



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS
AQUÁTICOS TROPICAIS**



CELIMARCOS BEZERRA DOS SANTOS

**CICLAGEM DE NITROGÊNIO EM UM ESTUÁRIO TROPICAL
URBANIZADO NO NORDESTE BRASILEIRO**

ILHÉUS - BAHIA

2016

CELIMARCOS BEZERRA DOS SANTOS

**CICLAGEM DE NITROGÊNIO EM UM ESTUÁRIO TROPICAL
URBANIZADO NO NORDESTE BRASILEIRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas Aquáticos Tropicais da Universidade Estadual de Santa Cruz, para a obtenção do título de mestre em Sistemas Aquáticos Tropicais.

Área de concentração: Ecologia e Meio Ambiente.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniela Mariano Lopes da Silva.

Co - orientadora: Dr^a. Maria Aparecida Macêdo Silva

ILHÉUS – BAHIA

2016

S237

Santos, Celimarcos Bezerra dos.

Ciclagem de nitrogênio em um estuário tropical urbanizado no nordeste brasileiro / Celimarcos Bezerra dos Santos. – Ilhéus, BA: UESC, 2016.

viii, 53 f. : il.

Orientadora: Daniela Mariano Lopes da Silva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-graduação em Sistemas Aquáticos Tropicais.

Inclui referências.

1. Ecologia dos estuários. 2. Nitrogênio. 3. Nitrificação.
I. Título.

CDD 577.78

À minha família, por acreditar em mim e pela motivação para seguir em frente. À minha namorada, que com muito carinho e apoio soube compreender a minha ausência.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meus caminhos diariamente não permitindo que nos momentos de dificuldades a ira se apossasse de mim tornando possível seguir em frente de forma ética.

Aos meus pais, Feliciano Pereira dos Santos e Cecília Bezerra dos Santos, por acreditarem sempre em mim não medindo esforços para a continuidade dos meus estudos.

As minhas irmãs, Jucilene Bezerra e Ionara Bezerra pelo amor e atenção sempre dedicada nos momentos em que precisei nesse período.

À minha namorada, Rosângela Aguiar, pelo amor, carinho e, sobretudo paciência nesse período da minha ausência, em que me dediquei quase que de forma exclusiva ao mestrado.

À Universidade Estadual de Santa Cruz pela infraestrutura concedida para a realização da pesquisa.

Ao corpo docente e técnico do Programa de Pós-graduação em Sistemas Aquáticos Tropicais, pela atenção dedicada aos alunos, tornando possível o melhor andamento da pesquisa.

À minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Daniela Mariano Lopes da Silva, pelo profissionalismo, ética e empenho nesse período tornando possível o bom andamento do trabalho.

À minha co-orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Macêdo Silva, pelo apoio fundamental desde o início até a conclusão da dissertação.

À professora Dr^ª. Sylvia Maria Moreira Susini Ribeiro pelo acompanhamento do trabalho nas disciplinas Seminários I, II, III e também na qualificação. Obrigado pelas contribuições científicas.

Ao professor Dr. Marcelo Friederichs Landim de Souza pela troca de ideias sobre o trabalho e pelas várias dúvidas tiradas no laboratório.

Ao professor, Dr. Francisco Carlos Fernandes de Paula pelas contribuições nas bancas de qualificação e defesa da dissertação.

Aos colegas do laboratório de Biogeoquímica Marinha, Márcio, Eline e Thaís, pela atenção dedicada quando preciso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia pela concessão da bolsa, pois sem esse auxílio financeiro seria impossível a estada em Ilhéus.

À professora Dr^a. Patrícia Maria Mitsuka da Universidade do Estado da Bahia/Campus VI, por instigar em mim o interesse pela pesquisa científica, pelo apoio para seguir em frente nos estudos de pós-graduação e pela amizade sincera construída ao longo dos anos.

As colegas do mestrado, Mariane, Simone e Kamila pela amizade construída ao longo desses dois anos.

À colega Lorena Pedreira pelo trabalho desenvolvido em conjunto durante a disciplina Ecologia de Campo/ECOCAM.

Aos amigos, Edson Júnior, Lucas Moura, Leo que dividiram o mesmo teto comigo no período do mestrado. Apesar da correria de todos, sempre encontrávamos um momento para trocar ideias.

Ao meu amigo, Jackson Mercês Ministro pelo ombro amigo nos momentos de dificuldades.

É infeliz quem despreza a sabedoria e a disciplina. Sua esperança é vazia, suas fadigas não produzem frutos, e suas obras são inúteis.

Sb. 3,11.

CICLAGEM DE NITROGÊNIO EM UM ESTUÁRIO TROPICAL URBANIZADO NO NORDESTE BRASILEIRO

RESUMO

Estuários são ecossistemas de transição que recebem descarga de água doce na parte interna e externa em diferentes magnitudes numa escala espacial e temporal. Estas forças externas juntamente com processos biogeoquímicos internos alteram a dinâmica do N no sistema estuarino, seja por fontes naturais ou antrópicas. Entradas artificiais de nitrogênio incluem atividades relacionadas a recreação, navegação, indústria portuária, cultivo de organismos, fontes pontuais e difusas de esgotos domésticos. O objetivo desse trabalho foi Verificar a influência dos Rios (Cachoeira, Fundão e Santana) na ciclagem de N (NOD e NID = $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, NO_2^- e NO_3^-) ao longo do sistema estuarino do Rio Cachoeira (Ilhéus/Bahia). A montante do sistema estuarino encontra-se a cidade de Itabuna, que libera diariamente efluentes sem tratamento para as águas do Rio Cachoeira. Compreendendo toda a área do sistema estuarino encontra-se o município de Ilhéus, que descarrega efluentes tratados na porção superior do estuário. A intrusão salina, com exceção dos meses de março e maio, não alcançou a porção superior do estuário do Rio Cachoeira revelando a pouca influência dessa forçante externa sobre as concentrações de NOD e NID nessa região do estuário. O NOD foi a forma de N que predominou espacialmente e temporalmente no sistema estuarino. Maiores concentrações foram registradas na estação fluvial e na porção superior do estuário do Rio Cachoeira principalmente na estação seca. Padrão semelhante foi obtido para o NO_3^- que também prevaleceu nessas estações exibindo os maiores valores no período de menor descarga fluvial. Este íon representou a principal forma de NID seguido do $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e do NO_2^- . Porém, diferentemente do NO_3^- , o $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ exibiu concentração máxima durante um pico de descarga fluvial no mês de novembro. Entre os Rios que compõem o sistema estuarino, o Cachoeira é o que apresenta maiores influências antropogênicas na ciclagem de nitrogênio tanto em relação as formas orgânicas quanto inorgânicas.

Palavras-Chave: Nitrogênio, Efluentes domésticos, Nitrificação

NITROGEN CYCLING IN AN URBANIZED TROPICAL ESTUARY IN THE NORTHEAST BRAZIL

ABSTRACT

Estuaries are transitional ecosystems that receive freshwater discharge in the inner and the outer portion in different magnitudes in a spatial and temporal scale. These external factors along with internal biogeochemical processes change the dynamics of N in the estuarine system, either natural or anthropogenic sources. Inputs of anthropogenic nitrogen include activities related to recreation, navigation, port industry, organisms cultivation, point and nonpoint sources of wastewater. The objective of this study was to investigate the influence of Rivers (Cachoeira, Fundão e Santana) in cycling N (NOD e NID = $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, NO_2^- e NO_3^-) along the estuarine system of the Rio Cachoeira (Ilhéus / Bahia). In the upstream of the estuarine system is located the city of Itabuna releasing daily untreated wastewater into the Cachoeira River waters. Comprising the entire area of the estuarine system is the city of Ilheus discharging treated effluent in the upper portion. Salt intrusion, except for the months of March and May, did not reach the upper portion of the Cachoeira River estuary revealing little influence on concentrations of DON and DIN in this estuary region. The DON was the main N form that prevailed spatially and temporally in the estuarine system. Highest concentrations of DON were recorded in the river station and the upper portion of the Cachoeira River estuary especially in the dry season. Similar pattern was observed for NO_3^- which also prevailed in these stations exhibiting the highest levels in the lower river discharge period. This ion was the main form of NID followed by $\text{NH}_3 / \text{NH}_4$. However, unlike the NO_3^- , $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ displays the maximum concentration during a peak river discharge in November. Among the rivers that make up the estuarine system, the waterfall is the one with the largest anthropogenic influences on nitrogen cycling both for the organic and inorganic forms.

Keywords: Nitrogen, domestic, wastewater, nitrification

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Localização das estações de coleta ao no estuário do Rio Cachoeira (Ilhéus, Bahia)	24
Tabela 2 – Valores médios, desvio padrão, mínimo e máximo entre parênteses das variáveis físico-químicas das amostras de superfície de julho/2013 a maio/2014 do sistema estuarino do Rio Cachoeira	28
Tabela 3 – Valores médios, desvio padrão, mínimo e máximo entre parênteses das variáveis físico-químicas das amostras de fundo de julho/2013 a maio/2014 do sistema estuarino do Rio Cachoeira	28
Tabela 4 - Tabela 4. Comparação das médias anuais das concentrações de NOD e NID (NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^-) encontradas nesse estudo em relação a outros estuários tropical, subtropical e temperado.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Delimitação de um ambiente estuarino apresentando a Zona do Rio (ZR), Zona de Mistura (ZC) e Zona Costeira (ZC). Fonte: Miranda; Castro; Kjerfve, 2002.....	17
Figura 2. Cronologia de descobertas das espécies de nitrogênio e os processos que convertem uma espécie para outra (Adaptado de Voss et al., 2013).....	19
Figura 3. Estações de coleta ao longo do sistema estuarino (Rios Cachoeira, Fundão e Santana). Fonte: Fernandes, 2015.....	22
Figura 4. Estações de coleta ao longo do sistema estuarino (Rios Cachoeira, Fundão e Santana). Fonte: Fernandes, 2015.....	23
Figura 5. Estações de coleta ao longo do sistema estuarino.....	23
Figura 6. Descarga fluvial média ($Q \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$) do Rio Cachoeira 7 dias anteriores à amostragem acumulada na estação 53180000 de julho de 2013 a maio de 2014. Fonte: Agência Nacional de Águas.....	24
Figura 7. Perfil longitudinal da Salinidade (S) no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.....	30
Figura 8. Valores de Salinidade (S) no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.....	30
Figura 9. Distribuição espacial das concentrações de Nitrogênio Orgânico Dissolvido em amostras de superfície e fundo na maré seca no sistema estuário (Rios Cachoeira, Fundão e Santana).....	31
Figura 10. Distribuição espacial dos valores médios das concentrações de Nitrogênio Orgânico Dissolvido no estuário do Rio Cachoeira na maré seca. Observe a diferença na escala.....	31
Figura 11. Distribuição espacial das concentrações de Nitrato em amostras de superfície e fundo na maré seca no sistema estuarino (Rios Cachoeira, Fundão e Santana).....	32
Figura 12. Distribuição espacial dos valores médios das concentrações de Nitrato no estuário do Rio Cachoeira na maré seca. Observe a diferença na escala.....	32
Figura 13. Distribuição espacial das concentrações de Nitrogênio Amoniacal em amostras de superfície e fundo na maré seca no sistema estuário (Rios Cachoeira, Fundão e Santana).....	33

Figura 14. Distribuição espacial dos valores das concentrações de Nitrogênio Amoniacal no estuário do Rio Cachoeira na maré seca. Observe a diferença na escala.....	33
Figura 15. Distribuição espacial das concentrações de Nitrito em amostras de superfície e fundo na maré seca no sistema estuário (Rios Cachoeira, Fundão e Santana).....	34
Figura 16. Distribuição espacial dos valores médios das concentrações de Nitrito no estuário do Rio Cachoeira na maré seca. Observe a diferença na escala.....	34
Figura 17. Perfil longitudinal do Nitrogênio Orgânico Dissolvido no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 à maio de 2014 na maré seca. Ausência da estação 1 no mês de novembro deve-se a falta de dados nesse período. Observe a diferença na escala.....	35
Figura 18. Valores de Nitrogênio Orgânico Dissolvido no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.....	35
Figura 19. Perfil longitudinal do nitrato no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Ausência da estação 1 no mês de novembro deve-se à falta de dados nesse período. Observe a diferença na escala.....	37
Figura 20. Valores de nitrato no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.....	37
Figura 21. Perfil longitudinal do nitrogênio amoniacal no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Ausência da estação 1 no mês de novembro deve-se à falta de dados nesse período. Observe a diferença na escala.....	38
Figura 22. Valores de nitrogênio amoniacal no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.....	38
Figura 23. Perfil longitudinal do nitrito no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Ausência da estação 1 no mês de novembro deve-se à falta de dados nesse período. Observe a diferença na escala.....	39
Figura 24. Valores de nitrito no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.....	39

Figura 25. Análise dos componentes principais utilizando os dados das concentrações de N (NOD, NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-) coletados nas amostras de superfície no período seco (SS), fundo no período seco (SF) e superfície no período chuvoso (SC) e fundo no período chuvoso (FC) nas estações de amostragem localizadas no sistema estuarino, Rio Cachoeira (1 a 4), Rio Fundão (7), Rio Santana (8), porção inferior do sistema estuarino (5 e 6).....41

LISTA DE ABREVIATURAS

ANAMMOX - Oxidação Anaeróbica do Íon Amônio

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

FBN - Fixação Biológica de Nitrogênio

HNO₃ – Ácido nítrico

N – Nitrogênio

N₂ – Nitrogênio molecular

NH₂OH - Hidroxilamina

NH₃ - Amônia

NH₄⁺ - Íon amônio

NH₃⁺ NH₄⁺ - N-amoniacal

NID - Nitrogênio Inorgânico Dissolvido

NO – Óxido Nítrico

N₂O – Óxido nitroso

NO₂⁻ - Nitrito

NO₃⁻ - Nitrato

NOD - Nitrogênio Orgânico Dissolvido

NOP - Nitrogênio Orgânico Particulado

NO_x – Compostos de Nitrogênio Oxidados

NTD - Nitrogênio Total Dissolvido

Nr - Nitrogênio reativo

OD - Oxigênio Dissolvido

S – Salinidade

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
INTRODUÇÃO.....	13
OBJETIVOS.....	15
Geral.....	15
Específicos.....	15
HIPÓTESES.....	15
REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
Importância dos estuários.....	16
Dinâmica de nitrogênio em ecossistemas aquáticos.....	18
MATERIAS E MÉTODOS.....	21
Área de estudo.....	21
Amostragem e análises químicas.....	24
Análises estatísticas.....	25
RESULTADOS.....	26
DISCUSSÃO.....	41
CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio destaca-se como um elemento limitante e essencial à produtividade primária (FOWLER et al., 2013). O maior reservatório de N é a atmosfera, em que 95% encontra-se na forma inerte (N_2), inacessível para a maioria das espécies. Apenas 5% são encontrados na forma de Nitrogênio reativo (Nr), tais como nitrato, amônia e compostos orgânicos dissolvidos (VOSS et al., 2013). A quantidade e frequência desse Nr torna-se ainda menor devido à mobilidade que apresenta na fase gasosa (amônia é facilmente transportada na atmosfera em longas distâncias) ou na fase solúvel (elevada solubilidade do nitrato, sendo facilmente lixiviado do perfil do solo e transportado para os corpos d'água) (BILLEN; GARNIER; LASSALETTA, 2013).

Entre os destinos do nitrogênio reativo estão os ambientes estuarinos que atuam no transporte de nutrientes do continente para áreas costeiras. Nos estuários, o Nr comporta-se de forma diferente dos demais ambientes aquáticos devido às diferenças nas características hidrodinâmicas. As diferentes proporções de mistura entre água doce e salgada, variação no tempo de residência da água doce, presença de uma zona de turbidez máxima e estratificação vertical de salinidade (WOLLAST, 2003) são exemplos de fatores físicos que influenciam na biogeoquímica do N ao longo do perfil vertical e horizontal de salinidade no estuário.

A complexidade dos processos biogeoquímicos estuarinos aumenta devido à variabilidade de interações bióticas/abióticas que ocorrem entre a coluna de água e sedimento (TELESH; KHLEBOVICH, 2010). Conforme Statham (2012), na coluna de água a forma nitrogenada que tipicamente predomina é o nitrato, sob condições de maiores concentrações de oxigênio. Por outro lado, a amônia está presente em maior quantidade quando a concentração de oxigênio dissolvido na água é menor, sendo um importante indicador da qualidade da água. A remoção de N da coluna de água varia desde a transferência para áreas costeiras, incorporação na biota, formas biologicamente resistentes em sedimentos e saídas para atmosfera através dos processos de nitrificação e desnitrificação. Nos sedimentos estuarinos desnitrificação bêntica através das bactérias contribui para remoção de Nitrogênio Inorgânico Dissolvido oriundo da coluna de água. Em alguns estuários, desnitrificação bêntica pode remover mais de 44% do nitrogênio oxidado da coluna de água, principalmente naqueles que recebem grande carga de nitrato e matéria orgânica (TEIXEIRA et al., 2010). Os compostos que formam o Nitrogênio Orgânico Dissolvido comportam-se de forma diferente nos estuários: aminoácidos, que são

mais simples, podem ser facilmente utilizados por bactérias heterotróficas; polímeros, por serem mais complexos, podem apresentar resistência à decomposição bacteriana ou fotoquímica (STATHAM, 2012). Essa dinâmica do N no ambiente aquático pode ser modificada em decorrência dos diferentes usos e ocupação do solo nas bacias hidrográficas que influenciaram no comportamento do NOD e do NID nos estuários.

Entre as atividades que têm exercido maiores pressões no ambiente estuarino destacam-se: fontes pontuais de lançamento de efluentes domésticos tratados através de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) (FILHO; MARINS; LACERDA, 2015; LUCIO; SANTOS; SILVA, 2012; PEREIRA-FILHO et al., 2010; SMITH et al., 2012; SAECK et al., 2013; SOUZA et al., 2009; SILVA; SOUZA; ABREU, 2015); fontes difusas como a entrada de efluentes de origem doméstica não tratados (PEREIRA-FILHO et al., 2010; FILHO; MARINS; LACERDA, 2015; SAECK et al., 2013) e fertilizantes de culturas agrícolas que chegam nos estuários através do escoamento superficial pelos rios (FILHO; MARINS; LACERDA, 2015; HOWARTH et al., 2012). Os impactos dessas atividades nos estuários variam nas diferentes regiões do globo.

Na região tropical, onde está localizado o estuário do Rio Cachoeira, mais precisamente no sul do Estado da Bahia, Brasil, várias atividades antrópicas são desenvolvidas na Bacia Hidrográfica deste rio. Entre elas, destacam-se o cultivo de lavouras, principalmente o cacau, lançamento de fontes pontuais e difusas de efluentes. Estudos têm evidenciado a importância das contribuições dos esgotos domésticos e industriais não tratados das cidades de Itabuna e Ilhéus, bem como o lançamento de efluentes através da ETE deste último município para o aumento das concentrações de N para o estuário (LUCIO; SANTOS; SILVA, 2012; SOUZA et al., 2009; SILVA; SOUZA; ABREU, 2015). O estuário apresenta diferentes magnitudes de entradas de N ao longo do ano, no período seco predomina o fluxo via ETE, e no período chuvoso a descarga fluvial contribui para o incremento desse elemento no ecossistema (LIMA et al., 2010; SILVA et al., 2013). O estuário do Rio Cachoeira apresenta características de ambiente eutrofizado, principalmente na porção média que apresenta menor salinidade, em decorrência das elevadas concentrações de nutrientes e clorofila-*a* (SILVA et al., 2013; SOUZA et al., 2009).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Verificar a influência dos Rios (Cachoeira, Fundão e Santana) na ciclagem de N (NOD e NID = $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, NO_2^- e NO_3^-) ao longo do sistema estuarino do Rio Cachoeira (Ilhéus/Bahia).

2.2 Específicos

Determinar a concentração do Nitrogênio Inorgânico e Orgânico Dissolvido (NID e NOD) em amostras da superfície e fundo ao longo do sistema estuarino.

Avaliar quais são os principais fatores que interferem na distribuição de nitrogênio ao longo do estuário.

3.0 HIPÓTESES

O Rio Cachoeira será o ecossistema que exercerá maior influência na ciclagem de N ao longo do sistema estuarino em virtude das entradas de efluentes não tratados através de vilarejos e tratados através da ETE.

A descarga fluvial do Rio Cachoeira será a principal forçante atuante na entrada de NOD e NID para o estuário.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Importância dos Estuários

Estuários são comumente descritos como ambientes de transição entre o continente e o mar. Trata-se de uma região costeira semifechada que possui livre conexão com o mar, sendo possível observar-se a diluição da água do mar na água fluvial (CAMERON; PRITCHARD, 1963 apud ELLIOT; MCLUSKY, 2002). Quando a região costeira semifechada recebe a desembocadura de dois ou mais rios, os estuários passam a receber a terminologia sistema estuarino (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

Nesses sistemas estuarinos as entradas da descarga fluvial e dos fluxos de maré formam diferentes feições ao longo do gradiente horizontal e vertical, formando diferentes compartimentos. Isto permite subdividir os estuários da seguinte forma: porção superior ou fluvial, que é caracterizado por água doce; porção média, que está sujeita à mistura da água do mar; porção inferior ou marinha, que apresenta livre conexão com o mar (DIONNE, 1963 apud MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002) (Figura 1).

Nesses compartimentos estuarinos as proporções com que a descarga fluvial e as ondas de maré entram no estuário geram processos físicos internos que influenciam na dinâmica do nitrogênio. Diferentes fluxos de água doce e de maré (MITCHELL, 2013), juntamente com as características da geografia estuarina do canal (JICKELLS et al., 2014) influenciam na circulação, no grau de mistura e na presença ou não de estratificação vertical de salinidade. Segundo Wollast (2003) em estuários bem misturados a intensidade dos fluxos de maré predominam sobre a entrada de água doce, permitindo o avanço da água salgada a grandes distâncias em direção à porção superior do estuário. A coluna de água torna-se mais homogênea, favorecendo a troca de elementos nitrogenados entre a superfície e o fundo. Por outro lado, em estuários estratificados torna-se mais difícil a mistura vertical das massas de águas, pois a porção dulciaquícola menos densa flui sobre a salina mais densa localizada no fundo (SCHARLER; BAIRD, 2000). O aumento da descarga fluvial, além de contribuir para a estratificação, reduz o tempo de residência da água doce no estuário (WOLLAST, 2003) e o aprisionamento de contaminantes em seus sedimentos (ELLIOTT; MCLUSKY, 2002), influenciando nas concentrações de N nos diferentes compartimentos estuarinos.

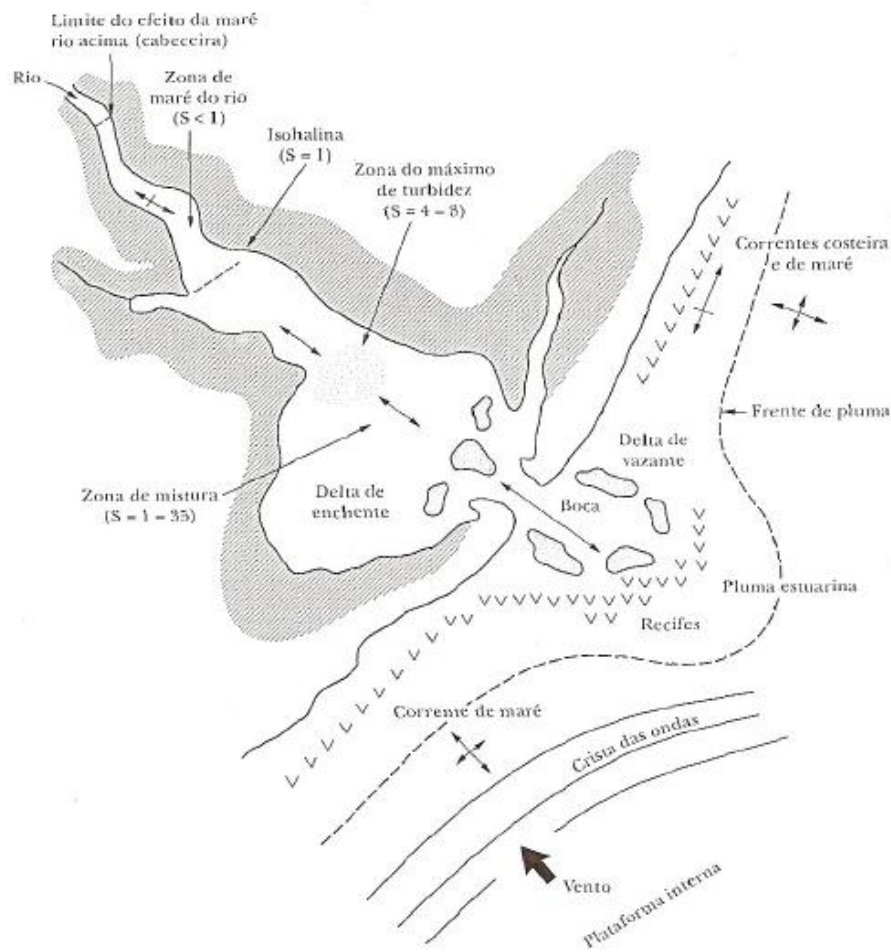


Figura 1. Delimitação de um ambiente estuarino apresentando a Zona do Rio (ZR), Zona de Mistura (ZC) e Zona Costeira (ZC). Fonte: Miranda; Castro; Kjerfve, 2002.

Outro fenômeno relacionado à descarga fluvial e aos fluxos de maré é o transporte de Material Particulado em Suspensão (MPS) para os estuários que também influencia na dinâmica e na biogeoquímica do nitrogênio. Trata-se de um processo físico não conservativo que pode ocorrer através da resuspensão do sedimento de fundo (STATHAM, 2012). Esse revolvimento do sedimento ocasionado principalmente pela maré pode também levar à formação de uma região móvel dentro do estuário, denominada zona de turbidez máxima (MITCHELL, 2013). Essa zona gerada através da circulação gravitacional estuarina (STATHAM, 2012) impede a penetração da radiação solar e reduz as taxas de produtividade primária na água. Conseqüentemente, ocorrerão reduções das taxas de nitrogênio que são incorporados nos organismos produtores.

A taxa de incorporação de nitrogênio pelos organismos produtores aquáticos influencia na dinâmica e nos processos biogeoquímicos deste nutriente. O aumento dessa taxa de

incorporação pode estar associado à elevação do tempo de residência da água doce no estuário. Esse processo contribui para a elevação das concentrações de nitrogênio através dos processos físicos de floculação, decantação e sedimentação nas regiões com menor salinidade (1 a 5 ‰) (WOLLAST, 2003). Conseqüentemente, haverá aumento de nitrogênio retido na matéria orgânica na porção superior do estuário. Por meio do processo de mineralização, a matéria orgânica pode ser transformada em íons amônio, que poderão ser oxidados a nitrito e nitrato e posteriormente absorvidas pelos organismos. Entre as possíveis conseqüências do aumento da retenção do nitrogênio na água estão: a ocorrência de processos de eutrofização que poderão levar à perda da qualidade da água através da redução das concentrações de oxigênio dissolvido; mudanças na razão N:P que poderão afetar a diversidade fitoplanctônica e em seguida toda a cadeia trófica.

Os processos físicos e biogeoquímicos nesses ambientes podem passar por modificações que estão ligadas às atividades antropogênicas. O aumento do carreamento de material particulado em suspensão pode estar associado ao desmatamento na bacia de drenagem e à urbanização. Atividades relacionadas a instalações portuárias, pesqueiras, de lazer, indústrias e Estações de Tratamento de Esgoto (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002) podem contribuir para o aumento de matéria orgânica e de nutrientes para os estuários. Estuários são sensíveis aos efeitos adversos do enriquecimento de matéria orgânica e de nutrientes diferentemente da região costeira que apresenta maior capacidade de dispersão e assimilação (ELLIOTT; McLUSKY, 2002).

4.2 Dinâmica de Nitrogênio em Ecossistemas Aquáticos

As principais descobertas das espécies e processos que envolvem o ciclo do N ocorreram em uma ordem cronológica entre os séculos XVIII e XX. De acordo com Galloway et al. (2013), no século XVIII foram identificadas as primeiras formas químicas do nitrogênio. No século XIX diversos estudos descreveram os processos de conversão de N de uma espécie para outra, por exemplo, como uma espécie de N_2 se converte em Nitrogênio reativo (Nr) e como são reconvertidas. Na segunda década do século XX as descobertas de Haber e Bosch levaram à produção de Nr artificial em massa aumentando a sua concentração em escala global com a produção de mais de 10 toneladas de amônia a cada dia. Ainda no século XX foi descoberto

que os microrganismos tinham também a capacidade de realizar a oxidação anaeróbica do íon amônio, processo descrito como ANAMMOX (Figura 2). Essas descobertas de caráter ecológico e econômico tornaram possível uma melhor compreensão dos processos que envolvem a dinâmica do nitrogênio na biosfera.

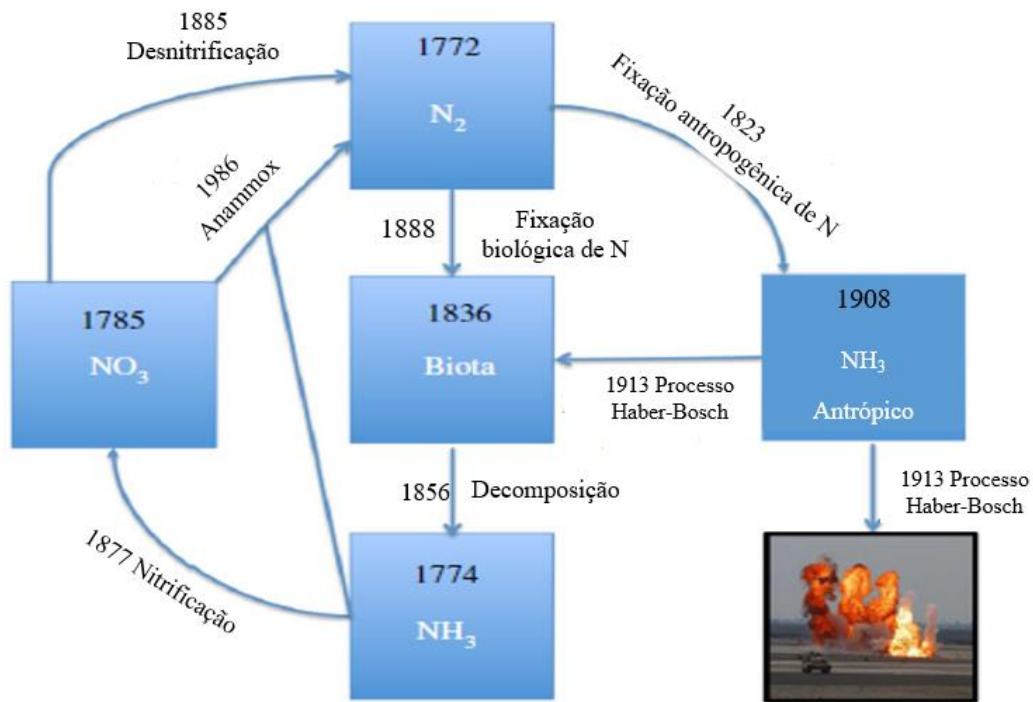


Figura 2. Cronologia de descobertas das espécies de nitrogênio e os processos que convertem uma espécie para outra (Adaptado de Voss et al., 2013).

A dinâmica dessas espécies de N no ambiente aquático é guiada por processos internos de oxidação e redução que promovem alterações na sua forma. As transformações e ciclagem do N envolvem diversos processos, entre eles a Mineralização, a Nitrificação e os Processos Dissimilatórios (ESTEVES, 2011). A mineralização é a transformação de Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) e Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP) em íons amônio (NH_4^+), sendo o produto final da mineralização. A nitrificação ocorre principalmente na coluna d'água e na superfície do sedimento e corresponde a oxidação da amônia em nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) ocorrendo em condições de aerobiose. Os processos dissimilatórios correspondem à amonificação ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+$); à redução do nitrato para nitrito ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$); à redução do nitrito para nitrogênio molecular ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$); a desnitrificação ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$) e ao processo Anammox (oxidação dissimilatória do íon amônio em anaerobiose pelo nitrito) ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Dentre esses processos, a desnitrificação e Anammox

levam à perda líquida de nitrogênio na forma de N_2 e/ou N_2O para a atmosfera. Esses processos ocorrem devido à depleção de oxigênio ou à quase total depleção de oxigênio em sedimentos costeiros (VOSS et al., 2013). Diferente desses dois últimos processos, as perdas de N_2 por volatilização para a atmosfera ocorrem porque a amônia ionizada (NH_4^+) é convertida para a forma gasosa não ionizada $NH_3(g)$ (EDDY, 2005). A dinâmica desses processos internos do nitrogênio no ambiente aquático está associada com os tipos de fontes de entradas natural e antrópica. Estas diferentes fontes de entrada de N apresentam cenários diferentes entre os períodos pré-revolução industrial e pós-revolução industrial.

Antes da revolução industrial, as vias de conversão do N_2 às formas reativas (NH_3 , NH_4^+ , NO , NO_2^- , HNO_3 , N_2O) eram através da Fixação Biológica de Nitrogênio (FBN) e produção de NO_x por raios (ESTEVES, 2011; FOWLER et al., 2013; HOWARTH, 2008), este último através da reação química com o oxigênio em altas temperaturas. Com o advento da revolução industrial, as entradas de nitrogênio de origem antrópica representam novas fontes de aporte desse elemento no seu ciclo biogeoquímico apresentando diferentes concentrações entre ecossistemas temperados e tropicais.

Em ecossistemas temperados, segundo Howarth et al., (2012), o uso de fertilizantes sintéticos é o principal fator que contribui para o aumento da produção de alimentos e rações e consequente exportação para outros países. Muitos destes fertilizantes são carregados através das bacias hidrográficas para áreas costeiras. Em estudo realizado em 154 bacias hidrográficas dos EUA e da Europa observou-se que um percentual de 25% de nitrogênio de origem antrópica é transportado pelos rios e 75% permanece ainda com destino pouco conhecido. Além disso, em ecossistemas temperados a deposição de NO_x originado da queima de combustíveis fósseis é muito importante (HOWARTH et al., 2012). Nos ecossistemas temperados o foco dos estudos relacionados às entradas de N antropogênico deve ser através das taxas de carreamento das bacias hidrográficas de fertilizantes sintéticos aonde predominam atividades agrícolas. Já nos locais de predomínio de uso de combustíveis fósseis em atividades industriais o foco deve ser através da deposição atmosférica de NO_x .

Nos ecossistemas aquáticos tropicais, diferentemente dos fertilizantes sintéticos de N que têm predominado nas bacias hidrográficas dos EUA e Europa (HOWARTH et al., 2012), o aumento das concentrações desse elemento tem sido atribuído a entrada de efluentes de origem antropogênica lançados diretamente nos rios. Estes fluxos têm dominado as águas estuarinas dos ecossistemas tropicais contribuindo para elevadas concentrações de NH_4^+ e NO_3^- (SAECK et al., 2013; SMITH et al., 2012; WAN; DOERING; BOYER, 2013). No Brasil, entre

as principais fontes de entradas de N para os estuários, o lançamento de efluentes domésticos e industriais sem tratamento e/ou com tratamento primário tem sido relatado. Estas fontes de aportes têm contribuído para o aumento das concentrações de N na região Sul, sistema estuarino do Rio Itajaí-Açú (PEREIRA-FILHO et al., 2010), na região Norte, estuário do Rio Quatipuru na Amazônia (PAMPLONA; PAES; NEPOMUCENO, 2013) e na região Nordeste, estuário do Rio Cachoeira (SILVA; SOUZA; ABREU, 2015; SILVA et al., 2013; SOUZA et al., 2009). Diante desse problema acerca dos estuários estudos que visam melhorias na qualidade da água devem focar no melhor tratamento dos efluentes que são lançados no ambiente estuarino, principalmente em regiões de grande densidade populacional.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Área de Estudo

A Bacia Hidrográfica do Rio Cachoeira está localizada no sul do Estado da Bahia ($14^{\circ} 46' / 14^{\circ} 50' S$ e $39^{\circ} 05' / 39^{\circ} 01' W$) abrangendo uma área de 4600 km^2 . O Rio Cachoeira origina-se da confluência entre os Rios Colônia e Salgado no município de Itapé (BAHIA, 2001). A bacia banha doze municípios dentre eles as cidades de Itabuna, que apresenta uma população estimada de 219.680 habitantes, e Ilhéus que possui um contingente populacional estimado em 180.213 habitantes (IBGE, 2010). Essa região apresenta valores médios de temperatura de $24,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e dados de precipitação que variam entre 1500 mm ano^{-1} na cidade de Itabuna e 2000 mm ano^{-1} em Ilhéus (ROCHA – FILHO, 1976 apud KLUMPP, 2002).

Em ambos os municípios, a principal atividade agrícola é cultivo de cacau. Em Itabuna a produção estimada é de 2,510 toneladas por ano com uma área destinada para colheita de 11.428 hectares. Na cidade de Ilhéus a produção é maior, cerca de 11,485 toneladas ao ano com uma área destinada para colheita de 52.206 hectares. Além dessas atividades econômicas, ambos os municípios também têm a sua economia baseada em atividades relacionadas a pecuária e indústria (IBGE, 2010).

As águas do Rio Cachoeira, após banhar toda a parte central do município de Itabuna, percorre uma distância de 31,3 km tendo como destino final o estuário do Rio Cachoeira no

município de Ilhéus, Bahia. Esse ecossistema, juntamente com os Rios Fundão e Santana, compõe um sistema estuarino que apresenta uma área aproximada de 23 km² (NASCIMENTO, 2015) e que está localizado na área urbana do município de Ilhéus (14° 45' S a 39° 5' W e 14° 50' S a 39° 5' W) (FIGURAS 3, 4 e 5) (Tabela 2).

O estuário do Rio Cachoeira apresenta uma área aproximada de 16 km², sendo que cerca de 13 km² são de manguezal (SOUZA et al., 2009). Ao longo desse trecho estão localizados dois vilarejos um a montante da estação 2 e o outro próximo à estação 4.

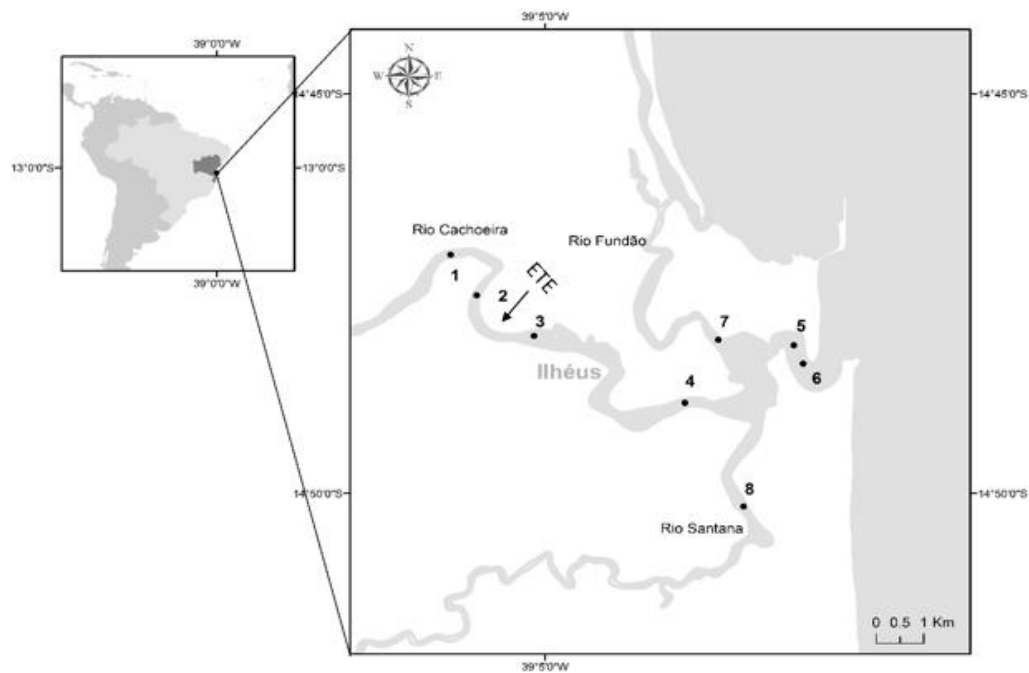


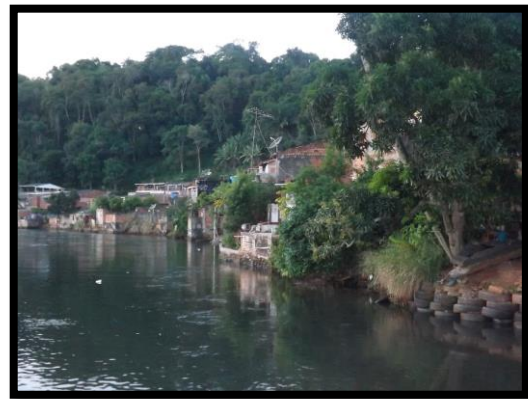
Figura 3. Estações de coleta ao longo do sistema estuarino (Rios Cachoeira, Fundão e Santana). Fonte: Fernandes, 2015.



Figura 4. Estações de coleta ao longo do sistema estuarino (Rios Cachoeira, Fundão e Santana). Fonte: Fernandes, 2015.



Estação 3 - ETE – Rio Cachoeira



Estação 7 - Rio Fundão



Estação 8 - Rio Santana



Estações 5 e 6 - Porção inferior

Figura 5. Estações de coleta ao longo do sistema estuarino.

Tabela 1. Localização das estações de coleta no sistema estuarino (Rios Cachoeira (RC), Fundão e Santana, Ilhéus, Bahia).

	Descrição	Coordenadas
Ponto 1	Estação de coleta na porção fluvial do RC	14°48'1.87"S/39° 3'4.38"O
Ponto 2	Estação de coleta na porção fluvial do RC a montante da ETE (zona de menor influência marinha)	14°49'55.90"S/39°2'51.72"O
Ponto 3	Estação de coleta na porção fluvial do RC a jusante da ETE (zona de menor influência marinha)	14°48'54.33"S/39°2'56.38"O
Ponto 4	Estação de coleta na porção média do estuário do RC (zona de mistura)	14°48'50.51"S/39°3'16.58"O
Ponto 5	Estação de coleta na porção inferior do sistema estuarino (zona de maior influência marinha)	14°48'58.75"S/39°3'42.82"O
Ponto 6	Estação de coleta na porção inferior inferior do sistema estuarino (zona de maior influência marinha)	14°48'8.73"S/39° 2'9.43"O
Ponto 7	Estação de coleta no Rio Fundão	14°48'21.14" S/39°2'4.12"O
Ponto 8	Estação de coleta no Rio Santana	14°48'34.03"S/39°4'14.22"O

O estuário do Rio Cachoeira recebe diferentes fluxos de água do seu rio formador entre os períodos secos e chuvosos. O volume de água escoado pelo Rio Cachoeira para o estuário apresenta variações no período anual. Para o período compreendido entre novembro e dezembro de 2003 e março de 2004, a descarga fluvial diária do Rio Cachoeira variou de 0 a 826 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, respectivamente (LIMA et al., 2010). No trabalho atual, a descarga fluvial diária variou 1,43 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ a 65,70 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ nos meses de maio/2014 e novembro/2013, respectivamente (Figura 5).

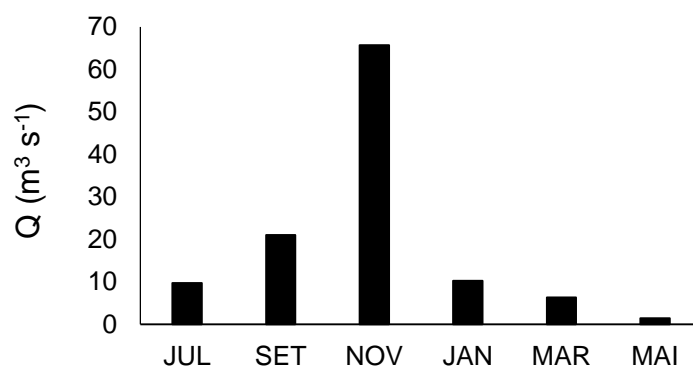


Figura 6. Descarga fluvial média ($Q \times \text{m}^3 \text{s}^{-1}$) do Rio Cachoeira 7 dias anteriores à amostragem acumulada na estação 53180000 de julho de 2013 a maio de 2014. Fonte: Agência Nacional de Águas.

A entrada da descarga fluvial da bacia hidrográfica do Rio Cachoeira no estuário influencia nas concentrações de nutrientes desse ecossistema. Esta bacia exporta para o estuário cerca de 2.2 toneladas de nitrogênio inorgânico dissolvido ao ano (LIMA et al., 2010). Dentre os fatores que contribuem para o aumento das concentrações de nitrogênio no estuário do Rio Cachoeira destaca-se o lançamento de efluentes não tratados da cidade de Itabuna. Na parte central deste município concentrações de NH_4^+ superior a 470,4 μM já foram detectadas no período seco (LUCIO; SANTOS; SILVA, 2012).

Diferentemente da cidade de Itabuna, o município de Ilhéus apresenta estação de tratamento de esgoto. A ETE passou a operar no ano de 2000 tendo como objetivo realizar o tratamento primário dos efluentes domésticos (SOUZA et al., 2009). Após a fase de tratamento os efluentes são descartados na parte superior do estuário, zona de menor influência marinha. Nesta área, em períodos de menor precipitação, já foram registrados altos valores de nutrientes, de clorofila-*a* e águas com características anóxicas em amostras de fundo (SILVA et al., 2013). Este estuário apresenta característica de ecossistema eutrofizado tomando como base concentrações de clorofila-*a* e de nutrientes, sobretudo em período de menor precipitação (SOUZA et al., 2009). As concentrações de clorofila-*a* na porção superior do estuário são características de ambiente eutrófico/hipereutrófico, diferentemente da porção inferior, com maior contato com o mar, que é mesotrófica (SILVA; SOUZA; ABREU, 2015).

5.2 Amostragem e Análises químicas

Foram realizadas seis campanhas bimestrais de coleta de água na maré seca, nível mínimo de uma maré vazante, entre os meses de julho de 2013 e maio de 2014. Os horários de maré seca para a realização das coletas foram obtidos com base na estação maregráfica da marinha do Brasil localizada no porto de Ilhéus (<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/box-previsao-mare/tabuas/>).

Em campo foram medidas as variáveis abióticas: (oxigênio dissolvido, temperatura, salinidade e pH da água) com uma sonda multiparâmetro Ysi 6020 V2. As amostras de água foram coletadas com garrafa de Van Dorn na superfície e fundo. Em seguida foram acondicionadas em frascos de polietileno lavados previamente com HCL 1:1, água destilada e rinsadas com a própria amostra. Os frascos contendo as amostras foram armazenados em uma caixa de isopor contendo gelo para serem transportados até o laboratório. As amostras foram

filtradas em filtros de microfibras de vidro de 0,7 μm para os nutrientes inorgânicos e em filtros de quartzo 1,2 μm para as análises isotópicas. Alíquotas de amostras filtradas foram congeladas para determinação de Nitrogênio Inorgânicos Dissolvidos (NID) ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$, NO_2^- e NO_3^-) através de métodos espectrofotométricos e de Nitrogênio Total Dissolvido (NDT) através da digestão por persulfato de potássio e espectrofotometria (GRASSHOFF, K; Erhardt, M; Kremling, K, 1983). O Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) foi calculado através da diferença do (NDT) e NID (GRASSHOFF, K; Erhardt, M; Kremling, 1983).

Os dados da descarga fluvial diária (m^3/s) do Rio Cachoeira acumulada entre os meses de julho/2013 a maio/2014 foram obtidos através da Agência Nacional de Águas/ANA. A estação de nº 53180000, está localizada no município de Itabuna, Estado da Bahia, no contorno da BR-101, em uma altitude de 49 m drenando uma área de 3.950 km^2 (<http://hidroweb.ana.gov.br/>).

5.3 Análises Estatísticas

Para verificar se o conjunto de dados obedece a uma distribuição normal foi aplicado o teste Kormogorov-Smirnov ($p < 0,05$). Verificando que os dados não apresentaram distribuição normal foi aplicado o teste não paramétrico Kruskal-Wallis para avaliação da variação espacial das formas dissolvidas de nitrogênio e das variáveis físico-químicas. Para determinar a variação entre as amostras de superfície e fundo foi aplicado o teste não paramétrico U - Mann Whitney ($p < 0,05$). A avaliação da existência de correlação entre os períodos seco e chuvoso com as formas nitrogenadas (NOD, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, NO_2^- e NO_3^-) foi realizada através da análise dos componentes principais (ACP).

6. RESULTADOS

O oxigênio dissolvido foi a variável físico-química que exibiu as maiores variações apresentando águas mais oxigenadas nas amostras de superfície em relação ao fundo (Tabelas 2 e 3). Apesar de não terem apresentado nenhuma diferença estatística, as amostras de água coletadas na estação 3 registraram concentrações de OD que variaram de 0,76 a 8,10 mg L⁻¹ nas amostras de fundo e superfície, respectivamente. O pH das águas estuarinas apresentou valores que oscilaram entre ácido 6,40 na estação 6 a alcalino 8,30 na amostra de superfície da estação 6. A temperatura da água do estuário variou de 24,00 °C na amostra de fundo da estação 7 a 29,00 °C na estação 8.

Tabela 2 – Valores médios, desvio padrão, mínimo e máximo entre parênteses das variáveis físico-químicas das amostras de superfície de julho/2013 a maio/2014 do sistema estuarino do Rio Cachoeira.

	T °C	pH	OD (mg L ⁻¹)
Estação 1	-	-	-
Estação 2	26,53 ± 1,51 (25,00 – 28,40)	7,43 ± 0,25 (7,02 – 7,73)	6,11 ± 0,94 (5,20 - 7,33)
Estação 3	26,54 ± 1,34 (25,00 – 28,13)	7,52 ± 0,16 (7,33 - 7,81)	6,23 ± 1,25 (5,45 - 8,10)
Estação 4	26,94 ± 0,99 (26,00 – 28,39)	7,46 ± 0,17 (7,20 - 7,67)	5,07 ± 0,81 (4,44 - 6,22)
Estação 5	26,17 ± 1,20 (25,60 – 27,64)	7,41 ± 0,20 (7,20 - 7,75)	5,64 ± 1,42 (4,43 - 7,47)
Estação 6	26,80 ± 0,67 (26,00 – 27,69)	7,60 ± 0,67 (6,40 – 8,30)	6,10 ± 0,90 (4,98 - 7,05)
Estação 7	26,70 ± 1,77 (24,20 – 28,33)	7,33 ± 0,46 (6,50 - 7,89)	5,25 ± 0,82 (4,51 - 6,09)
Estação 8	27,61 ± 1,67 (24,70 – 29,00)	7,2 ± 0,32 (6,62 - 7,53)	6,11 ± 0,97 (5,4 - 7,46)

Tabela 3 – Valores médios, desvio padrão, mínimo e máximo entre parênteses das variáveis físico-químicas das amostras de fundo de julho/2013 a maio/2014 do sistema estuarino do Rio Cachoeira.

	T °C	pH	OD (mg L ⁻¹)
Estação 1	-	-	-
Estação 2	24,59 ± 1,69 (25,00 – 28,68)	7,32 ± 0,27 (6,91 – 7,60)	4,25 ± 2,41 (1,05 - 6,67)
Estação 3	26,95 ± 1,76 (25,10 – 28,83)	7,34 ± 0,25 (6,98 – 7,70)	3,86 ± 3,30 (0,76 – 7,95)
Estação 4	26,86 ± 0,85 (26,00 – 28,08)	7,36 ± 0,12 (7,2 - 7,46)	4,17 ± 2,48 (1,00 – 7,05)
Estação 5	26,17 ± 1,23 (25,30 – 27,74)	7,69 ± 0,48 (6,90 – 8,22)	5,54 ± 1,35 (4,32 – 7,21)
Estação 6	26,82 ± 0,68 (26,30 – 27,68)	7,66 ± 0,66 (6,40 – 8,21)	6,00 ± 0,94 (4,80 – 6,92)
Estação 7	26,57 ± 1,68 (24,00 – 28,09)	7,31 ± 0,40 (6,60 - 7,75)	4,78 ± 1,25 (3,52 – 5,89)
Estação 8	27,17 ± 1,69 (24,50 – 29,00)	7,03 ± 0,18 (6,71 - 7,20)	4,84 ± 1,12 (3,96 – 6,46)

O estuário apresentou bem misturado no perfil vertical, havendo a formação de um gradiente de salinidade horizontal. Esta variável exibiu uma variação entre 0,1 nas estações 2 e 3 no mês de julho a 29,0 na estação 6 em maio que representa o período de menor descarga fluvial diária, $1,43 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, (Figura 6). Nesse mês, a entrada da intrusão salina contribuiu para a formação de leve estratificação nas estações 2 e 3 (Figura 6F). Além disso, na estação 7, com exceção do mês de março, o estuário apresentou-se completamente estratificado ao longo dos meses (Figura 7 A). A salinidade não alcançou a estação 4 nos meses de setembro e janeiro exercendo menor influência nessa área do estuário (Figura 6 B e D). Esta variável diferiu significativamente entre as estações 1, 2 e 3, porção fluvial, com as estações 5 e 6, porção inferior do sistema estuarino, área de maior influência marinha ($p < 0,05$).

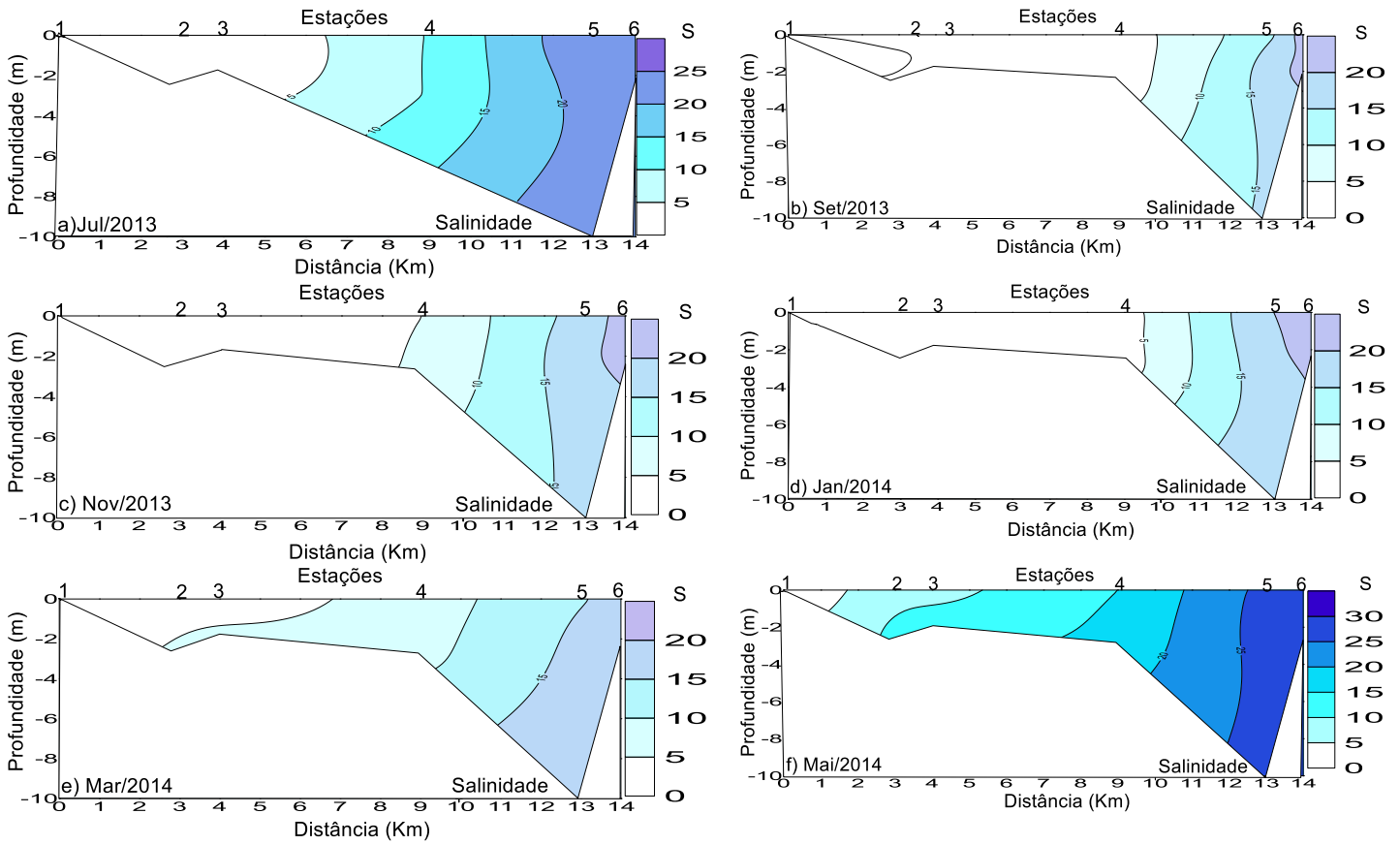


Figura 7. Perfil longitudinal da Salinidade (S) no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.

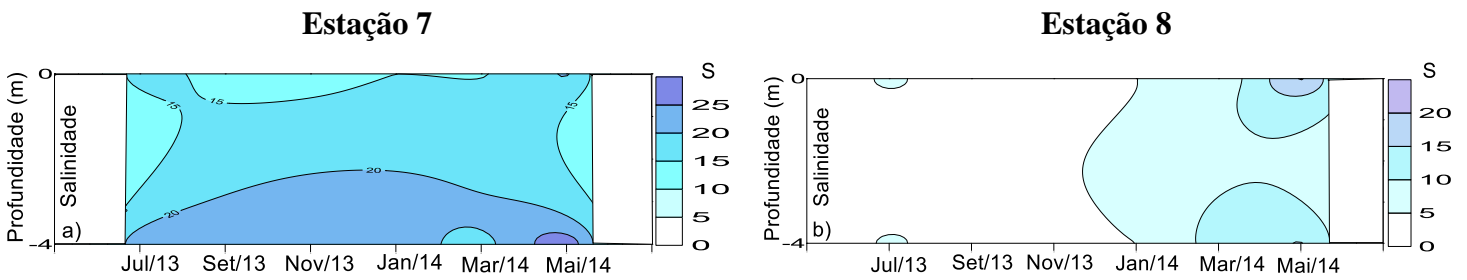


Figura 8. Valores de Salinidade (S) no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.

O Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) foi a forma nitrogenada que apresentou as maiores concentrações no sistema estuarino. No entanto, o Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID = $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, NO_2^- e NO_3^-) apresentou valores que variaram espacialmente ao longo do sistema estuarino ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Kruskal Wallis. Apesar de que não foi registrado diferenças significativas entre as amostras de superfície e fundo conforme o teste de Mann Whitney.

O NOD foi a forma nitrogenada predominante em todas as estações de amostragem. Espacialmente, o nitrogênio orgânico dissolvido apresentou concentrações superiores na porção fluvial do Rio Cachoeira, principalmente nas estações (1 e 2) (Figuras 8 A-B e 9). Apesar de não ter ocorrido diferenças significativas foram registrados valores inferiores de NOD nas amostras coletadas no estuário do Rio Fundão (estação 7) e do Rio Santana (estação 8) (Figuras 8 A-B).

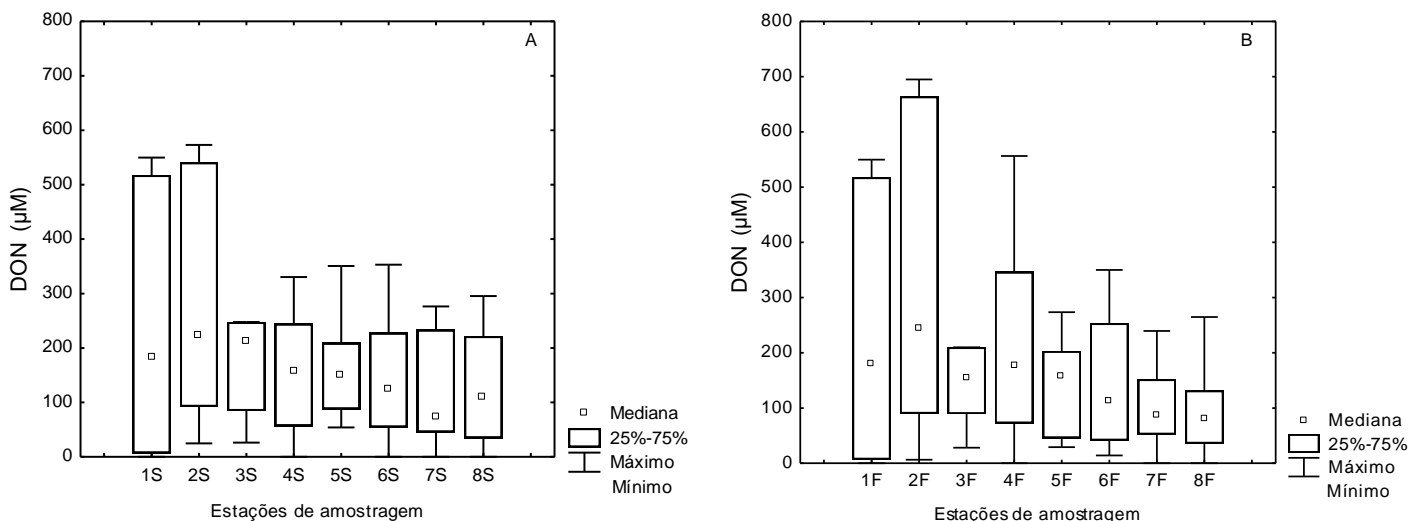


Figura 9. Distribuição espacial das concentrações de Nitrogênio Orgânico Dissolvido em amostras de superfície e fundo na maré seca no sistema estuarino (Rios Cachoeira, Fundão e Santana) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014.

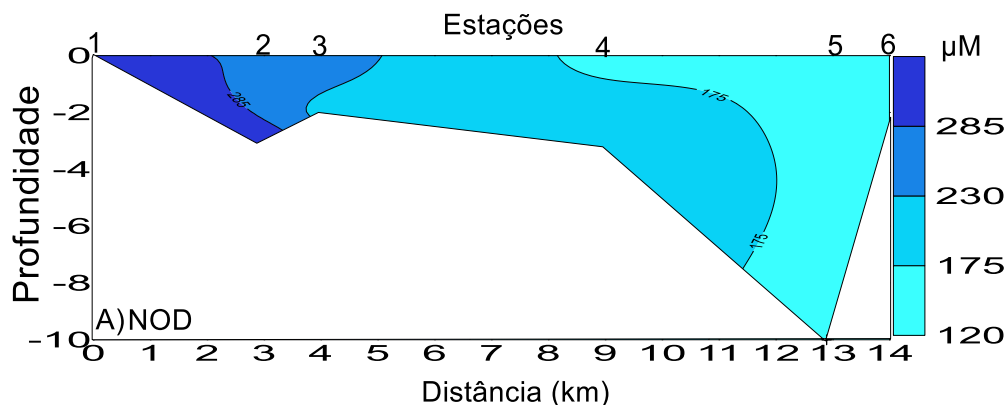


Figura 10. Distribuição espacial dos valores médios das concentrações de Nitrogênio Orgânico Dissolvido no estuário do Rio Cachoeira na maré seca durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014.

Em relação ao NID, os maiores valores ocorreram na porção fluvial do Rio Cachoeira (estações 1, 2 e 3) comparados à porção inferior do sistema estuarino (estações 5 e 6) (Figuras 10 a 15) e aos Rios Fundão e Santana (estações 7 e 8) (Figura 10, 12 e 14). O NO_3^- foi a principal forma iônica apresentando maiores concentrações na porção fluvial do Rio Cachoeira comparado a porção inferior do sistema estuarino ($p < 0,05$) (Figuras 10 e 11). As concentrações de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ também foram maiores na porção fluvial do Rio Cachoeira em relação a inferior do sistema estuarino, porém em relação as amostras de fundo ($p < 0,05$) (Figura 12 e 13). Essa forma nitrogenada diferiu estatisticamente entre as amostras de superfície coletas na zona de mistura do estuário do Rio Cachoeira (estação 4) e a porção inferior ($p < 0,05$). Em relação ao NO_2^- , as concentrações registradas na estação 4 e no Rio fundão (estação 7) foram significativamente maiores comparadas ao Rio Santana (estação 8) ($p < 0,05$) (Figura 14).

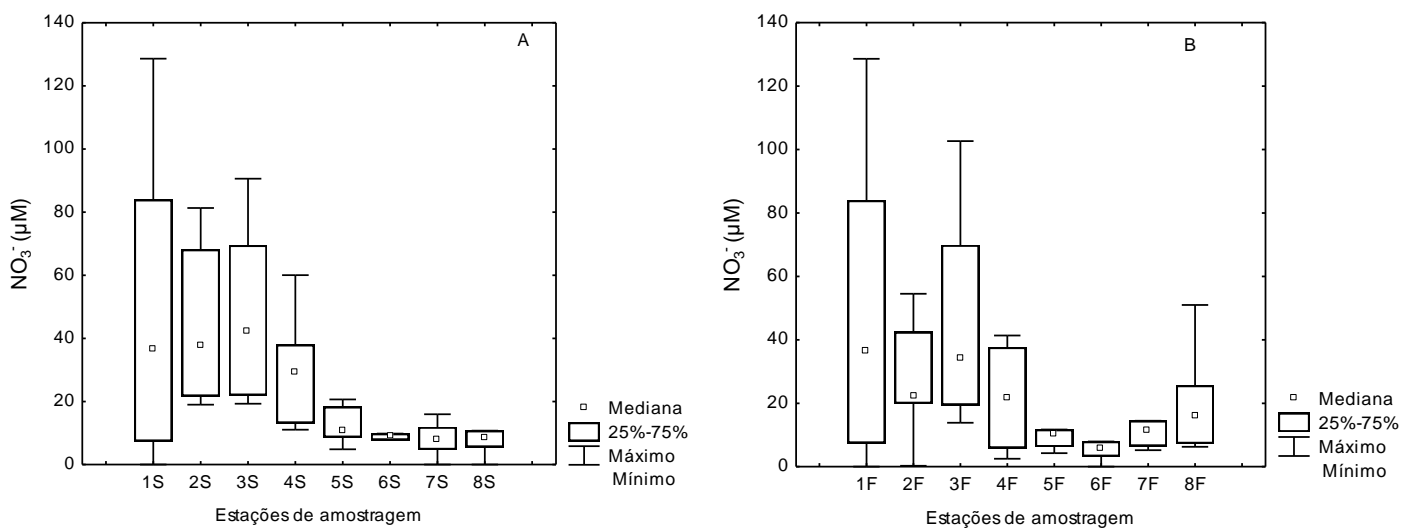


Figura 11. Distribuição espacial das concentrações de Nitrato em amostras de superfície e fundo na maré seca no sistema estuarino (Rios Cachoeira, Fundão e Santana) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014.

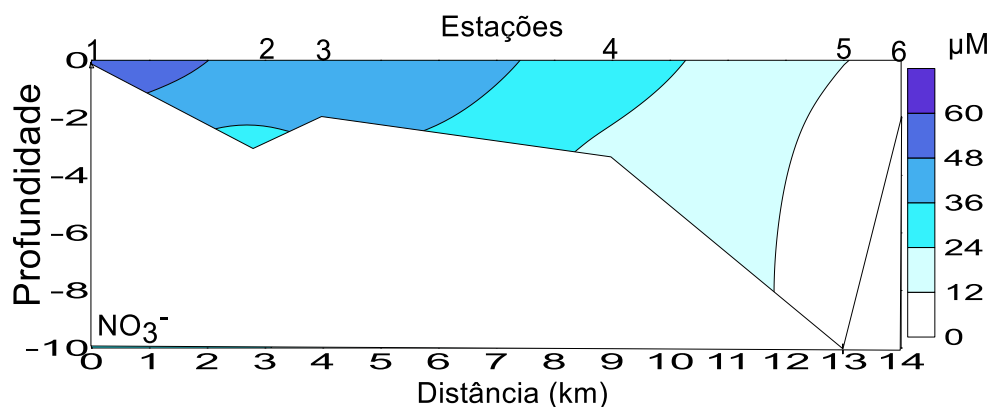


Figura 12. Distribuição espacial dos valores médios das concentrações de Nitrato no estuário do Rio Cachoeira na maré seca durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014.

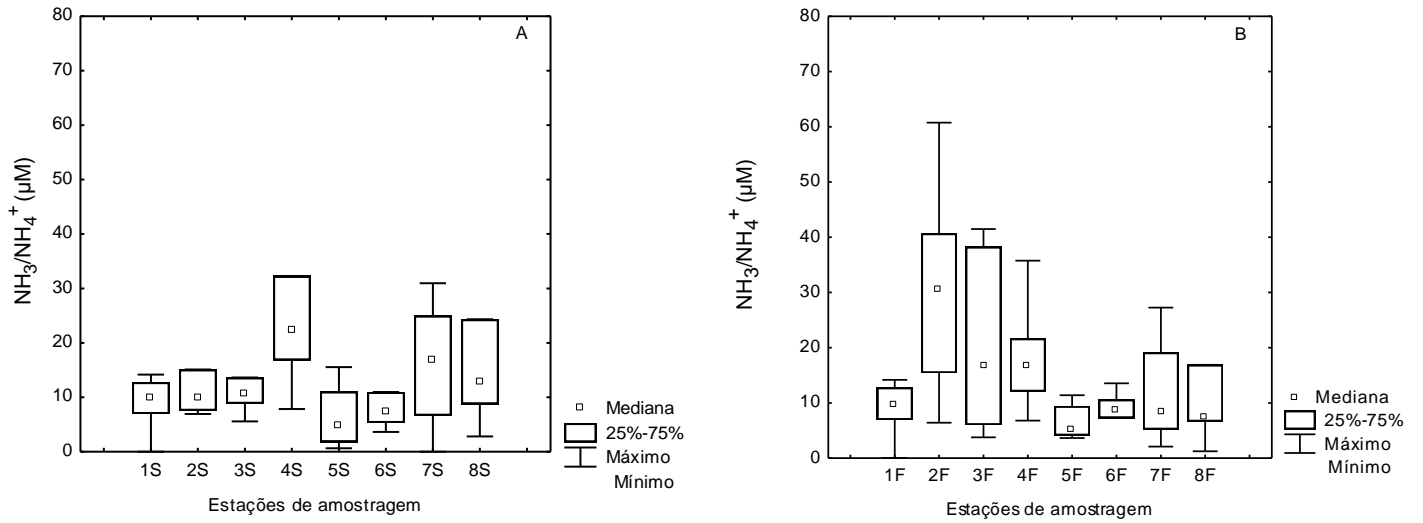


Figura 13. Distribuição espacial das concentrações de Nitrogênio Amoniacal em amostras de superfície e fundo na maré seca no sistema estuário (Rios Cachoeira, Fundão e Santana) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014.

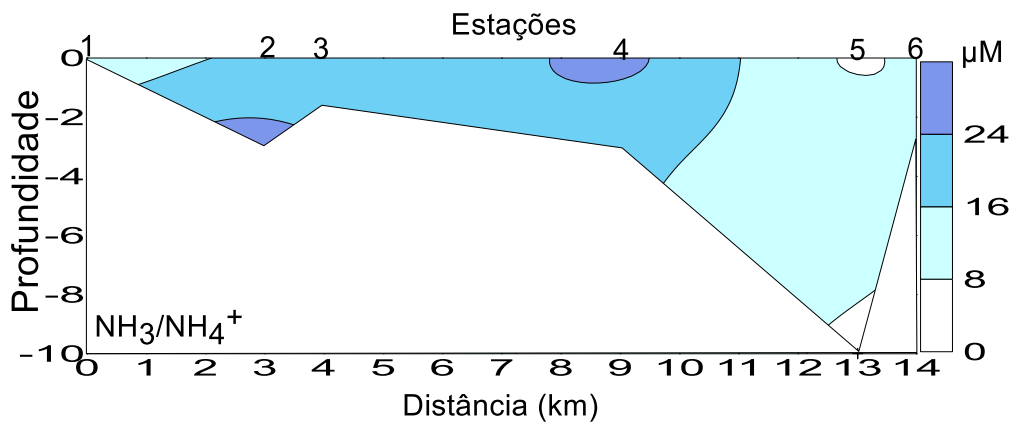


Figura 14. Distribuição espacial dos valores das concentrações de Nitrogênio Amoniacal no estuário do Rio Cachoeira na maré seca durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014.

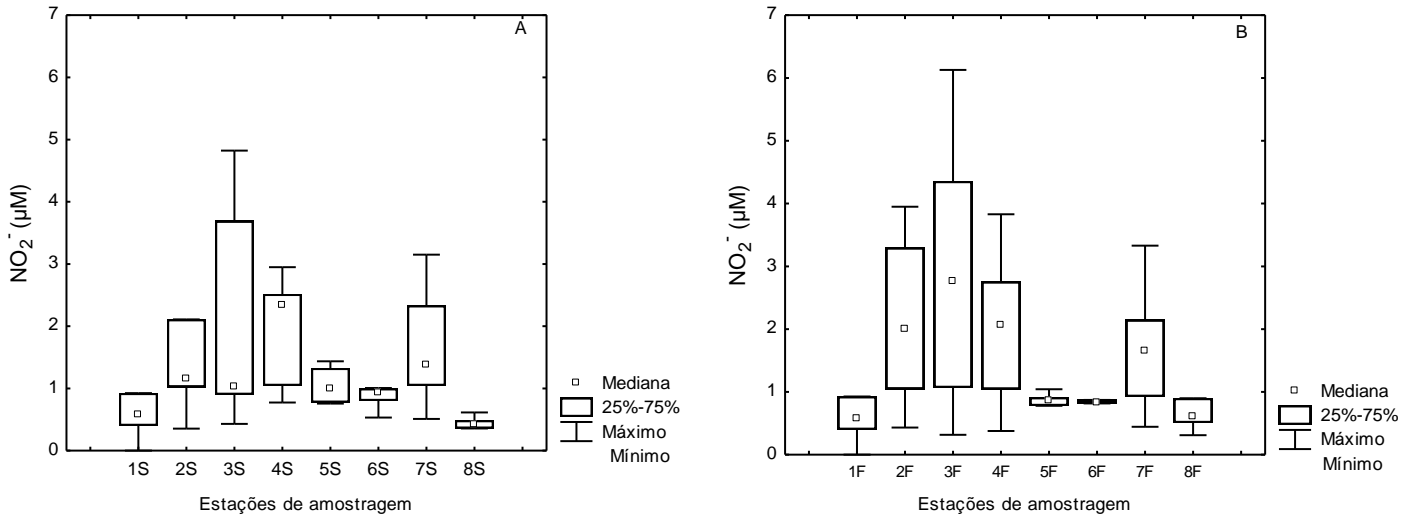


Figura 15. Distribuição espacial das concentrações de Nitrito em amostras de superfície e fundo na maré seca no sistema estuário (Rios Cachoeira, Fundão e Santana) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014.

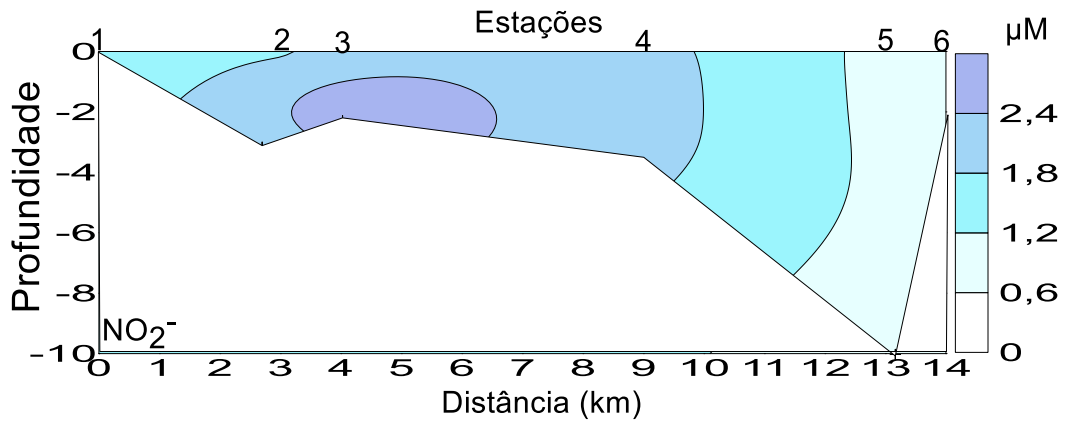


Figura 16. Distribuição espacial dos valores médios das concentrações de Nitrito no estuário do Rio Cachoeira na maré seca durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014.

Em relação à distribuição temporal, o NOD exibiu uma tendência de aumento do mês de julho a março em todas as estações no sistema estuarino (Figuras 16A-E e 17A-B). Mesmo no mês de maio, o período de menor descarga fluvial diária, $1,43 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, as concentrações dessa forma nitrogenada permaneceram elevadas em todo estuário, sobretudo nas estações 2 e 4 (Figura 16F).

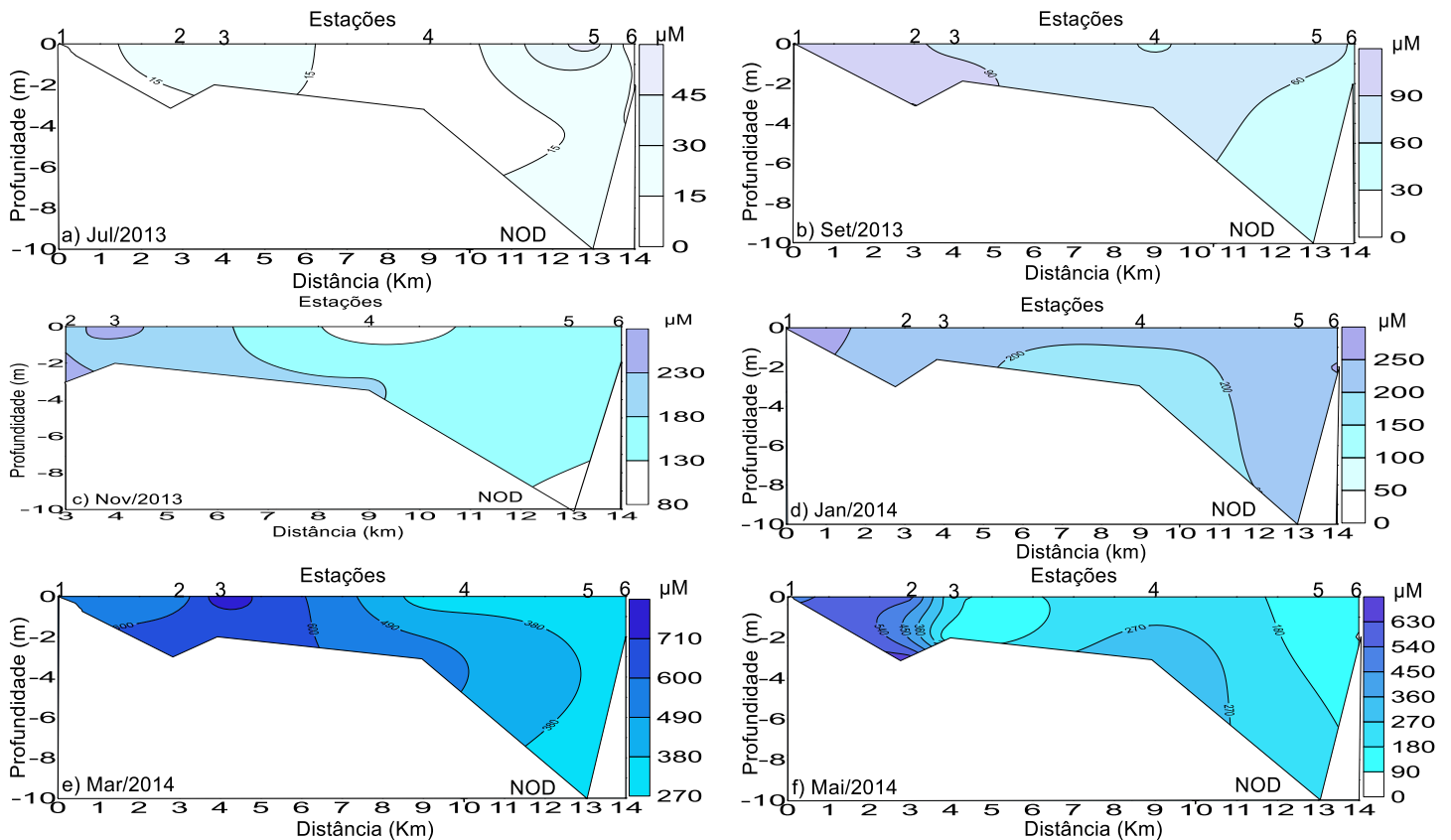


Figura 17. Perfil longitudinal do Nitrogênio Orgânico Dissolvido no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 à maio de 2014 na maré seca. Ausência da estação 1 no mês de novembro deve-se a falta de dados nesse período. Observe a diferença na escala.

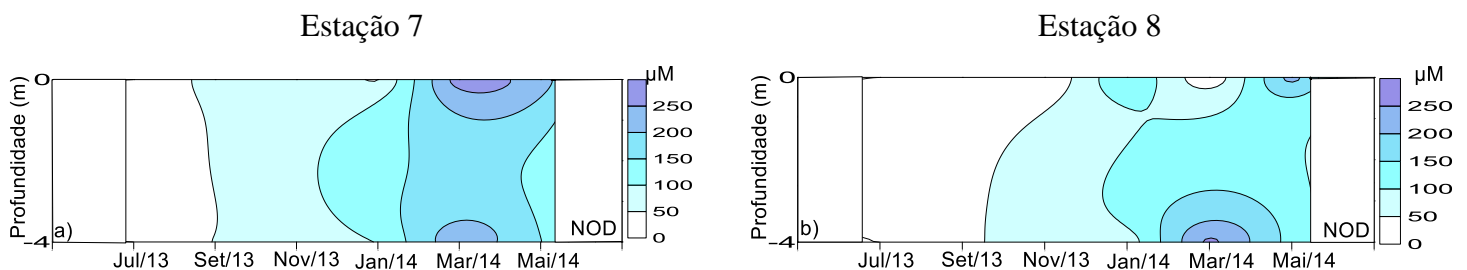


Figura 18. Valores de Nitrogênio Orgânico Dissolvido no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.

O NO_3^- foi a forma de NID predominante entre os meses de janeiro e março nas estações 1, 2 e 3 (Figuras 18D e E) e nas estações 1 e 2 no mês de maio (Figura 18F). Por outro lado, no mês de novembro, o período de maior descarga fluvial diária, $65,70 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, o $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ exibiu maiores concentrações na amostra de superfície da estação 2 (Figuras 20C). Nesse mesmo mês, a estação 4 também apresentou elevada concentração de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (Figura 20C). Em relação às concentrações de NO_2^- os maiores valores foram registrados na estação 3 nos meses de março e maio, ambos os períodos compreendem os meses de menor descarga fluvial (Figura 5).

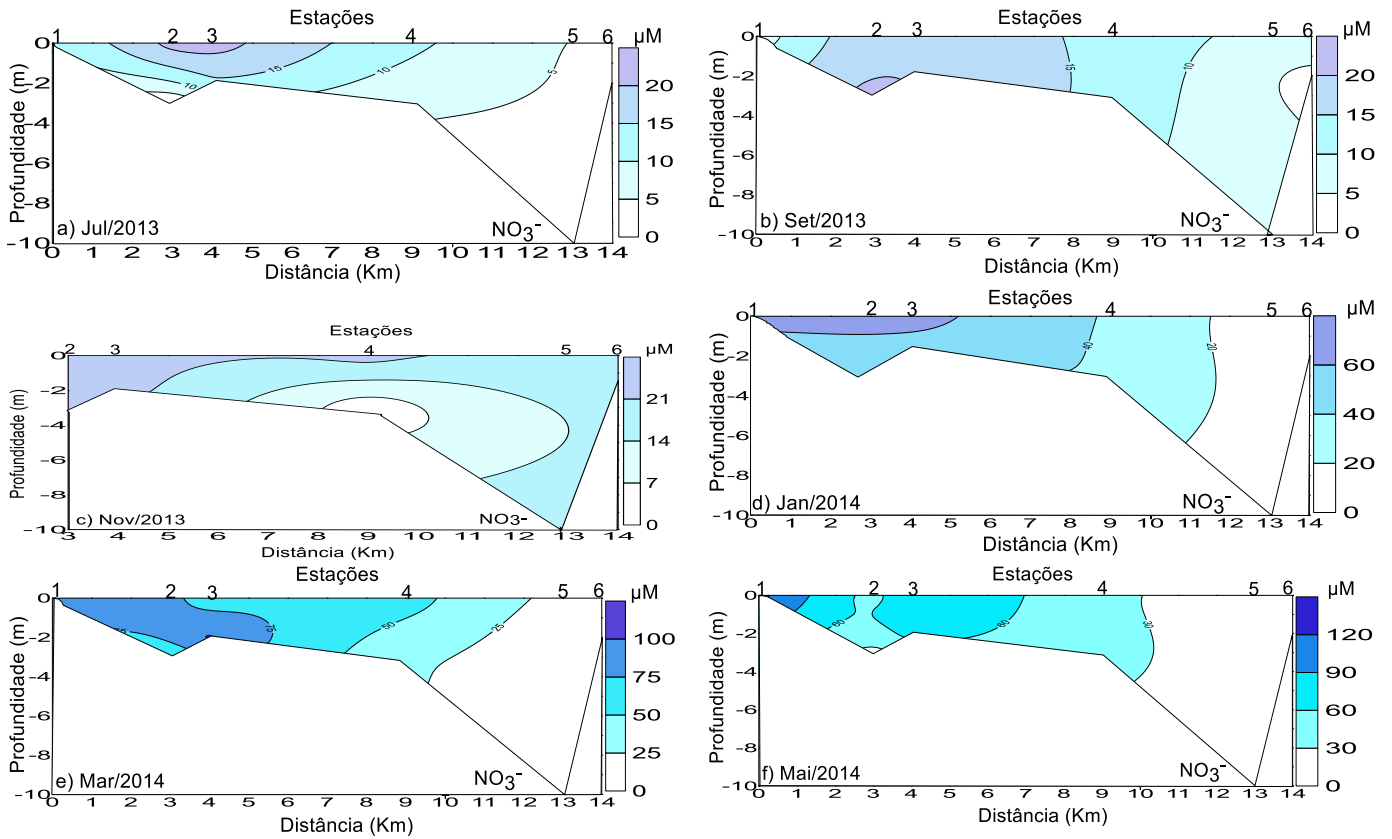


Figura 19. Perfil longitudinal do nitrato no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Ausência da estação 1 no mês de novembro deve-se à falta de dados nesse período. Observe a diferença na escala.

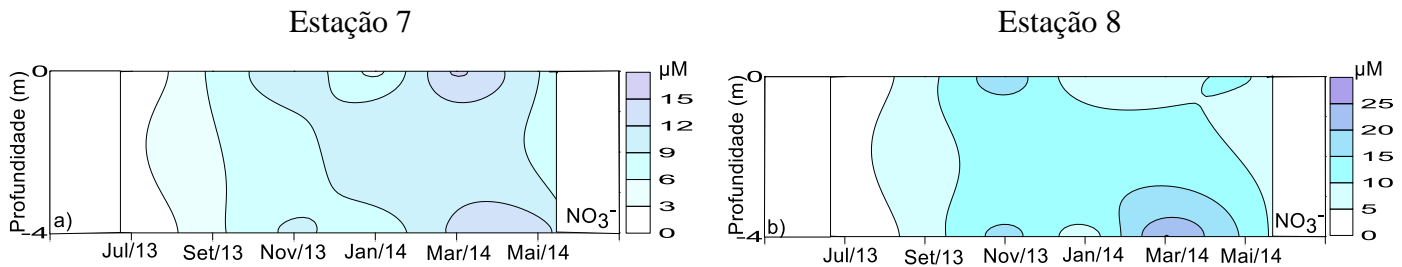


Figura 20. Valores de nitrato no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.

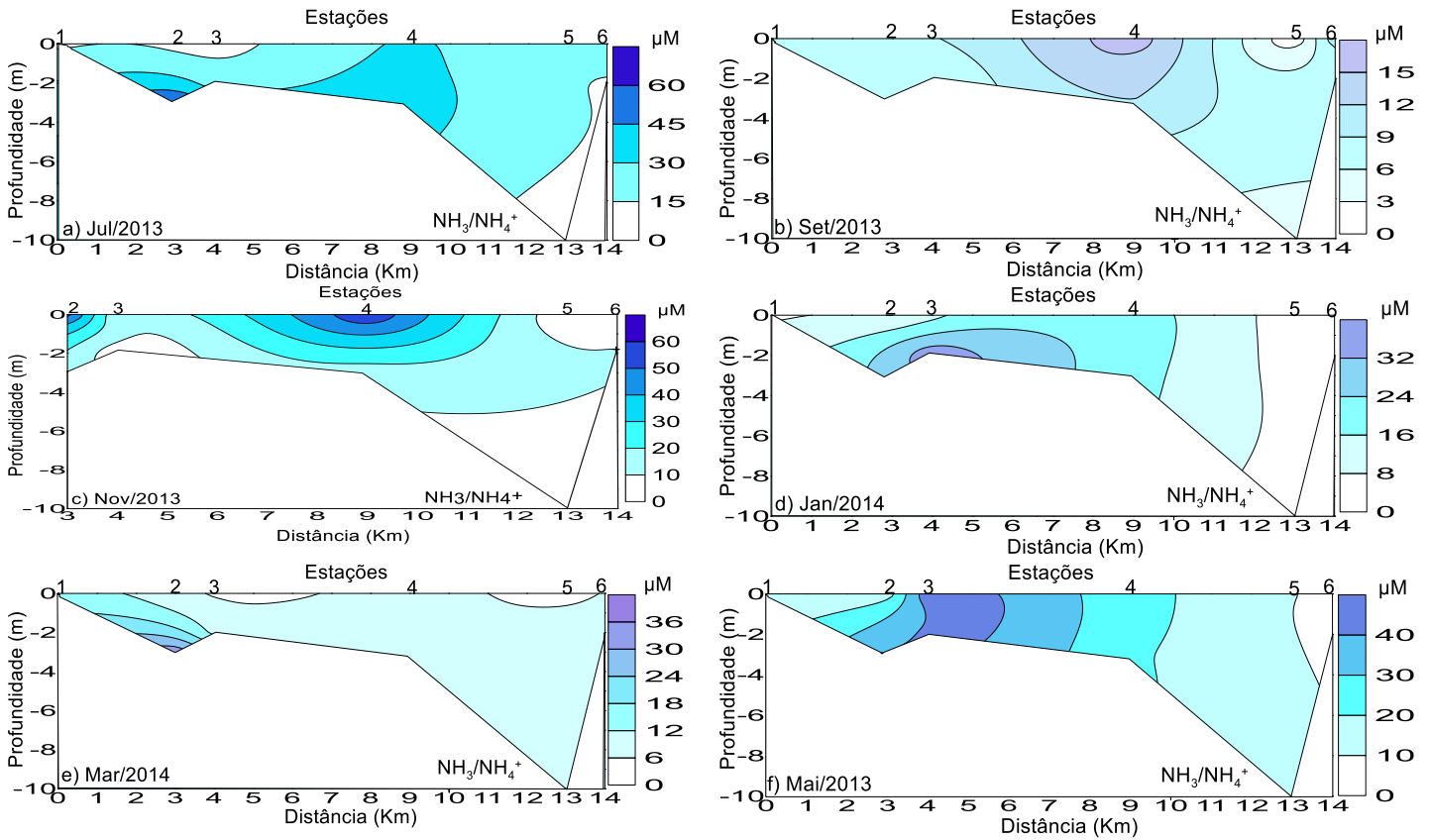


Figura 21. Perfil longitudinal do nitrogênio amoniaco no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Ausência da estação 1 no mês de novembro deve-se à falta de dados nesse período. Observe a diferença na escala.

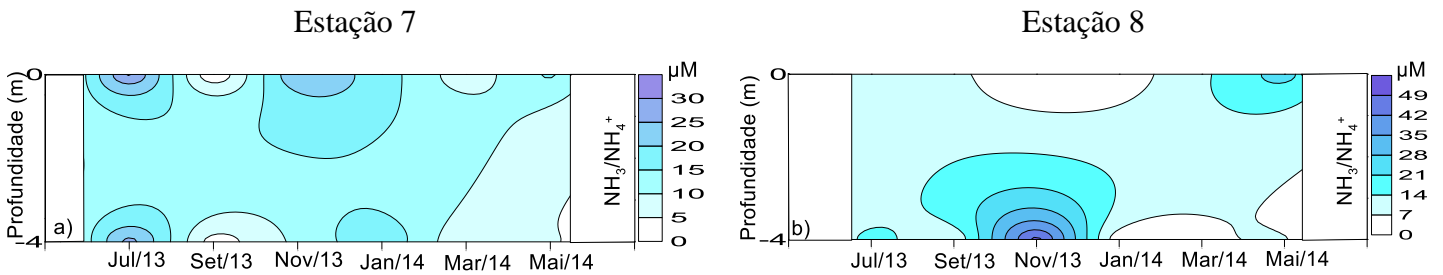


Figura 22. Valores de nitrogênio amoniaco no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.

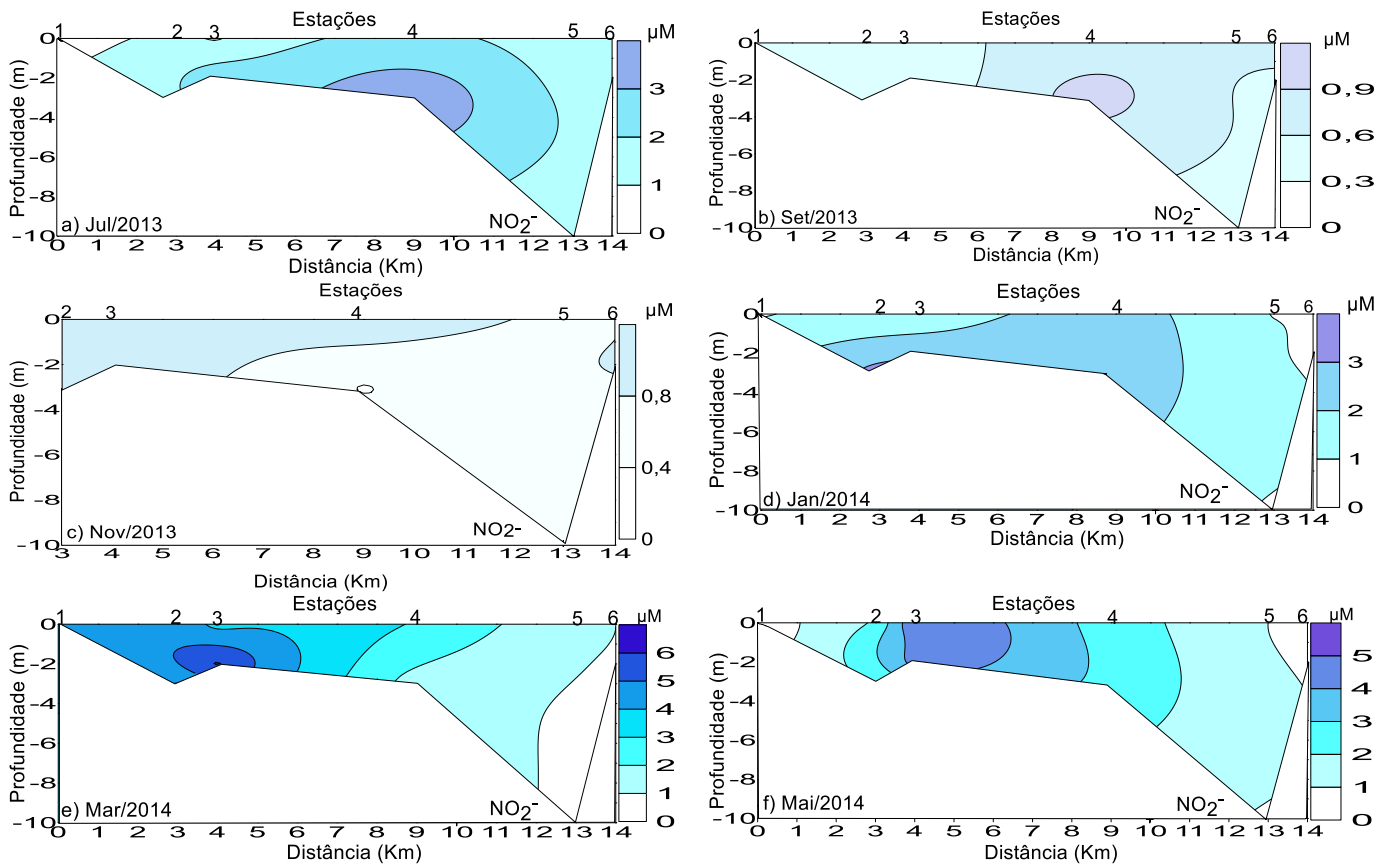


Figura 23. Perfil longitudinal do nitrito no estuário do Rio Cachoeira durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Ausência da estação 1 no mês de novembro deve-se à falta de dados nesse período. Observe a diferença na escala.

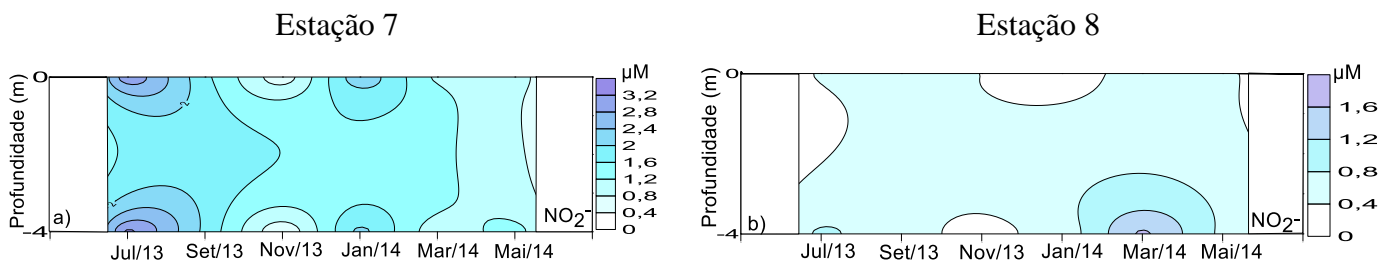


Figura 24. Valores de nitrito no estuário do Rio Fundão (7) e do Rio Santana (8) durante os meses de julho de 2013 a maio de 2014 na maré seca. Observe a diferença na escala.

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi utilizada para verificar a relação entre os períodos (chuvoso (C) e seco (S)) e as variáveis ambientais (NOD, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) coletadas na superfície (S) e no fundo (F) em 8 estações de amostragem entre os meses de julho de 2013 a maio de 2014. A explicabilidade da variância dos dois principais eixos fatoriais foi de 74,92% (eixo 1 – 55,71 % e eixo 2 – 22,21 %) (Figura 24).

A maior variância explicada na ACP no eixo fatorial 1 resulta das contribuições de todas as variáveis ambientais ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, NO_3^- , NO_2^- e NOD) na coordenada positiva. No período seco, as amostras coletadas nas regiões de superfície e fundo das estações de amostragem (1, 2, 3 e 4) apresentaram maior variabilidade dos dados. Por outro lado, as amostras coletadas nessas estações no período chuvoso, estão localizadas próximas ao ponto central da ACP e na coordenada negativa do eixo 1, apresentando menor variância dos dados. Projetam também negativamente no eixo 1, as amostras coletadas nas estações (5, 6, 7 e 8) em ambas as profundidades e períodos de coleta, com exceção das amostras coletadas na estação 7 no período chuvoso.

No eixo fatorial 2, diferentemente do eixo 1, a maior variabilidade dos dados foi registrada no período chuvoso. A variável ambiental que mais contribui para a sua explicação foi o $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. Este íon está fortemente correlacionado na coordenada positiva desse eixo com as amostras coletas nas regiões de superfície e fundo da estação 7.

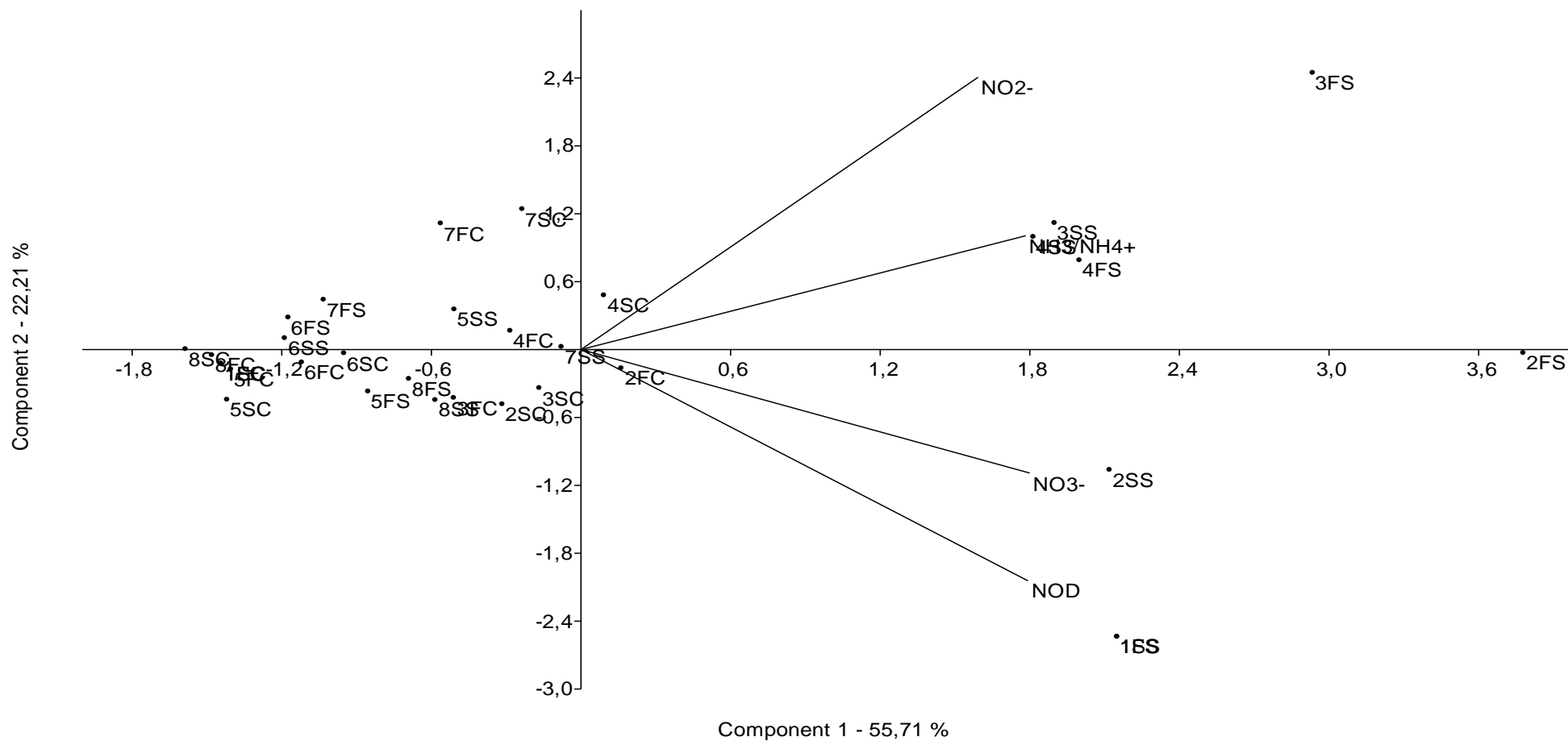


Figura 25. Análise dos componentes principais utilizando os dados das concentrações de N (NOD, NH₃/NH₄⁺, NO₂⁻ e NO₃⁻) coletados nas amostras de superfície no período seco (SS), fundo no período seco (FS) e superfície no período chuvoso (SC) e fundo no período chuvoso (FC) nas estações de amostragem localizadas no sistema estuarino, Rio Cachoeira (1 a 4), Rio Fundão (7), Rio Santana (8), porção inferior do sistema estuarino (5 e 6).

7. DISCUSSÃO

As principais forçantes externas que influenciam nas concentrações de nitrogênio em estuários são a descarga fluvial e a entrada da maré. No entanto, no sistema estuarino formado pelos Rios Cachoeira, Santana e Fundão a principal forçante que influencia nas formas de nitrogênio está associada a descarga fluvial e a fontes antropogênicas.

Entre as fontes de aporte de contribuição direta de NOD para o sistema estuarino está o fluxo de N através da descarga fluvial do Rio Cachoeira. Elevadas concentrações dessa forma nitrogenada registradas na porção fluvial, sobretudo nas estações 1 e 2, são indicativos da entrada de NOD através do Rio Cachoeira. Alguns estudos desenvolvidos em estuários tropicais também têm associado altas concentrações de nutrientes à descarga fluvial. Este aumento de nutrientes pode levar a um aumento da biomassa fitoplanctônica, redução do oxigênio dissolvido e, em um estágio mais tardio, aumentar a concentração total de sólidos em suspensão, reduzindo a penetração de luz e a produção primária (PRASAD et al., 2010; LIMA et al., 2010; SILVA; SOUZA; ABREU, 2015).

Uma análise comparativa das concentrações de NOD no estuário do Rio Cachoeira (4.600 km²) com o estuário do Rio Cururupe (88.96 km²), ambos localizados no sul do Estado da Bahia, revelam que as concentrações dessa forma nitrogenada são mais elevadas no Rio Cachoeira (Tabela 4). Esse resultado encontra-se dentro dos padrões levando-se em consideração a característica não perturbada do Rio Cururupe (ALVES; SOUZA, 2005; SILVA et al, no prelo) em relação ao Rio Cachoeira que vem sendo descrito como um sistema eutrofizado em virtude das entradas de esgoto doméstico sem tratamento prévio e consequente aumento de nutrientes e dos valores de clorofila-*a* (SILVA et al., 2013). No entanto, em relação às baías de Chesapeake (172.000 km²) e de Hilo (576.00 e 481.00 km²), localizadas nos EUA e que apresentam atividades relacionadas a práticas agrícolas, pastagens na área da bacia, além de alta densidade populacional observa-se que as concentrações de NOD também são superiores no estuário do Rio Cachoeira. Mesmo a baía de Chesapeake apresentando uma área de drenagem bem superior ao Rio Cachoeira, nota-se que tem ocorrido um decréscimo das concentrações de NOD ao longo dos anos, o que não tem sido notado para o estuário do Rio Cachoeira. Nesse estuário, estudos realizados entre 2010 e 2011 também na maré seca detectaram concentração dessa forma nitrogenada variando desde abaixo do limite de detecção a 150 µM (SILVA; SOUZA; ABREU, 2015). Esses valores são inferiores ao obtido no presente

estudo que registrou maiores concentrações de NOD na porção fluvial do Rio Cachoeira, respectivamente no período seco. Isto reforça a afirmação da maior contribuição de efluentes domésticos de fontes próximas ao rio nesse período de amostragem comparado ao transporte realizado através do Rio Cachoeira na época de maior descarga fluvial. Por outro lado, no estuário do Rio Cururupe maiores concentrações de NOD foram correlacionadas com o período de maior descarga fluvial ($r = 0,84$) apresentando pouca retenção dessa forma de N sendo uma característica de áreas pouco perturbadas (SILVA et al., no prelo).

Tabela 4. Comparação dos valores de NOD e NID (NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^-) (μM) encontradas nesse estudo em relação a outros estuários tropical, subtropical e temperado.

	Área da bacia (Km^2)	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NOD	Referências
Ecosistemas tropicais						
Cachoeira/BA/ Brasil	4.600	30,69	2,01	42,06	243,54	Trabalho atual
Cachoeira/BA/ Brasil	4.600	56,90	41,80	97,70	150,00	Silva; Souza; Abreu (2015).
Acuípe/BA/ Brasil	160	2,94	0,29	5,22	-	Alves; Souza (2005).
Cururupe/BA/ Brasil	88,96	3,42	0,30	7,70	-	Alves; Souza (2005).
Cururupe/BA/ Brasil	88,96	<l.d.	<l.d.	3,50	20,70	Silva et al. (No prelo)
Itajaí–Açú/SC/ Brasil	15.500	23,00	1,70	30,00	-	Pereira-Filho et al., (2010)
Quatipuru/ PA/Brasil	421. 92	2,25	0,3	1,25	-	Pamplona; Paes; Nepomuceno (2013)
Baía Hilo, Havaii, USA	1.057	0,20	-	14,80	11,60	Wigener; Mead; Molloy 2013.
Ecosistemas temperados						
Rio Ebro/Espanha	88.835	8,60	2,98	188,90	-	Falco et al. (2010)
Baía Chesapeake/ USA	172.000	-	-	-	*28 – 20	Prasad et al. (2010)

<l.d. – abaixo do limite de detecção, * redução de 28 para 20 (μM)

O carreamento de NOD da porção fluvial (estações 1 a 3) e da zona de mistura (estação 4), localizadas no estuário do Rio Cachoeira, contribui para o enriquecimento dessa forma nitrogenada na região inferior do sistema estuarino (estações 5 e 6) comparado aos estuários dos Rios Fundão e Santana (estações 7 e 8). Além disso, o aumento das concentrações de NOD na região costeira pode ter a sua origem através dos efluentes urbanos que estão presentes nessa região. A entrada contínua dessas fontes pontuais de nitrogênio orgânico dissolvido pode

representar a principal via de NOD para o estuário inferior em períodos de baixa descarga fluvial do Rio Cachoeira.

Em relação ao NID, o NO_3^- foi a forma iônica que registrou as maiores concentrações no estuário do Rio Cachoeira. Esse íon também predominou nos estuários do Rio Itajaí-Açu, Santa Catarina, Brasil e no estuário do Rio Ebro, Espanha, caracterizados por clima subtropical e temperado. A predominância desse íon e das demais formas de NID nesses ecossistemas em relação aos estuários da baía do Hillo, Havaii, USA, e dos rios Acuípe e Cururupe, Sul da Bahia, Brasil (Tabela 4), estão relacionadas às mudanças de uso e ocupação do solo no entorno das bacias hidrográficas. O NO_3^- juntamente com as outras formas de NID pode ser carregado para os estuários através dos rios em decorrência de ações antropogênicas relacionadas a perda da vegetação, urbanização e lançamento de efluentes (JENNERJAHN; MITCHELL, 2013). Essas atividades, juntamente com o cultivo de cacau, pastagens e principalmente devido à entrada de efluentes domésticos e industriais não tratados do município de Itabuna, contribuem para a lixiviação e transporte fluvial de NID ao longo do Rio Cachoeira (LUCIO; SANTOS; SILVA, 2012). Diferentemente desse ecossistema aquático, as maiores concentrações de NO_3^- no estuário do Rio Ebro, cerca 96% do total de NID está fortemente associado às práticas agrícolas que demandam grande quantidade de fertilizantes, bem como à pecuária (FALCO et al., 2010).

O aumento nas concentrações de NO_3^- na porção fluvial próximo à desembocadura do Rio Cachoeira no estuário, em paralelo à redução dos valores de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e NO_2^- , pode estar associado a processos de mineralização e nitrificação na maioria dos meses. Nessa região, pode ocorrer maior fluxo de oxigênio da atmosfera para a superfície da água em decorrência do aumento da turbulência da água, e conseqüentemente, aumento das taxas dos processos nitrificantes (GOOLSBY, et al., 1999). A nitrificação ocorre através da ação das bactérias que oxidam a amônia a nitrito e das bactérias que oxidam nitrito a nitrato (AELION; WARTTINGER, 2009; BERNHARD; BOLLMANN, 2010). Alguns estudos em estuários tropicais também têm atribuído o acúmulo de nitrato na água de superfície à entrada de água doce e aos processos de nitrificação (PAMPLONA; PAES; NEPOMUCENO, 2013; LIMA et al., 2010; SILVA et al., 2001).

Porém, em alguns períodos as taxas dos processos nitrificantes pode não aumentar na mesma proporção dos fluxos de NID e descarga fluvial. O aumento das concentrações de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ na amostra de superfície da estação 2, no período de maior descarga fluvial demonstra que essa forma de N carregada nesse período não foi completamente diluída pela água doce e nem oxidada, sendo transportadas para a porção estuarina. Este padrão difere dos demais

meses em que a oxidação do $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pode ter contribuído para sua conversão a NO_3^- sendo transportado ao estuário através da descarga fluvial. Difere também de estudos anteriores desenvolvidos nessa mesma área onde foi observado que o NO_3^- foi o principal íon nitrogenado transportado através da descarga fluvial para o estuário (LIMA et al., 2010). A presença dessa forma iônica na água é um indicativo da entrada não recente para o sistema, estando associado à drenagem continental (PEREIRA-FILHO et al., 2010), diferente da entrada de amônio no ecossistema que está associado a entradas momentâneas, ou seja, por fontes de aportes próximas.

Além da entrada direta de NO_3^- através da descarga fluvial, esse íon também adentra o estuário através dos efluentes liberados da ETE contribuindo para o seu aumento na estação 3, localizada a jusante dessa fonte de aporte, sobretudo no período de seca comparado à porção inferior (estações 5 e 6) e aos Rios Fundão e Santana (estações 7 e 8). Silva et al. (2013) relata que a ETE representa uma importante fonte de aporte de N para essa porção do estuário principalmente em períodos de menor descarga fluvial. Porém, em outros estudos realizados por Silva; Souza; Abreu (2015) no limite inferior da maré foram registradas baixas concentrações de N nessa região do estuário no período de menor descarga fluvial, uma consequência de elevadas taxas de remoção biogeoquímica. No estudo atual, nessas mesmas condições de maré e de descarga fluvial, essa porção do estuário apresentou maiores concentrações de NO_3^- que foram superiores a porção inferior do sistema estuarino. Sendo assim, fica claro que o estuário não tem apresentado um claro padrão temporal na ciclagem biogeoquímica de N, sobretudo na porção superior, ou seja, na região de predomínio de água fluvial.

O NO_3^- presente em quantidades superiores na camada superficial da estação 2 pode ter como destino a região de fundo correspondente através da mistura entre as massas de água. No entanto, menores valores desse íon em relação a $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ nas amostras de fundo dessa estação podem estar associados as menores concentrações de oxigênio dissolvido e os elevados valores de NOD. Altas concentrações de NOD contribuem para o aumento da concentração inicial de amônia livre no sistema. Paralelamente, este gás aumenta o tempo de retenção de amônio e de nitrito no ecossistema através do efeito inibitório que provoca na ação das bactérias nitrificantes (XIA et al., 2013). Portanto, nessas condições, a nitrificação é incompleta, podendo ocorrer principalmente em áreas sujeitas a entrada de efluentes sendo um indicativo para as maiores concentrações de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ em relação a porção inferior do sistema estuarino.

A entrada dos efluentes da ETE e de vilarejos localizados próximos a estação 4, zona de mistura do estuário do Rio Cachoeira, juntamente com os efluentes domésticos sem tratamento prévio que adentram a estação 7, Rio fundão, contendo $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ contribuem para maiores concentrações de NO_2^- comparado a porção inferior do sistema estuarino. Em estuários sujeitos a grandes descargas de esgotos tratados ou não tratados maiores concentrações de nitrito são esperadas (HEAD, 1985). O aumento na entrada de efluentes reduz a concentração de oxigênio dissolvido na água suprimindo a ação das bactérias *Nitrobacter* responsáveis pela conversão de nitrito a nitrato (PHILIPS, 2002) favorecendo o acúmulo de NO_2^- no ambiente. Altas concentrações de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e de NO_2^- no período seco na estação 3, localizada a jusante da ETE evidenciam que melhoras no tratamento dos efluentes e/ou redução das cargas de nitrogênio para o estuário não têm ocorrido.

Os estuários urbanizados que apresentam estações de tratamento de esgoto instalado na área estuarina têm evidenciado aumento das concentrações de nitrogênio amoniacal (SMITH et al., 2012; WEN; JIANN; LIU, 2008). Este é o caso do estuário do Rio Danshuei, na China, que apresenta elevadas concentrações de amônio no período seco, diferentemente do chuvoso, em que a entrada de água doce contribui para a sua diluição (WEN; JIANN; LIU, 2008). Por outro lado, investimento em tecnologia em uma estação de tratamento de esgoto reduziu as cargas crônicas de NID em um estuário subtropical (SAECK et al., 2013). A falta de um tratamento mais eficaz dos efluentes que são liberados pela ETE e por vilarejos próximos a estação 4 no estuário do Rio Cachoeira estão associados aos elevados valores de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ registrados no período seco em relação a porção inferior do sistema estuarino.

As cargas de NID presentes na porção superior do estuário do Rio Cachoeira reduziram suas concentrações no gradiente de salinidade em direção às estações localizadas na região costeira. A mistura com águas salinas pobres em nutrientes juntamente com o afastamento das zonas de aporte contribuem para menores valores dessas formas de N nessa região. Além disso, nesse estuário e em outras regiões essa redução tem sido atribuída à produção primária (CANTON et al., 2012, SILVA; SOUZA; ABREU, 2015). No entanto, em campanhas realizadas em outros períodos no estuário do Rio Cachoeira também foi detectado aumento das concentrações de clorofila-*a*, porém sem redução das concentrações de NID e NOD (SILVA, M. A. M DADOS NÃO PUBLICADOS).

No entanto, aumento das concentrações de NID e também de NOD pode ocorrer ao longo do gradiente de salinidade em direção à porção inferior do estuário. No estuário do Rio Cachoeira esse fenômeno ocorre na estação 4. As maiores concentrações de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ nessa

região, principalmente no período chuvoso, pode ter influência de vilarejos através do carreamento de efluentes através da água da chuva. As influências antropogênicas na ciclagem de N no ambiente estuarino podem ocorrer devido às entradas pontuais de amônio, nitrito e nitrato através de fossas sépticas (PAMPLONA; PAES; NEPOMUCENO, 2013). Em relação ao NOD, o aumento registrado no período seco na estação 4 também pode estar associado aos fluxos oriundos do bairro Teotônio Vilela, contribuindo para o aumento das concentrações dessa forma nitrogenada nas estações 5 e 6.

8. CONCLUSÃO

Entre os ecossistemas aquáticos que compõem o sistema estuarino estudado, o Rio Cachoeira é o que apresenta maiores influências antropogênicas na ciclagem de nitrogênio tanto em relação as formas orgânicas quanto inorgânicas. O NID foi a forma nitrogenada que exibiu as maiores variações ao longo do sistema estuarino.

A distribuição espacial das formas de NID (NO_3^- , $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e NO_2^-) revelou que as maiores concentrações foram registradas nas estações localizadas na porção fluvial do Rio Cachoeira e na zona de mistura estuarina. Essas estações apresentam no seu entorno a ETE que libera efluentes tratados e vilarejos que liberam efluentes sem tratamento para o estuário do Rio Cachoeira.

As maiores concentrações de NID registradas no período seco revelaram que essas fontes de aportes exerceram maior influência na entrada de N comparada a descarga fluvial. Por outro lado, outros estudos realizados no estuário do Rio Cachoeira relataram a descarga fluvial como sendo a principal fonte de aporte de NID para o estuário. Além disso, atribuiu aos processos de remoção biogeoquímica a redução das concentrações de N no período seco.

Portanto, nota-se que o estuário não tem apresentado um claro padrão temporal na ciclagem biogeoquímica de N, sobretudo na porção superior, ou seja, na região de predomínio de água fluvial.

8. REFERÊNCIAS

AELION, C. M.; WARTTINGER, U. Low sulfide concentrations affect nitrate transformations in freshwater and saline coastal retention pond sediments. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 41, p. 735–741, 2009.

ALVES, C. P.; SOUZA, M. F. L. Hydrochemistry of two small estuaries: Cururupe and Acuípe Rivers (Ilhéus, BA, Brazil). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 17, n. p. 409-418, 2005.

BAHIA. 2001. **Programa de Recuperação das Bacias dos Rios Cachoeira e Almada**. Diagnóstico Regional. Caracterização Hidrológica. Ilhéus, SRH/UDESC, v. 1, Tomo IV.

BERNHARD, A. E.; BOLLMANN, A. Estuarine nitrifiers: New players, patterns and processes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 88, p. 1-11, 2010.

BILLEN, G.; GARNIER, J.; LASSALETTA, L. The nitrogen cascade from agricultural soils to the sea: modelling nitrogen transfers at regional watershed and global scales. **Philosophical Transactions of The Royal Society**, v. 368, n. 0123, p. 1-11, 2013.

CANTON, M. et al. ANSCHUTZ, P.; POIRIER, D.; CHASSAGNE, R.; DEBORDE, J.; SAVOYE, N. The buffering capacity of a small estuary on nutrient fluxes originating from its catchment (Leyre estuary, SW France). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 99 171 – 181, 2012.

EDDY, F. B. **Ammonia in estuaries and effects on fish**. Environmental and Applied Biology, Faculty of Life Sciences, University of Dundee, Dundee DD1 4HN, U.K, 2005.

ELLIOT, M. MCLUSKY. The need for definitions in understanding estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, p. 815-827, 2002.

ESTEVEZ, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 3ª edição. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 790 p.

FALCO, S.; NIENCHESKI, L. F.; RODILIA, M.; ROMERO, I.; RÍO, J. G. L. D.; SIERRA, J. P.; MOSSO, C. Nutrient flux and budget in the Ebro estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, p. 92 – 102, 2010.

FILHO, F. J. P.; MARINS, R. V.; LACERDA, L.D. Natural and anthropogenic emissions of N and P to the Parnaíba River Delta in NE Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, p.1–11, 2015.

FOWLER, D. COYLER, M.; SUTTON, M. A.; CAPE, N.; REIS, S.; SHEPPARD, L. J.; JENKINS, A.; GRIZZETTI, B.; GALLOWAY, J. N.; VITOUSEK, P.; LEACH, A.; BOWMAN, A. F.; BUTTERBACH-BAHL, K.; DENTENER, F.; STEVENSON, D.; AMAN, M.; VOSS, M. The Global Nitrogen Cycle in The Twentyfirst Century. **Philosophical Transactions of The Royal Society**, v. 368, n. 0164, p. 1 – 13, 2013.

GALLOWAY, J. N.; LEACH, A. M.; BLEEKER, A.; ERISMAN, J. W. A chronology of human understanding of the nitrogen cycle. **Philosophical Transactions of The Royal Society**, v. 368, n. 0123, p. 1-11, 2013.

GOOLSBY, D.A.; BATTAGLIN, W. A.; LAWRENCE, G.B.; ARTZ, R.S. AULENBACH, B.T.; HOOPER, R.P.; KEENER, D.R. K.; STENSLAND, G.J. 1999. N. 17. 130 f. **Flux and sources of nutrients in the Mississippi–Alchafalaya River Basin: topic 3 report for the integrated assessment on hypoxia in the Gulf of Mexico**. NOAA Coastal Ocean Program Decision Analysis Series. NOAA Coastal Ocean Program, Silver Spring, MD.

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

HEAD, P. C. **Practical estuarine chemistry: A handbook**. Cambridge University Press, New York, 1985. 337p.

HOLLAND, E.; DENTENER, F. J.; BRASWELL, B. H.; SULZMAN, J. M. Contemporary and pré-industrial global reactive nitrogen budgets. **Biogeochemistry**, v. 4, p. 7–43, 1999.

HOWARTH, R. W. A review of sources and trends globally and regionally. **Coastal nitrogen pollution**, v. 8, p. 14 – 20, 2008.

HOWARTH, R. SWAMEY, D.; BILLE, G.; GARNIER, J.; HONG, B.; HUMBORG, C.; JOHNES, P.; MORTH, C-H.; MARINO, R. Nitrogen fluxes from the landscape are controlled by net anthropogenic nitrogen inputs and by climate. **Frontiers Ecology Environment**, v. 10, n. 1, p. 37 – 43, 2012.

JENNERJAHN, T. C; MITCHELL, S. T. Pressures, stresses, shocks and trends in estuarine ecosystems – Na introduction and synthesis. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 1 – 8, 2013.

JICKELL, T. D. et al. Nutrient transport through estuaries: The importance of the estuarine Geography. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 150, p. 215 - 229, 2014.

KLUMPP, A.; BAUER, B. K.; GERSTEIN, C. F.; MENEZES, M. Variation of nutrient and metal concentration in aquatic macrophytes along the Rio Cachoeira in Bahia (Brazil). **Environment International**, v. p. 165-171, 2002.

LIMA, M. C. SOUZA, M. F. L.; EÇA, G. F.; SILVA, M. A. M. Export and retention of dissolved inorganic nutrients in the Cachoeira River, Ilhéus, Bahia, Brasil. **Journal Limnology**, v. 69, n. 01, p. 138 – 145, 2010.

LUCIO, M. Z. T. P. Q. L.; SANTOS, S. S.; SILVA, D. M. L. Hydrochemistry of Cachoeira River (Bahia State, Brazil). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 24, n. 2, p. 2012, 181-192, 2012.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de oceanografia física de estuários**. São Paulo: Edusp, 2002, 414p.

MITCHELL, S. B. Turbidity maxima in four macrotidal estuaries. **Ocean & Coastal Management**, v. 79, p. 62 – 69, 2013.

NASCIMENTO, L. D. **Avaliação espacial e temporal das concentrações de metais potencialmente disponíveis nos sedimentos de fundo do sistema estuarino do Rio Cachoeira, Ilhéus-BA**. 71 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2015.

PAMPLONA, F. C.; PAES, E. T.; NEPOMUCENO, A. Nutrient fluctuations in the Quatipuru river: A macrotidal estuarine mangrove system in the Brazilian Amazonian basin. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 133, p. 273 – 284, 2013.

PEREIRA-FILHO, J.; RORIG, L. R. R. J. Spatial changes in the water quality of Itajaí-Açú Fluvial-Estuarine System, Santa Catarina, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 84, n. 4, p. 963-982, 2010.

PHILIPS, S.; LAAMBROEK, H. J.; VESTRAETE, W. Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic Environments. **Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology**, v. 1, p. 115–141, 2002.

PRASAD, M. B. K., SAPIANO, M. R. P.; ANDERSON, C. R.; LONG, R.; MURTUGUDDE, R. Long-Term Variability of Nutrients and Chlorophyll in the Chesapeake Bay: A Retrospective Analysis, 1985–2008. **Estuaries and Coasts**, v. 33, p. 1128–1143, 2010.

SAECK, E. A.; O'BRIEN, K. R.; WEBER, T. R.; BUFORD, M. Q. Changes to chronic nitrogen loading from sewage discharges modify standing stocks of coastal phytoplankton. **Marine Pollution Bulletin**, v. 71, p. 159-167, 2013.

SCHARLER, U.; BAIRD, D. The effects of a single freshwater release into the Kromme Estuary. 1: General description of the study area and physico-chemical responses. **Water SA**, v. 26, p. 291 – 300, 2000.

SILVA, M. A. L.; CALASANS, C. F.; OVALLE, A. R. C.; RESENDE, C. E. Dissolved Nitrogen and Phosphorus Dynamics in the Lower Portion of the Paraíba do Sul River, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 44, n. 4, p. 365 - 371, 2001.

SILVA, M. A. M.; EÇA, G. F.; SANTOS, D. F.; GUIMARÃES, A. G.; LIMA, M. C.; SOUZA, M. F. L. Dissolved inorganic nutrients and chlorophyll a in an estuary receiving sewage treatment plant effluents: Cachoeira River estuary (NE Brazil). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 5387–5399, 2013.

SILVA, M. A. M.; SOUZA, M. F. L.; ABREU, P. C. Spatial and temporal variations of dissolved inorganic nutrients, and chlorophyll-a in a tropical estuary in northeastern Brazil: dynamics of nutrient removal. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 63, n. 1, p. 1-15, 2015.

SILVA, D.M.L.; SOUZA, M.F.L.; MORAES, M.E.B.; SILVA, F.S.; STRENZEL, G.M. Land use effects on nutrient concentration in a small watershed in northeast Brazil. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, *no prelo*.

SMITH, J. BURFORD, M. A.; REVILL, A. T.; HAESE, R. R.; FORTUNE, J. Effect of nutrient loading on biogeochemical processes in tropical tidal creeks. **Biogeochemistry**, v. 108, p. 359-380, 2012.

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**, v. 31, n. 1, p. 107-121, 2009.

STATHAM, P. J. Nutrients in estuaries — an overview and the potential impacts of climate change. **Science of the Total Environment**, v. 434, p. 213–227, 2012.

TEIXEIRA, C. M. MAGALHÃES, C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BORDALO, A. A. Potential rates and environmental controls of denitrification and nitrous oxide production in a temperate urbanized estuary. **Marine Environmental Research**, v. 70, n. 5, p. 336 – 42, 2010.

TELESH, I. V.; KHLEBOVICH, V. V. Principal processes within the estuarine salinity gradient: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 61, p. 149–155, 2010.

VOSS, M.; BANGE, H. W.; DIPPNER, J. W.; MIDDELBURG, J. J.; JOSEPH, P. M.; WARD, B. The Marine Nitrogen Cycle: recent discoveries, uncertainties and the potential relevance of climate change. **Philosophical Transactions of The Royal Society**, v. 368, n. 0121, p. 1 – 11, 2013.

XIA, X. et al. Dissolved organic nitrogen transformation in river water: Effects of suspended sediment and organic nitrogen concentration. **Journal of Hydrology**, v. 484, p. 96–104, 2013.

WAN, C. B. Y.; DOERING, P. H.; BOYER, J. N. Seasonal dissolved inorganic nitrogen and phosphorus budgets for two sub-tropical estuaries in south Florida, USA. **Biogeosciences**, v. 10, p. 6721-6736, 2013.

WEN, L. S.; JIANN, K. T.; LIU, K. K. Seasonal variation and flux of dissolved nutrients in the Danshuei Estuary, Taiwan: A hypoxic subtropical mountain river. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, p. 694–704, 20008.

WIGNER, T. N.; MEAD, L. H.; MOLLOY, S. L. A Comparison of Water Quality Between Low- and High-Flow River Conditions in a Tropical Estuary, Hilo Bay, **Hawaii. Estuaries and Coasts**, v. 36:319–333, 2013.

WOLLAST, R. Biogeochemical Processes in Estuaries. In: WEFER, G.; LAMY, F.; MANTOURA, F. *Marine Science Frontiers for Europe*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, p. 61-77, 2003.