar das concentrações relativamente elevadas de N-amoniacal ao longo do furo do Muriá não se observaram sintomas clássicos de eutrofização, fato associado a hidrodinâmica físico, química e biológica do estuário, desenvolvendo o processo de autodepuração e consequentemente evitando a progressiva deterioração da qualidade da água neste sistema. Assim, pode-se inferir que o baixo tempo de descarga dos ecossistemas aquáticos tendem a

melhorar a qualidade da água devido à alta hidrodinâmica e taxas de exportação (STRUYF *et al.* 2004).

A distribuição superficial da clorofila-*a* (Figura 3f) apresentou um comportamento característico de ambientes com grande disponibilidade de nutrientes inorgânicos dissolvidos, favorecendo o processo de produção e consumo da biomassa fitoplanctônica, com valores oscilando de 0,08 a 122 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ promovendo um estado de equilíbrio entre produção e consumo, ou seja, mesmo havendo uma carga significativamente elevada de nutrientes nas águas do furo do Muriá, a produção de fitoplâncton manteve-se em equilíbrio ao longo do sistema.

Em geral, tem sido reportado que o crescimento de algas é limitado pelos compostos nitrogenados em águas marinhas e estuarinas (ELSER *et al.* 2007; HOWARTH e MARINO, 2006; VITOUSEK e HOWARTH, 1991), enquanto o crescimento do fitoplâncton é predominantemente afetado pela disponibilidade de luz sob condições saturadas de nutrientes em corpos d'água eutróficos (PENNOCK, 1985; WOFSY, 1983).

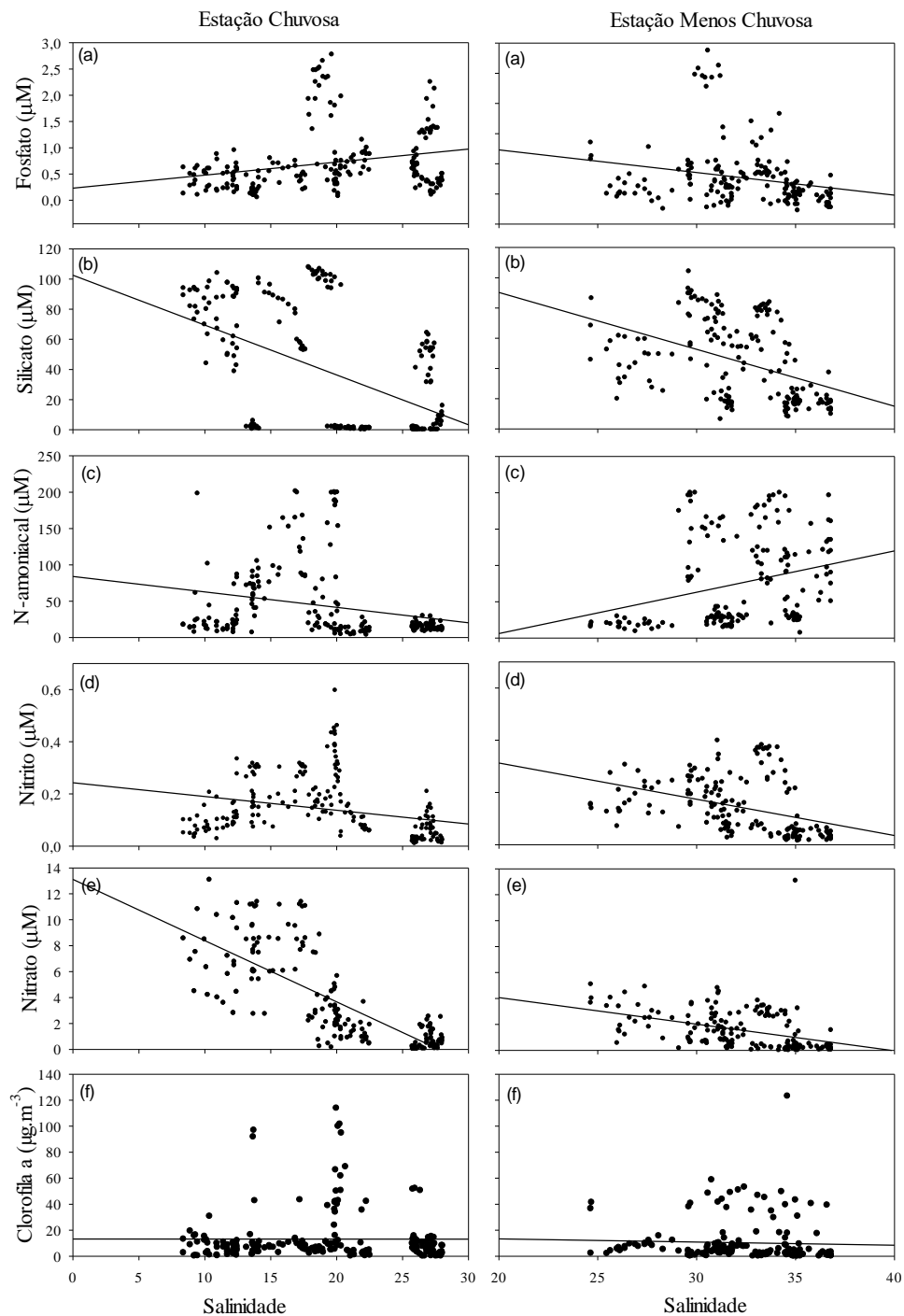


Fig. 3 - Diagrama de mistura dos nutrientes dissolvidos: (a) fosfato (μM), (b) silicato (μM), (c) N-amoniaco (μM), (d) nitrito (μM), (e) nitrito (μM), (f) e Clorofila *a* ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas águas superficiais do furo do Muriá, Curuçá-Pa, durante as estações chuvosa e menos chuvosa da região.

3.3. Relações Estequiométricas

A relação entre compostos nitrogenados (NID), fosfatados (PID) e silicosos (Si) é um fator importante que determina quais dos elementos será o fator limitante e, conseqüentemente, aquele que deverá ser controlado com intuito de reduzir o crescimento exagerado do fitoplâncton.

Em geral, durante o período de estudo as razões entre NID:PID não revelaram desvios significativos entre as estações chuvosa e menos chuvosa, desta forma a sazonalidade não influenciou de forma direta os valores das proporções. A relação NID:PID das amostras de águas superficiais do furo do Muriá apresentou uma razão média (123:1), superiores as estabelecidas por Redfield (16:1), indicando a prevalência das formas nitrogenadas, com forte contribuição de N-amoniaco, como observado no diagrama de mistura acima. As alterações entre as razões NID:PID podem interferir diretamente na estrutura da comunidade fitoplanctônica, uma vez que, as diferentes espécies presentes nos ambientes aquáticos tem suas necessidades nutricionais específicas para o metabolismo celular e reprodução, podendo responder de diferentes formas a estas alterações ao longo de um gradiente de estado trófico (DOWNING e MCCAULEY 1992). Segundo Howarth (1988) e Fisher *et al.* (1995), muitas vezes é difícil prever se NID ou PID limita a produtividade do fitoplâncton baseada somente em dados de nutrientes. Portanto, a entrada maciça de matéria orgânica e nutrientes de fontes antrópicas (alóctones), conduziram um incremento maior de NID ao longo do furo do Muriá, ocasionando uma discrepância da razão entre esses compostos. Esse aumento advindo de influências antropogênicas, podem ocasionar mudanças físico-químicas no estuário, bem como efeitos na biogeoquímica da água (SOLOMON *et al.* 2007; VAN DE WAAL *et al.* 2009).

A razão média entre DSi:PID sofreu influência da sazonalidade com proporções superiores que as estabelecidas por Redfield (16:1). Durante a estação chuvosa a média da razão DSi:PID foi (81:1), enquanto que durante a estação menos chuvosa a razão DSi:PID foi (62:1). Esse padrão diferencial de distribuição da DSi ao longo da variação sazonal é esperado, uma vez que a influência fluvial, regime de chuvas e alterações que ocorrem na bacia de drenagem, principalmente durante a estação chuvosa, favorecem o processo de lixiviação dos solos carreando sedimentos e elevando os níveis das concentrações da DSi.

3.4. Variação Espaço - Temporal

No furo do Muriá, a Análise de Componentes Principais evidenciou que os três primeiros componentes representaram 65% da variância total, evidenciando uma forte influência da sazonalidade sobre as variáveis ambientais ao longo da PC1, podendo observar a nítida separação de dois grupos distintos que se referem as estações chuvosa (janeiro a junho), localizada no primeiro e segundo quadrante à esquerda, e menos chuvosa (julho a dezembro) localizada no primeiro e segundo quadrante a direita, os escores em cinza correspondem aos meses de janeiro e junho que seguiram um padrão atípico durante o período, acompanhando a variação interanual. O primeiro componente (PC1) concentrou 31,7 % da variância total,

destacando as variáveis salinidade (0,47), oxigênio dissolvido (0,45), temperatura (0,41) e nitrato (-0,48) (Fig).

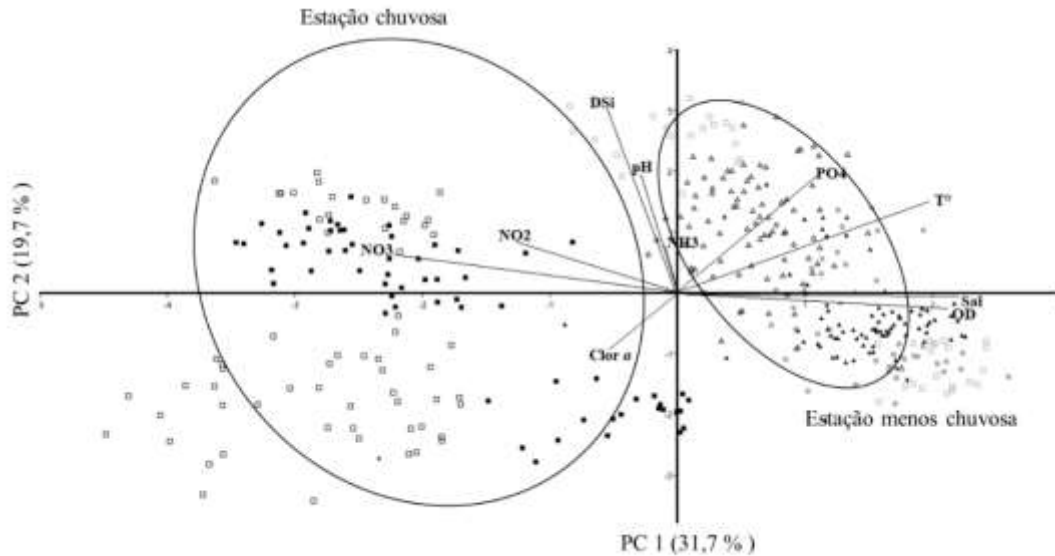


Fig. 4 - Representação gráfica do plano fatorial do primeiro e segundo componente da Análise de Componentes Principais (PCA) dos dados gerais da: estação chuvosa (quadrados cheios – preamar / quadrados vazados – baixamar); estação menos chuvosa (triângulos cheios – preamar / triângulos vazados – baixamar). As elipses representam os grupos de amostras formados.

Durante a estação menos chuvosa foram observados maiores valores para as variáveis salinidade (Sal), oxigênio dissolvido (OD) e temperatura (T°), a correlação positiva entre essas variáveis indica um maior aporte de águas costeiras advindas do rio Mocajuba o qual sofre maior influência oceânica adentrando o furo do Muriá, elevando o grau de salinidade e teores de oxigenação das águas, enquanto que a temperatura está relacionada ao baixo índice pluviométrico durante este período.

Através dos gráficos de isolinhas da salinidade, pode ser observado a influência das águas do rio Mocajuba a jusante, no qual os maiores valores de salinidade mantiveram-se mais elevados, em ambas as estações e variações de maré. Os valores de OD oscilaram durante as estações. Durante a estação chuvosa em ambas as marés (baixamar e preamar) os maiores valores de OD seguem a montante em direção ao rio Curuçá, enquanto que, durante a estação menos chuvosa esse padrão inverte, com maiores valores de OD em direção ao rio Mocajuba a jusante (Fig. 1).

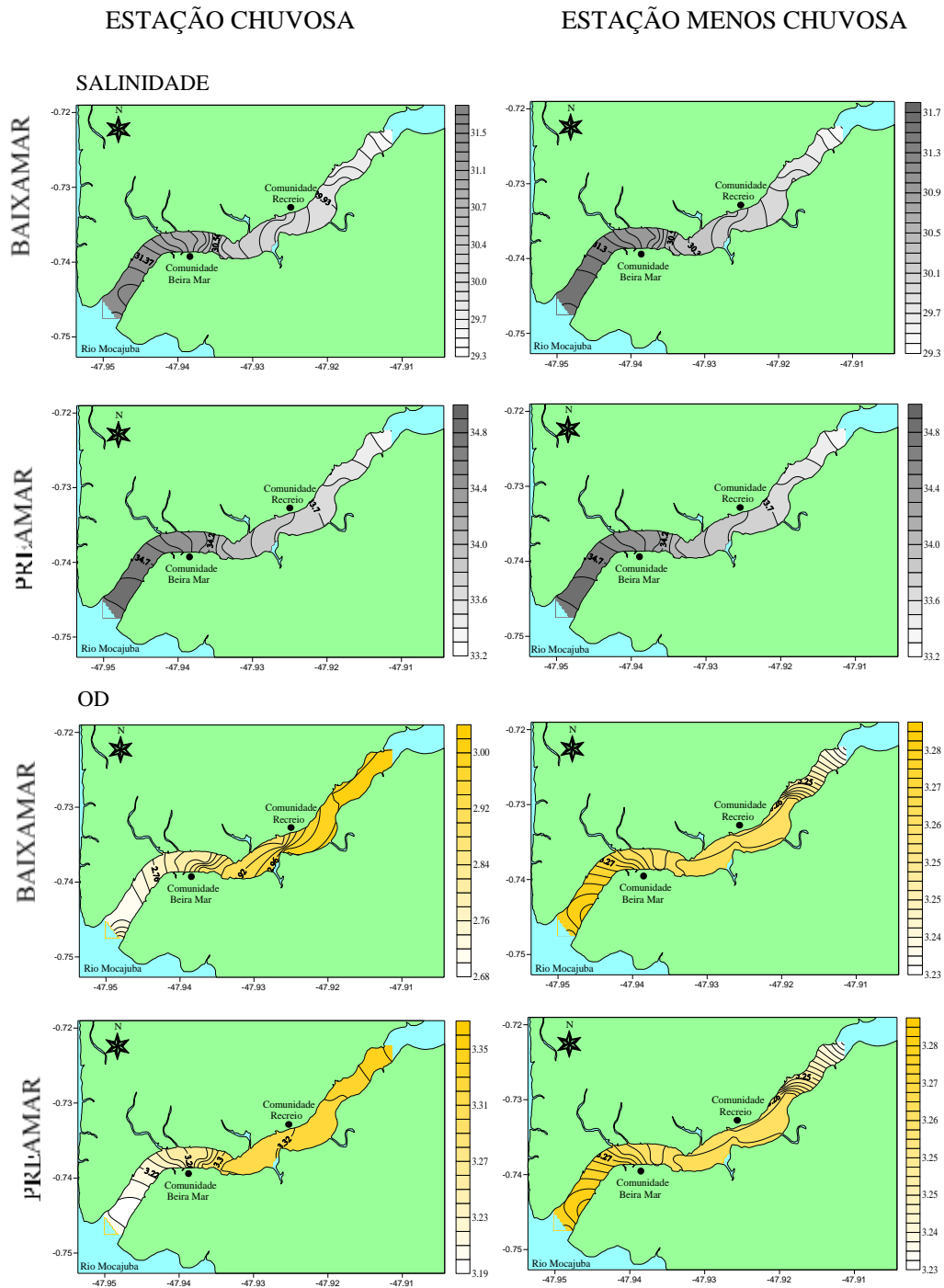


Fig. 1 - Representação gráfica das médias dos valores de salinidade e oxigênio dissolvido ao longo da amostragem espacial e variações de maré.

Durante a estação chuvosa houve a prevalência do nitrato (NO_3) na porção negativa da PC1 resultado final do processo de nitrificação, visto que a relação inversa entre o NO_3 e o OD evidenciam reações de oxidação que ocorrem no ciclo do nitrogênio. A distribuição superficial da média dos valores de nitrato evidenciou a influência das águas do rio Mocajuba durante a estação chuvosa em ambas as marés preamar e baixamar, enquanto que, durante a estação menos chuvosa as concentrações de nitrato inverteram, na baixamar seguiu sentido jusante

(Mocajuba) e preamar sentido montante (Curuçá), no entanto em menores concentrações (Fig. 2).

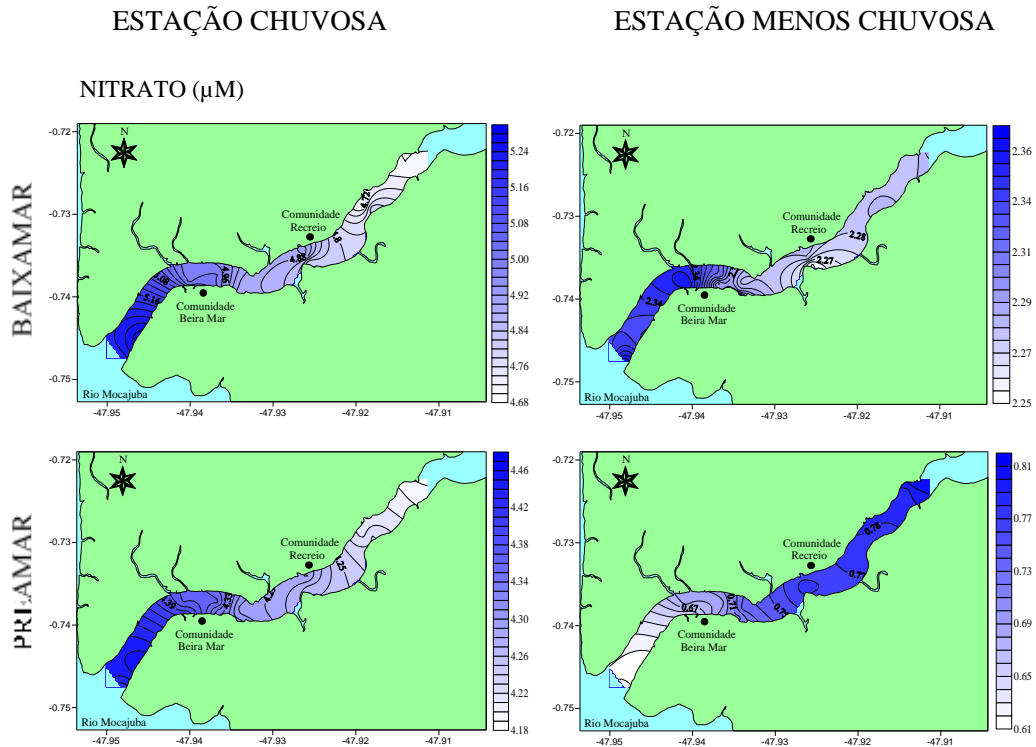


Fig. 2 - Representação gráfica das médias dos valores de nitrato ao longo da amostragem espacial e variações de maré.

Diferentemente da PC1, em que o padrão sazonal foi dominante sobre as variáveis salinidade, oxigênio dissolvido, temperatura e nitrato. O segundo componente (PC2) refletiu a influência da maré vazante (baixamar) e concentrou 19,7% da variância total sobre as variáveis: silicato (0,64) localizado no quadrante inferior direito, e estão associadas principalmente as amostras da baixamar de junho, setembro e maio; fosfato (0,41) localizado no quadrante superior direito e esteve associado as amostras da baixamar de setembro e pH (0,41) localizado no quadrante inferior direito, maiores valores foram obtidos principalmente nas amostras de maio, em ambas as marés (Figura 4).

A relação positiva entre o silicato e o fosfato, está associada a influência das águas oriundas dos rios da região, favorecendo o aporte destes nutrientes, oriundos principalmente dos rios Mocajuba e Curuçá. O fosfato sofreu influência das marés baixamar e preamar em ambas as estações. Enquanto o silicato, durante a estação chuvosa em ambas as marés obteve suas maiores concentrações sentido rio Mocajuba, obtendo uma relação direta a salinidade e pH, fato associado a lixiviação dos rios (águas fluviais) e o grande volume de águas que

desembocam no oceano através do rio Mocajuba. Enquanto que, durante a estação menos chuvosa o silicato obteve um comportamento inverso. Durante a baixamar as maiores concentrações foram em sentido ao rio Mocajuba e preamar sentido Curuçá, obedecendo desta forma o sentido natural das águas do furo Muriá que oscila conforme a dinâmica das marés e fluxo das águas (Figura 7).

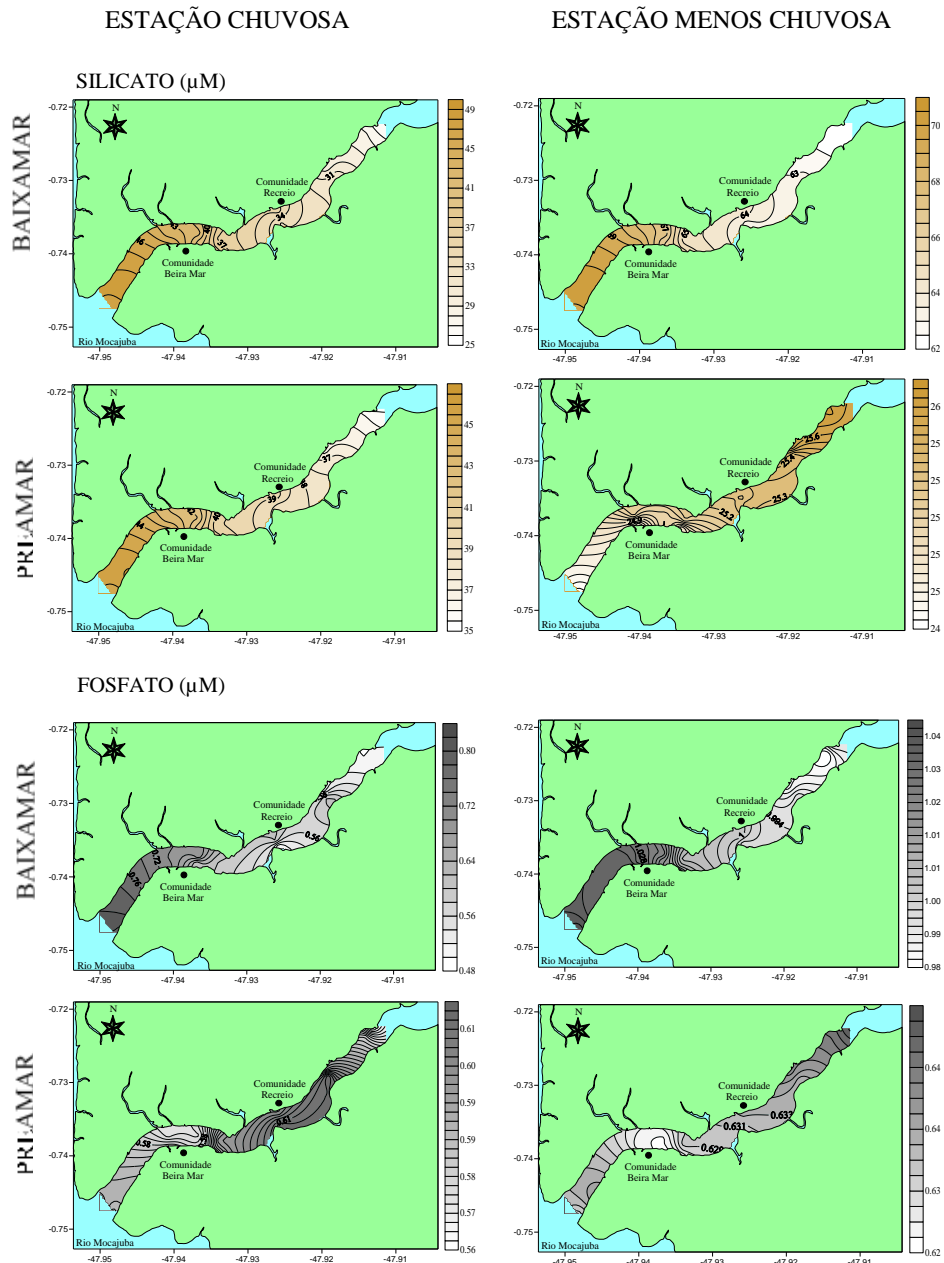


Fig. 7 – Representação gráfica das médias dos valores de silicato e fosfato ao longo da amostragem espacial e variações de maré.

O pH manteve-se alcalino ao longo da amostragem espacial (Figura 7), seguindo o mesmo padrão da salinidade, com maiores valores próximos ao rio Mocajuba, o que denota não haver modificações no sistema tampão do ambiente.

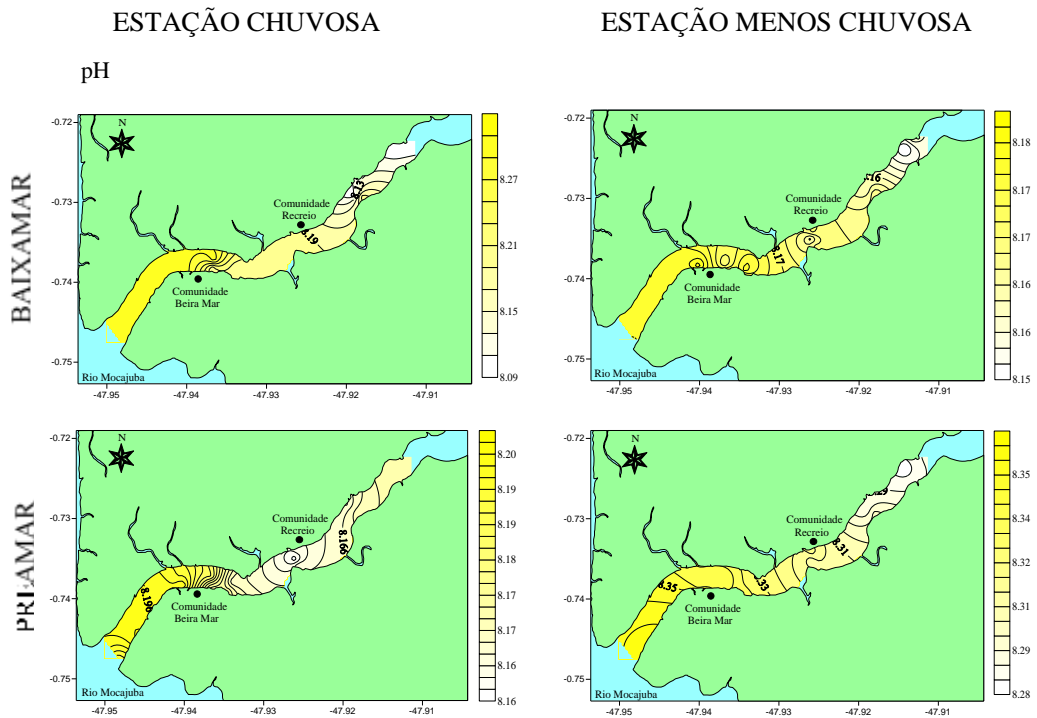


Fig. 7 – Representação gráfica das médias dos valores de pH ao longo da amostragem espacial e variações de maré.

A terceira componente (PC3) concentrou 15,9% da variância total com o predomínio das variáveis N-amoniaco (0,55) e nitrito (0,53) localizados no quadrante superior direito e associados aos valores dos meses de novembro e dezembro durante a baixamar. O pH se correlacionou negativamente (-0,43) no quadrante inferior direito (Figura 8).

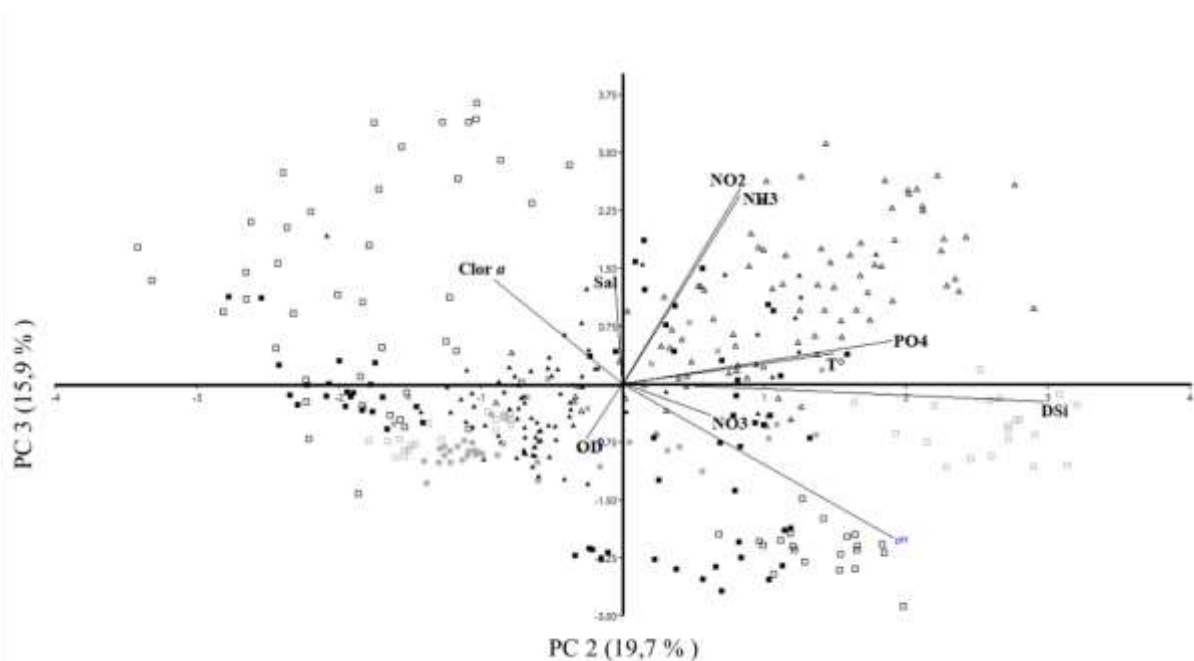


Fig. 8 – Representação gráfica do plano fatorial do segundo e terceiro componente da Análise de Componentes Principais (PCA) dos dados gerais da: estação chuvosa (quadrados cheios – preamar / quadrados vazados – baixamar); estação menos chuvosa (triângulos cheios – preamar / triângulos vazados – baixamar).

A correlação positiva entre o n-amoniaco e o nitrito indica processos de oxidação da matéria orgânica que ocorrem durante o ciclo do nitrogênio. No entanto a forte carga de N-amoniaco no furo do Muriá indica um possível gradiente de poluição. O N-amoniaco dentre as formas nitrogenadas foi a que obteve maiores concentrações ($\sim 199,9 \mu\text{M}$), indicando que este nutriente está sendo disponibilizado no sistema principalmente através do processo de amonificação.

A distribuição superficial da média dos valores do N-amoniaco, seguiram o mesmo padrão de distribuição da salinidade sob maior influência do rio Mocajuba (Figura 9).

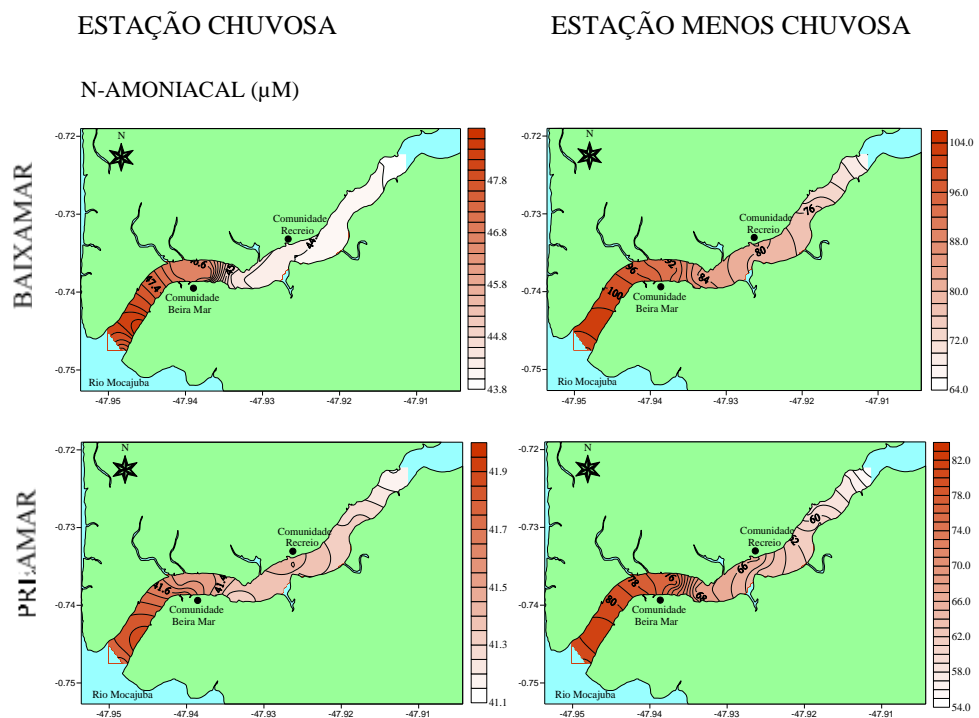


Fig. 9 – Representação gráfica das médias dos valores de N-amoniaco ao longo da amostragem espacial e variações de maré.

Os altos valores de N- amoniaco encontrados ao longo do furo do Muriá estão associados a um conjunto de fatores que possam estar afetando o sistema, dentre estes: despejo de efluentes domésticos, desenvolvimento de atividades ligadas a aquicultura e a degradação da matéria orgânica que ocorre nos mangues, refletindo diretamente nas razões NID:PID. Todos estes fatores puderam ser observados ao longo do período de estudo, contribuindo de forma significativa a disponibilidade deste nutriente na água. O lado oposto ao gradiente de poluição, indica uma maior influência oceânica elevando os valores de pH, este comportamento se dá devido as características das águas oceânicas em termos de salinidade e oxigênio dissolvido, refletindo a influência da intrusão salina e consequentemente elevando os valores de pH.

4. CONCLUSÕES

A distribuição espacial e temporal dos nutrientes ao longo do furo do Muriá, denotou um ambiente altamente dinâmico, sendo influenciado pelo regime sazonal e variações de maré. O regime de chuvas da região é marcado por um padrão sazonal caracterizado por um período máximo e outro mínimo de chuvas (estação chuvosa e menos chuvosa), o que determina a entrada de águas marinhas no estuário e a lixiviação das planícies alagadas das florestas de manguezais.

O N-amoniaco foi a forma mais representativa de NID em ambas as estações com valores máximos de aproximadamente ($\sim 199 \mu\text{M}$) subsidiando a produtividade primária, com valor máximo de clorofila *a* de ($122 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). O elevado nível de N-amoniaco esteve associado também, a lançamento de efluentes domésticos, aquicultura e degradação da matéria orgânica que ocorrem nas áreas de manguezais ao longo do furo do Muriá. O fosfato dentre os nutrientes dissolvidos foi o que mais sofreu “ação neutralizadora”, com baixas concentrações de forma a não oferecer sinais de eutrofização. Enquanto que, a distribuição do silicato obedeceu a dinâmica natural das águas do furo do Muriá oscilando conforme a dinâmica das marés e fluxo das águas.

Em geral, o aporte dos nutrientes inorgânicos dissolvidos, em destaque para o N-amoniaco revelou uma forte contribuição antrópica de origem doméstica, atividades ligadas a aquicultura e aporte de matéria orgânica, que tendem a induzir a assimilação preferencial deste íon pelo fitoplâncton, devido fácil incorporação pelas células e baixo gasto energético.

A relação NID:PID teve o fosfato como fator limitante, o qual devem ser observadas com cautela, devido a discrepância do NID em relação ao PID, pois podem evidenciar possíveis processos de eutrofização devido ao desbalanceamento das formas nitrogenadas, através do excesso de N-amoniaco no sistema. A relação Si:PID indicaram novamente o fosfato como fator limitante na área de estudo, no qual o Si mostrou ter efeito através da contribuição das bacias de drenagem através da lixiviação dos solos. A estabilização do fosfato no furo do Muriá, esteve associada ao efeito tampão do pH mantendo as águas sempre alcalinas durante o período de estudo, desta forma influenciando nos processos de adsorção e dessorção do fosfato na coluna d' água.

REFERÊNCIAS

- AGAWIN, N. S. R.; DUARTE, C. M.; AGUSTI, S. Nutrient and temperature control of the picoplankton to phytoplankton biomass and production. *Limnol. Oceanogr.*, v.45, n.3, 2000, p.591-600.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. Rede Nacional para Monitorar a Qualidade das Águas. Disponível em: http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/medicoes_historicas_abas.jsf. Acesso em: 10 de outubro de 2018.
- BERBEL, G. B. B. e BRAGA, E. S. Variação sazonal das especiações de fósforo dissolvido e sedimentar e suas inter-relações com parâmetros físicos e químicos em Santos – verão e inverno de 2005. In: BRAGA, E.S. (org.). Oceanografia e Mudanças Globais, Universidade de São Paulo. São Paulo - SP, 2008, p. 583-597.
- BERNARDINO, A. F.; BARROS, F.; PEREZ, L. F.; NETTO, S. A.; COLLING, L. A.; PAGLIOSA P. R.; LANA, P. C.; MAIA, R. C.; CHRISTOFOLETTI, R. A.; FILHO, J. S. R.; COSTA, T. M. Monitoramento de ecossistemas bentônicos estuarinos. In: TURRA, A., and DENADAI, M.R., orgs. Protocolos para o monitoramento de habitats bentônicos costeiros – Rede de Monitoramento de Habitat Bentônicos Costeiros – *ReBentos* [online]. São Paulo: Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 2015, 134-154p.
- BHAVYA, P. S.; KUMAR, S.; GUPTA G. V. M.; SUDHEESH, V.; SUDHARMA, K. V.; VARRIER D. S.; DHANYA, K. R. E SARAVANANE N. Nitrogen Uptake Dynamics in a Tropical Eutrophic Estuary (Cochin, India) and Adjacent Coastal Waters. *Estuaries and Coasts*, v.39, 2016, p. 54–67.
- CARMOUZE JP. 1994. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: Fundamentos teóricos, métodos de estudos e análises químicas, Edgard Blücher. *FAPESP*, São Paulo. 1994, p. 254.
- CASTELLANOS-GALINDO, G. A.; KRUMME, U. Long-term stability of tidal and diel-related patterns in mangrove creek fish assemblages in North Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. v. 149, 2014, p. 264-272.
- DAY, J.; KEMP, W. M.; YANEZ-ARANCIBIA, A. Introduction to estuarine ecology. *Estuarine Ecology*. New York: John Wiley, 1989, p. 558.
- DOWNING, J. A e Mc CAULEY, E. The nitrogen: phosphorus relationships in lakes. *Limnol. Oceanogr.* V. 37, 1992, p.936-945.
- EDMOND, J. M. A.; SPIVACK, B. C.; GRANT, M. H.; HU, M. H.; CHEN, Z.; CHEN, S.; ELSER, J. J.; BRACKEN, M. E. S.; CLELAND, E. E.; GRUNER, D. S.; HARPOLE, W. S.; HILLEBRAND, H.; NGAI, J. T.; SEABLOOM, E. W. E SHURIN, J. B.; SMITH, J. E. Global

analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecology Letters*, v. 10, 2007, p.1135-1142.

FILHO, J. P.; RORIG, L. R. Balanço de Massa para Nutrientes Inorgânicos (N e P) no Estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. Vol. 21, N°1, 2016, p. 168-187.

FISHER, T. R. J. M.; ELACK, J. U.; GROBBELAAR AND R. W. HOWARTH. Nutrient limitation of phytoplankton and eutrophication of inland, estuarine, and marine waters, 1995, p. 301-322. 5z H. Tiessen (ed.), *Peosphorus in the Global Environment: Transfers, Cycles and Management*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, England.

GOLDEN SOFTWARE INC. Surfer for windows: release 7.0, contouring and 3D surface mapping for scientist's engineer's user's guide. New York, p. 619.

GRASSHOFF, K.; EHRARDT, M. E. KREMLING, K. Methods of seawater analysis. Weinheim. *Verlag Chemie*, 1983, p. 419.

HAMMER, O.; HARPER, D. A. T. e RYAN, P. D. (2001). *PAST* - Palaeontological statistics. <http://folk.uio.no/ohammer/past/> (último acesso em 12/02/2018).

HOWARTH, R. Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*. v.19, 1988, p. 89-110.

HUNTER, J., GEBERSA, A., DETTRICKA, T. Automating online reef report cards linking land management practices to water quality and coral reef ecosystem health. *Proc. Technol.* Vol. 8, 2013, p.183–191.

KLEIN, K. NOAA Predicts Strong El Niño, Eos 96. *Ocean Sciences*, 2015.

LEGENDRE, L. e RASSOULZADEGAN, F. Plankton and nutrient dynamics in marine waters. *Ophelia*, v.41, 1995, p.153–172.

LEGENDRE, P., LEGENDRE, L. *Numerical Ecology*, 2nd Edition, 1998, Ed. Elsevier, Amsterdam.

LISS, P. S. (1976). Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. In: BURTON, J. D. e LISS, P. S. (Eds.) *Estuarine Chemistry*. Academic Press Inc., New York. 1976, p. 93-130.

MÁCOLA, G. e M. EL-ROBRINI. “Ilha dos Guarás (Mariteua) - Município de Curuçá (NE do Pará): aspectos físicos, meteorológicos e oceanográficos”. Companhia Docas do Pará - CDP (*Relatório Final - Cartografia, Hidrografia e Digitalização - CHD & Grupo de Estudos Marinhos e Costeiros - GEMC*), Belém. 2004.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; ROCHA, C. A. S. Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos Estuarinos do rio Jaguaribe – costa nordeste

- oriental brasileira. *Química Nova*, Vol. 30, N°5, 2004, p. 1208-1214.
- MOLNAR, N.; WELSH, D. T.; MARCHAND, C.; DEBORDE, J.; MEZIANE, T. Impacts of shrimp farm effluent on water quality, benthic metabolism and N-dynamics in a mangrove forest (New Caledonia). *Coast. Shelf Sci.* n.117, 2013, p.12–21.
- MONTEIRO, S. M.; EL-ROBRINI, M.; ALVES, I. C. C. (2015). Dinâmica sazonal de nutrientes em estuário amazônico. *Mercator*, Fortaleza, v. 14, n. 1, 2015, p. 151-162.
- PENNOCK, J. R. Chlorophyll distributions in the Delaware estuary: Regulation by light-limitation. *Estuar. coast. Shelf Sci.* v. 21, 1985, p.711-725.
- PEREIRA, M. D.; SIEGLE, E.; MIRANDA, L. B.; SCHETTINI, C. A. F. Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão sazonal em um estuário dominado por maré: Estuário de Caravelas (BA). *Revista Brasileira de Geofísica*, Vol.28, 2010, p. 427-444.
- REDFIELD, A. C. The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist*. Vol. 46, 1958, p. 205-222.
- ROBERT W. HOWARTH, R. W.; MARINO, R. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: Evolving views over three decades. *Limnol. Oceanogr.*, v. 51, 2006, p. 364–376.
- RODRIGUES, J. C.; SOUZA, P. J. O. P.; LIMA, R. T. Estimativa de temperaturas basais e exigência térmica em mangueiras no nordeste do estado do Pará. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, v. 35, n. 1, 2013, p. 143-150.
- SHERWOOD, E. T.; GREENING, H. S.; JANICKI, A. J.; KARLEN, D. J. Tampa Bay estuary: monitoring long-term recovery through regional partnerships. *Reg. Stud. Mar. Sci.* Vol. 4,2016, p. 1–11.
- SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; MARQUIS, M.; AVERYT, K.; TIGNOR, M. M. B.; MILLER JR, H. L.; CHEN, Z. Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of Working Group to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2007, Cambridge, UK: *Cambridge University Press*.
- SOUSA, J. A.; CUNHA, K. N.; NUNES, Z. M. P. (2013). Influence of seasonal factors on the quality of the water of a tidal creek on the Amazon Coast of Brazil. *Journal of Coastal Research, Special Issue*, v.65, 2013, p. 129 – 134.
- STRICKLAND, J. D. H; Parsons, T. R. A Practical Handbook of Seawater Analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Canada*. Vol. 767, 1972, p. 311.
- STRUYF, E.; VAN DAMME, S.; MEIRE, P. Possible effects of climate change on estuarine nutrient fluxes: a case study in the highly nutrified Schelde estuary (Belgium, The Netherlands). *Estuar. Coast Shelf Sci.* v. 60, 2004, p. 649–661.

- SUNDARESHWAR, P. V.; MORRIS, J. T.; KOEPFLER, E. K.; FORNWALT, B. Phosphorus limitation of coastal ecosystem processes. *Science*, Vol. 299, 2003, p. 563-565.
- SUSAN SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; MARQUIS, M.; AVERYT, K.; TIGNOR, M. M. B.; MILLER JR. H. L.; CHEN, Z. *Climate Change 2007 - The Physical Science Basis is the most comprehensive and up-to-date scientific assessment of past, present and future climate change*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- TANGO, P. J., BATIUK, R. A. (2016). Chesapeake bay recovery and factors affecting trends: long term monitoring, indicators, and insights. *Reg. Stud. Mar. Sci.* Vol.4, 2016, p. 12–20.
- TEIXEIRA, C. Introdução aos métodos para medir a produção primária do fitoplâncton marinho. *Bol. Inst. Oceanog.* Vol. 22, 1973, p.59-92.
- TURNER, R. E. (2002). Element ratios and aquatic food webs. *Estuaries*, Vol. 25, 2002, p. 694-703.
- TURNER, R. E., RABALAIS, N. N. (1994). Coastal eutrophication near the Mississippi river delta. *Nature*, Vol. 368, 1994, p. 619-621.
- VAN DE WAAL, D. B.; VERSPAGEN J. M. H.; LÜRLING, M.; VAN DONK, E.; VISSER P. M.; HUISMAN J. The ecological stoichiometry of toxins produced by harmful cyanobacteria: an experimental test of the carbon-nutrient balance hypothesis. *Ecol Lett.* V. 12, 2009, p. 1326–1335.
- WHITNEY, F. A., CRAWFORDA, W. R., HARRISON, P. J. Physical processes that enhance nutrient transport and primary productivity in the coastal and open ocean of the subarctic NE Pacific. *Deep-Sea Res.* Vol. 52, 2005, p. 681–706.
- WOFSY, S. C. A simple model to predict extinction coefficients and phytoplankton biomass in eutrophic Waters. *Limnol. Oceanogr.* V. 28, 1983, p.1144-1155.
- YOON, J. H.; ZENG, N. An Atlantic influence on Amazon rainfall. *Climate Dynamics*, Vol.34, 2010, p. 249-264.
- ZENG, X.1985. Chemical dynamics of the Changjiang estuary. *Continental Shelf Research.* V.4, 1985, p. 17-36.