

## Balço de Massa para Nutrientes Inorgânicos (N e P) no Estuário do Rio Itajaí-Açu, SC

### *Mass balance for inorganic nutrients (N and P) in the Itajaí-Açu river estuary, SC*

Jurandir Pereira Filho<sup>1</sup> e Leonardo Rubi Rörig<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, SC, Brasil

jurandir@univali.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil

lecororig@gmail.com

Recebido: 08/07/15 - Revisado: 31/08/15 - Aceito: 03/09/15

## RESUMO

Esse trabalho teve o objetivo de determinar os fluxos de nutrientes e estabelecer um balanço de massa para o N e P no Estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. Os fluxos foram calculados segundo método desenvolvido pelo LOICZ (Land Ocean Interactions in the Coastal Zone), baseado no balanço de água, sal e N e P no estuário. Os dados foram obtidos semanalmente, em 7 estações, entre 2003 e 2004 e os balanços foram calculados para o período de menor e maior descarga fluvial (97 e 228 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) do período. Os resultados mostraram um tempo de residência hidráulica variando entre 12,4 e 23 hs para a camada superficial do sistema e entre 58 e 65 hs para a camada de fundo. O balanço de nutrientes mostrou diminuição não conservativa de fosfato, removendo 50% das entradas computadas, o foi atribuído à adsorção ao material particulado em suspensão, já que a produtividade primária é baixa. O estuário mostrou aumento não conservativo de nitrogênio amoniacal e nitrito, relacionado à mineralização de matéria orgânica e nitrificação, e baixa variação para o nitrato. O esgoto doméstico mostrou ser um importante componente dos fluxos, contribuindo com 28 a 42% das entradas de P e 23 a 30% das entradas de N para a região estuarina.

**Palavras Chave:** Nitrogênio. Fósforo. Recursos hídricos. Santa Catarina. Esgoto doméstico

## ABSTRACT

This work aimed to determine the dissolved inorganic nutrient flows and calculate a budget for N and P in the Itajaí-Açu River Estuary, SC, Brazil. Flows were calculated according to the method developed by LOICZ (Land Ocean Interactions in the Coastal Zone), based on the balance of water, salt and N and P in the estuary. Data were collected weekly at seven sampling sites between 2003 and 2004 and the balances were calculated for the lowest and highest period of the river discharge (97 and 228 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>). The results showed a hydraulic residence time ranging between 12.4 h and 23 h for the surface layer of the system and between 58 h and 65 h for the bottom layer. The estuary was a sink for phosphate, removing 50% of the computed entries and this was attributed to adsorption to suspended particulate material, since the primary productivity is low. The estuary showed no conservative increase of ammonia and nitrite, related to mineralization and nitrification of organic matter, and low variation for nitrate. The sewage was shown to be an important component of the flows, accounting for 28-42% of P inputs and 23-30% of N inputs to the estuary.

**Keywords:** Nitrogen. Phosphorus. Water resources. Santa Catarina. Sewage

## INTRODUÇÃO

O metabolismo de um sistema estuarino é grandemente influenciado pelas suas múltiplas entradas de nutrientes e matéria orgânica. Sendo áreas distais de bacias hidrográficas e locais de intensa ocupação humana, o aporte de tais elementos na maior parte dos estuários e ambientes costeiros do mundo está em constante incremento, resultando em diversos impactos ecológicos e econômicos (DIAZ, 2001; SHEN et al., 2008; TURNER et al., 2012; et al., 2014).

As principais fontes de matéria orgânica e nutrientes em estuários são os efluentes domésticos e industriais, os resíduos resultantes da atividade agrícola e os detritos decorrentes da atividade biológica nos diferentes ecossistemas da bacia hidrográfica (MANN; LAZIER, 2013; DAY JR et al., 2012). Num balanço geral, do total de matéria orgânica que entra nos sistemas fluviais, aproximadamente um quarto é processado dentro do rio, cerca de um quarto é estocado como matéria orgânica particulada no sedimento e a metade é exportada para os estuários e oceanos (ALLAN, 1996). O processamento desses materiais dentro dos diversos ciclos biogeoquímicos gera os estoques ambientais de nutrientes inorgânicos dissolvidos, interferindo também nas variáveis físico-químicas da água.

Os componentes do ecossistema estuarino, via assimilação (produção primária) e liberação (decomposição), tendem a reter e processar nutrientes, contando com a participação de processos abióticos como a adsorção, a floculação, a precipitação química e a transformação de uma espécie química em outra (ALLAN, 1996; BIANCHI, 2007). A hidrodinâmica local, os processos meteorológicos e oceanográficos e as características geomorfológicas do estuário modulam a intensidade desses processos bióticos e abióticos, determinando o balanço de massa dos nutrientes. Se o estuário não apresentar capacidade para assimilar toda a carga de nutrientes, os excedentes serão exportados para a zona costeira. A eficiência de assimilação pelo fitoplâncton é limitada principalmente pela penetração de luz nas águas em função da alta turbidez, fazendo com que estes nutrientes sejam muitas vezes assimilados somente na região das plumas estuarinas ou fluviais (MANN; LAZIER, 2013).

Essa multiplicidade de fatores que afeta a dinâmica da matéria orgânica e nutrientes em estuários expõe um comportamento complexo. A oscilação entre os processos de produção e mineralização, ao longo tempo e do gradiente estuarino, pode resultar em diferentes tipos de deterioração da qualidade de água, como eventos de hipoxia e anoxia (DIAZ, 2001; SHEN et al., 2008; TURNER et al., 2012), florações de espécies fitoplanctônicas potencialmente nocivas (HEISLER et al., 2008; LAPOINTE et al., 2015), além de outros efeitos ecotoxicológicos (MOREIRA; ABESSA, 2014).

A avaliação dos fluxos de nutrientes em estuários e ambientes costeiros tem sido utilizada em estudos de balanço de massa, com o intuito de estimar o metabolismo líquido do ambiente, isto é, se o ambiente apresenta um balanço hetero ou autotrófico. Esta estimativa, feita a partir da determinação dos fluxos não conservativos de nutrientes, vem sendo desenvolvida e utilizada pelo programa LOICZ (*Land Ocean Interactions in the Coastal Zone*) e é descrita originalmente em Gordon et al. (1996).

O LOICZ está inserido em um programa maior, intitulado Programa Internacional da Geosfera-Biosfera: Um Estudo da Mudança Global (IGBP), do Conselho Internacional das Uniões Científicas (ICSU). Dentro dos objetivos do programa LOICZ, está a compreensão do papel da zona costeira nos ciclos do C, N e P. Desta forma, as zonas de transição entre o ambiente continental e o marinho são importantes locais de produção ou consumo de matéria orgânica e, portanto, de C, N e P.

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. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi determinar um balanço de massa para os nutrientes inorgânicos dissolvidos a fim de avaliar a importância relativa das principais entradas desses compostos, bem como avaliar o papel do estuário nos seus processos de transformação e transporte e sua transferência para a zona costeira, na região do estuário do Rio Itajaí-Açu, SC.

## MATERIAL E MÉTODOS

### ÁREA DE ESTUDO

O estuário do Rio Itajaí-Açu está localizado no Estado de Santa Catarina, Brasil, a 26,9°S e 48,66° W a 70 km ao norte da capital Florianópolis. Sua bacia hidrográfica compreende uma área de aproximadamente 15.500 km<sup>2</sup>, que equivale a cerca de 16% da área do estado (SCHETTINI, 2002). O clima da região, segundo o sistema de classificação de Köpen, é subtropical úmido sem déficit hídrico, com chuvas bem distribuídas o ano todo (Cfa). A temperatura média na região é superior a 18°C, com médias anuais de precipitação e evapo-transpiração de aproximadamente 1400 mm e 1080 mm, respectivamente (PANDOLFO et al., 2002).

Em termos hidrodinâmicos o estuário é do tipo estratificado com cunha salina (SCHETTINI et al., 1996). A entrada de água do mar ocorre pelo fundo, em função de sua maior densidade. A principal forçante dos processos estuarinos é a descarga fluvial; as variações de nível devido às marés têm um papel secundário. Em condições de descarga menor do que 300 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> a penetração da água marinha pode atingir até 25 km a montante da desembocadura. Em condições de descarga maior do que 1000 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, a água salgada é totalmente expulsa do estuário.

Com uma população estimada em 1,2 milhão de habitantes (IBGE, 2014), a carga estimada de esgotos domésticos gerada na bacia hidrográfica e veiculada ao Rio Itajaí-açu é de cerca de 220 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup>, sendo que a cobertura de tratamento de esgotos é quase nula nos 47 municípios componentes. O parque industrial é relativamente importante e se concentra às margens dos últimos 100 km do rio, com predomínio de indústrias químicas, metal-mecânicas e de processamento de pescado; esta última tipologia integralmente situada na zona estuarina. Apesar de boa parte das indústrias apresentarem sistemas de tratamento, seu grande volume de efluentes representa aportes muito significativos de

matéria orgânica e nutrientes às águas que fluem ao estuário e zona costeira (RÖRIG, 2005; PEREIRA FILHO, 2006). Junto à embocadura do estuário estão localizados os Portos de Itajaí e Navegantes, em função disso, a área é constantemente dragada para a manutenção do canal de navegação que dá acesso ao porto. A região portuária possui grande importância econômica, representando a principal via de comércio marítimo do estado de Santa Catarina, sendo também o maior porto de desembarque pesqueiro do país (SCHETTINI, 2002).

## Amostragem

Os dados utilizados nesse trabalho foram obtidos de campanhas amostrais para determinação de variáveis químicas e físico-químicas da água realizadas semanalmente entre outubro de 2003 e dezembro de 2004, abrangendo 9 estações de coleta desde o município de Indaial até a desembocadura em Itajaí, distantes cerca de 90 km uma da outra (Figura 1). O município

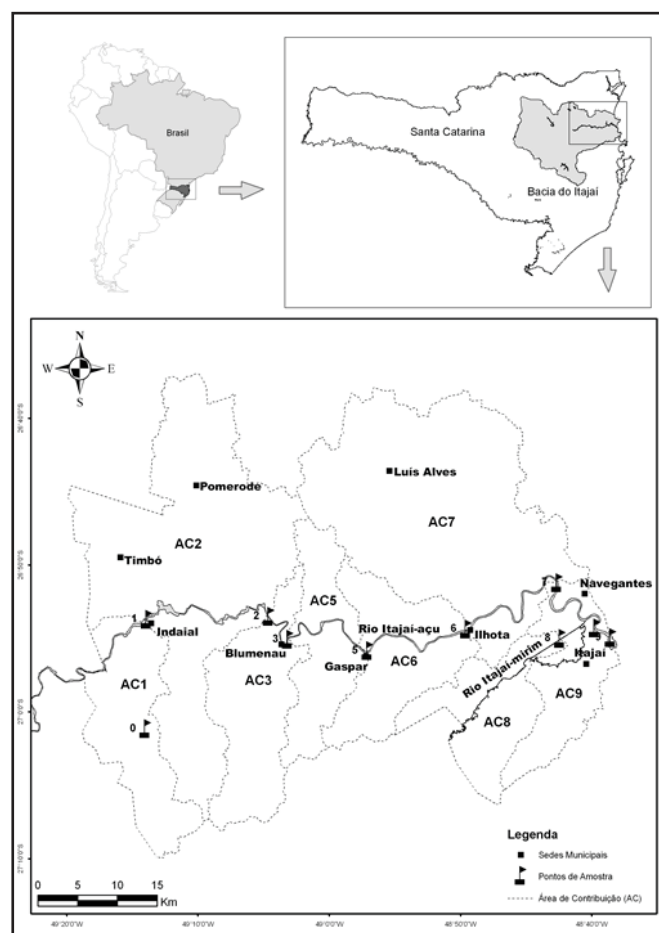


Figura 1 - Mapa da área de estudo, mostrando as estações de coleta, ao longo do estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. A divisão da porção final da bacia representa as áreas de contribuição (AC) para cada estação de amostragem usada para delimitação do uso do solo e estimativa de escoamento superficial. O plano original de amostragem incluía também uma estação #4, situada em um tributário do Rio Itajaí-Açu, que deixou de ser amostrada ao longo do monitoramento, o que explica a ausência da mesma na seqüência das estações amostrais

de Indaial corresponde à estação mais próxima da desembocadura a qual não sofre influência da maré e onde é feita a medição diária da descarga fluvial do Rio Itajaí-Açu. Das 9 estações, 7 estão situadas no curso principal do rio Itajaí (#1, #2, #3, #5, #6, #7, #9), uma situada em um local pouco impactado da bacia de drenagem (#0) e outra situada no rio Itajaí-Mirim (#8), principal tributário do Rio Itajaí na zona estuarina (Figura 1). As estações situadas na porção mais próxima da desembocadura (#7 e #9) foram amostradas em superfície e fundo. O plano original de amostragem incluía também uma estação 4, situada em um tributário do Rio Itajaí-Açu, que deixou de ser amostrada ao longo do monitoramento, o que explica a ausência da mesma na seqüência das estações amostrais.

Salinidade, temperatura, pH e oxigênio dissolvido foram determinados no momento da amostragem, com a utilização de uma sonda multiparâmetros Horiba U-10. Amostras de 2 L de água foram coletadas com garrafas de Niskin, acondicionadas em frascos de polietileno e mantidas resfriadas em caixas térmicas com gelo até o processamento. No laboratório alíquotas foram filtradas em filtros de fibra de vidro Whatmann GF/F para posterior determinação de nutrientes inorgânicos dissolvidos (nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, fosfato) por métodos colorimétricos clássicos, de acordo com Strickland e Parsons (1972). O detalhamento da estratégia amostral e metodologia analítica estão descritas em Pereira Filho (2006) e Pereira Filho et al. (2010).

## Determinação do Balanço de Massa

O balanço foi feito de acordo com a metodologia proposta pelo LOICZ, descrito por Gordon et al. (1996) e adaptado por Kalnejais et al. (1999). A metodologia é baseada no princípio da conservação de massa e pode ser aplicada a qualquer sistema:  $\Delta Y/\Delta t = \Sigma \text{entradas} + \Sigma \text{saída} + \Sigma (\text{produção} - \text{consumo})$ , onde  $\Delta Y$  é a massa de um material particular Y. A equação representa as taxas e quantidades do material se movendo no sistema e inclui os efeitos dos processos que representam fontes e consumo do material no sistema. A metodologia aplica esta equação para água, sal e nutrientes para estimar: (a) taxa na qual a água se move através do sistema, (b) a taxa na qual C, N e P se movem junto com a água e (c) a importância dos processos biogeoquímicos dentro do sistema.

Para modelar o sistema, foi adaptado um modelo de 2 camadas (superfície e fundo), usado para sistemas estratificados. O estuário foi dividido em 3 sub-sistemas e o balanço foi estabelecido para o baixo e médio estuário, que sofrem influência direta da salinidade, parâmetro traçador dos processos de mistura entre o ambiente marinho e o fluvial. Para o cálculo foi definido como baixo estuário o trecho compreendido entre a desembocadura até 8,5 km a montante, caracterizado pela estação #9. O médio estuário foi definido como a região compreendida entre o baixo estuário até cerca de 27,5 km a montante da desembocadura, no município de Ilhota, caracterizado pela estação #7, totalizando 19 km. O alto estuário foi delimitado como o trecho compreendido entre os municípios de Ilhota e Blumenau, caracterizado pelas estações #3, #5 e #6. A Tabela 1 mostra um resumo das principais dimensões adotadas para

cada compartimento do estuário. Estas dimensões foram baseadas na descrição fisiográfica do estuário do Itajaí, feita por Schettini (2002).

**Tabela 1 - Dimensões dos compartimentos do estuário utilizadas para o cálculo do balanço de massa**

| Compartimento                               | Alto Estuário | Médio Estuário | Baixo Estuário |
|---|---------------|----------------|----------------|
| Extensão (km)                               | 48            | 19             | 8,5            |
| Largura Média (m)                           | 150           | 150            | 225            |
| Prof. Média (m)                             | 7             | 7              | 7              |
| Área Lâmina d'água (km <sup>2</sup> )       | 7,20          | 2,85           | 1,91           |
| Volume (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )    | 50,4          | 19,6           | 13,4           |
| Área de Contribuição (AC, km <sup>2</sup> ) | 1368          | 684            | 182            |
| Área da Bacia (%)                           | 9             | 4,5            | 1,2            |

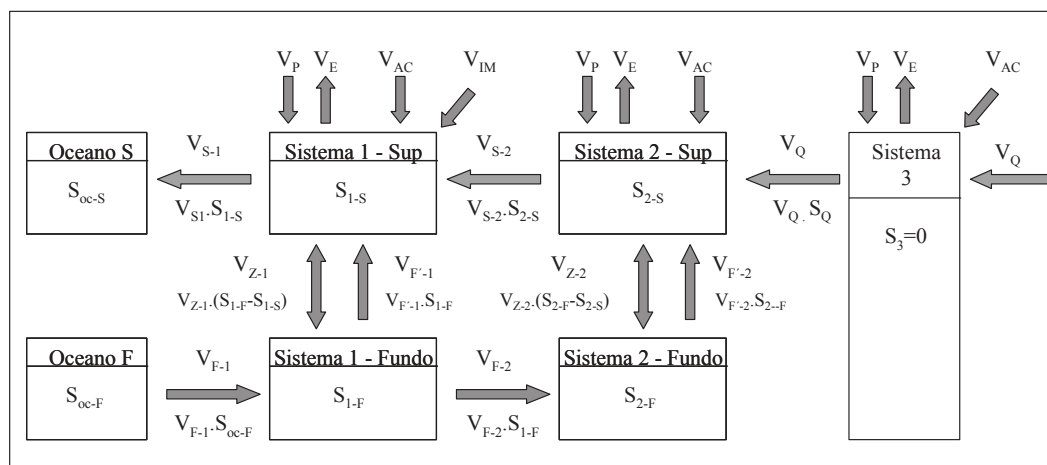
**Balanço de Água**

A descarga fluvial é a principal variável na determinação do balanço de água do sistema. Os dados de descarga fluvial para o sistema foram obtidos na estação limnimétrica de Indaial, junto a estação #1, que não sofre influência da maré. Como não há dados de descarga fluvial para as estações a jusante de Indaial, elas foram estimadas considerando a área da bacia. A descarga estimada que corresponde à entrada de água para o médio estuário foi calculada como a descarga medida em Indaial mais a descarga referente à área de contribuição da

bacia entre a estação de Indaial (#1) e a estação de Ilhota (#6), compreendendo o Alto Estuário (Tabela 1). Para o médio e baixo estuário, o mesmo princípio foi aplicado, e a entrada de água foi estimada a partir de suas áreas de contribuição. Inicialmente foi estabelecido um balanço de água para o sistema, considerando que, em média, o volume do sistema (V) permanece constante para cada classe de descarga fluvial (Steady State):  $\Delta V/\Delta t = 0$  ou  $\Sigma$  entradas -  $\Sigma$  saída = 0.

Para cada compartimento do estuário foram determinadas as principais entradas e saídas de água. A água doce originada da descarga fluvial ( $V_Q$ ) entra a partir da bacia de drenagem pela camada superficial do sistema. Somadas a esta entrada (normalmente a principal para a maior parte dos sistemas estuarinos), também ocorrem entradas através de chuva ( $V_p$ ), através de água subterrânea ( $V_G$ ), outras entradas ( $V_O$ ) e saída por evaporação ( $V_E$ ). Assumindo que a entrada por água subterrânea seja desprezível e que o volume de água no sistema é constante, o fluxo residual ( $V_R$ ) é dado por  $V_R = -(V_Q + V_p + V_O - V_E)$  e corresponde ao fluxo de água que flui para sistema mais externo.

Em um sistema estratificado, o fluxo de saída de água doce (ou salobra) ocorre através da camada superficial ( $V_S$ ), conduzindo água de salinidade da porção superficial do sistema para o sistema seguinte (o oceano, por exemplo). A água do mar, mais densa, entra pela camada de fundo ( $V_F$ ), trazendo sal para o estuário. O balanço de sal é mantido pelo fluxo de mistura vertical entre superfície e fundo ( $V_z$ ). Este padrão cria uma circulação vertical de retorno. A água que entra pelo fundo, a partir do meio externo ( $V_F$ ), traz água com salinidade do sistema externo e flui para a camada superior ( $V'_F$ ) dentro do sistema, carregando água com salinidade da camada de fundo do sistema para a superfície. Então, na camada superior, esta água flui de volta para o sistema externo (Figura 2).



**Figura 2 - Modelo esquemático de caixas que foi adaptado para o estuário do Rio Itajaí-Açú. O estuário foi dividido em 3 compartimentos (1, 2 e 3) e 2 camadas (superfície e fundo). As setas representam os fluxos entre os compartimentos. S= salinidade, V= fluxo de água (m<sup>3</sup>/d),  $V_S$  = fluxo de água deixando o sistema pela superfície,  $V_F$  = fluxo de água que entra no sistema pelo fundo, a partir do sistema mais externo, trazendo sal,  $V_z$  = fluxo de mistura entre superfície e fundo,  $V'_F$  = fluxo de água do fundo para a superfície, carregando salinidade do fundo para a superfície,  $V_p$  = fluxo de água devido à precipitação,  $V_E$  = fluxo de água devido à evaporação,  $V_{AC}$  = fluxo de água (ou nutrientes) devido ao escoamento superficial da área de contribuição da bacia de drenagem,  $V_{IM}$  = fluxo de água devido à entrada do Rio Itajaí-Mirim, principal tributário do sistema (legendas na Tabela 2)**

**Tabela 2 - Sumário das variáveis envolvidas no cálculo do balanço de água**

| Simbologia                   | Variáveis  | Descrição  |
|------------------------------|--|--|
| $V_Q$ (m <sup>3</sup> /d)    | Descarga Fluvial em Indaial: Entrada do Sistema                                    | Dados diários obtidos na estação limnimétrica de Indaial, mantida pela Aneel. Os dados foram convertidos para m <sup>3</sup> /d  |
| $V_P$ (m <sup>3</sup> /d)    | Entrada direta no sistema por Precipitação.  | Estimado pela precipitação em cada período e área de lâmina d'água do sistema não foi incluída nos balanços por ser pouco significativa.   |
| $V_E$ (m <sup>3</sup> /d)    | Saída de água direta do sistema por Evaporação                                     | Estimado pela precipitação média anual (1400mm/ano) e área de lâmina d'água do sistema. Foi calculada mas não foi incluída nos balanços por ser pouco significativa                                      |
| $V_{AC}$ (m <sup>3</sup> /d) | Fluxo de água em cada área de contribuição a jusante de Indaial                    | Fluxo estimado para a área de contribuição (AC) da bacia, considerando uma aproximação linear entre as proporções de cada área da bacia  |
| $V_S$ (m <sup>3</sup> /d)    | Fluxo de saída de água pela superfície do sistema                                  | Calculado usando metodologia LOICZ, a partir dos fluxos de água doce no sistema e do princípio de conservação de massa.  |
| $V_F$ (m <sup>3</sup> /d)    | Fluxo de entrada de água pelo fundo a partir do oceano ou do sistema mais externo. | Calculado usando metodologia LOICZ, a partir dos balanços de água e sal doce no sistema e do princípio de conservação de massa.  |
| $V_Z$ (m <sup>3</sup> /d)    | Fluxo de entrada da camada de fundo para a superfície em cada compartimento.       | Calculado a partir do balanço de água e sal.   |
| $V_Z$ (m <sup>3</sup> /d)    | Fluxo de mistura entre as camadas de superfície e fundo de cada compartimento      | Calculado a partir do balanço de água e sal.   |
| $V_{IM}$ (m <sup>3</sup> /d) | Descarga fluvial do Rio Itajaí-Mirim   | Calculada a partir de modelo linear que relaciona a descarga em Indaial com a descarga do Rio Itajaí-Mirim (SCHETTINI, 2005)   |
| $T_{Res\ Hidr.}$             | Tempo de Residência Hidráulico   | Tempo aproximado que a água leva para atravessar o sistema. Calculada a partir do volume do sistema e dos fluxos de entrada e saída de água em cada camada. $T_{Res\ Hidr.} = V_{sist} / (V_S\ ou\ V_F)$ |

O fluxo total de água para o sistema externo pela superfície ( $V_S$ ) inclui os fluxos devido à descarga fluvial ( $V_Q$ ), precipitação ( $V_P$ ), água subterrânea ( $V_G$ ), outras entradas ( $V_O$ ), saída por evaporação ( $V_E$ ) e o fluxo de entrada de água a partir do fundo ( $V_F$ ). Assim, o balanço de água na camada superior do sistema é dado por:  $V_S = V_Q + V_P + V_G + V_O - V_E$ . Para efeito do balanço de água, o fluxo de água subterrânea foi também considerado desprezível em relação aos demais. Na camada inferior, o fluxo de água salgada ( $V_F$ ) que entra a partir do oceano é balanceado pelo fluxo que flui para a camada superior ( $V'_F$ ). No caso de um sistema dividido em sub-sistemas, parte desta água fluirá em direção ao sistema mais interno ( $V_{F1}$ ), retornando pela superfície, da mesma forma que no sistema externo, e o balanço de água fica:  $V_F - V_{F1} = V_{T.A.}$ . Tabela 2 mostra um sumário das abreviações utilizadas no cálculo do balanço de massa.

### Balanço de Sal

A salinidade é um parâmetro conservativo no sistema, isto é, é assumido que o sistema não produz nem consome sal, de modo que  $\Sigma$  entradas =  $\Sigma$  saídas. Assim, considerando a salinidade em cada sistema e os fluxos de água, obtém-se os fluxos de sal entre os sub-sistemas. O sal que sai pela camada superficial do sistema  $n$  é balanceado pelo sal que entra pelo fundo a partir do sistema mais externo ( $n-1$ ):  $V_{S_n} \cdot S_{S_n} = V_{F(n-1)} \cdot S_{F(n-1)}$ . Para completar o balanço de sal, um termo de mistura vertical ( $V_Z$ ) é responsável pelas trocas entre superfície e fundo, capaz de modificar as salinidades ( $S$ ) dos meios (Figura 2):

$$V_{Z_n} = [V_{F(n-1)} \cdot (S_{F(n-1)} \cdot S_{F_n})] / [S_{F_n} - S_{S_n}]$$

### Balanço de Nutrientes

Os fluxos de um nutriente Y entre os compartimentos foram obtidos da mesma forma que o demonstrado para o balanço de sal. Foram calculados os fluxos de entrada e de saída de nutrientes em cada compartimento. Entretanto o nutriente, ao contrário do sal, pode apresentar um comportamento não-conservativo dentro dos compartimentos. Assim, ele sofre transformações no sistema, de modo que um ambiente pode ser dominado por processos que resultem em consumo ou em produção interna do nutriente. Este balanço é chamado de fluxo não-conservativo ( $\Delta Y$ ) e é obtido pela expressão:  $\Sigma$  entradas +  $\Sigma$  saídas +  $\Sigma$  (produção - consumo) = 0;  $\Delta Y = Y(\text{Produção} - \text{Consumo})$ . Se  $\Delta Y$  é positivo, o comportamento não conservativo do nutriente no sistema indica produção interna. Nesse caso, o  $\Delta Y$  positivo, significa aumento do nutriente no sistema, não explicado pelas entradas contabilizadas, representando um aumento líquido no sistema, devido a processos internos (decomposição, liberação pelo sedimento etc.).

Para a determinação do balanço de nutrientes, além dos fluxos relacionados à advecção e mistura (determinados pelo balanço de sal), foram incluídas estimativas das principais entradas que foram consideradas significativas, como segue.

### Estimativa dos Aportes Originados pelo Esgoto Doméstico

O fluxo de água associado ao esgoto doméstico é pouco significativo se comparado aos fluxos advectivos, de forma que eles não foram incluídos no balanço de água (GORDON et al., 1996). Entretanto, para o balanço de nutrientes estas entradas devem ser incluídas. Para efeito de balanço, as entradas de N e P para o estuário foram calculadas considerando a produção diária de N e P per capita multiplicada pela população residente em cada área de contribuição (AC) do estuário. As produções per capita de N e P utilizadas foram de 7,98 mg N/d (570 mmol N/d) e de 2,5 mg P/d (81 mmol P/d), respectivamente (Von Sperling, 1996). Os dados de população foram estimados para ao ano de 2003, baseados no Censo IBGE de 2000 e nas taxas de crescimento populacional para o período (IBGE, 2004). Como os dados de caracterização do estuário são de 2004, foram usados os dados populacionais de 2004 e servirá para efeito de comparação com um período atual, pois a partir de 2010 iniciaram-se programas de implantação dos sistemas de tratamento de esgotos em várias cidades da bacia.

### Estimativa dos Aportes Originados pelo Escoamento Superficial (Runoff)

A entrada difusa de nutrientes pelo escoamento superficial foi estimada considerando o uso do solo e a precipitação em cada AC do estuário. Foram calculadas as entradas devido ao escoamento rural e escoamento urbano, cujas áreas foram obtidas a partir das cartas de uso do solo, disponíveis em Rörig (2005), considerando área rural e área urbana. Os valores de entrada foram então calculados de acordo com Schueller, 1987 citado por Rörig, 2005. O cálculo é baseado na seguinte expressão:  $L = R \times C \times A$ , onde L é a carga diária (em mmol), R é o escoamento diário (em m), C é a concentração da substância (em mmol/m<sup>3</sup>), A é a área (km<sup>2</sup>).

O escoamento (R) foi calculado a partir da precipitação média diária (P), do coeficiente de escoamento (Rv) e da fração anual de eventos com escoamento (Pj, geralmente 0,9, de acordo com o método simples de Schueler, 1987), segundo a expressão  $R = P \times P_j \times Rv$ .

Por sua vez o coeficiente de escoamento (Rv) foi calculado em função da fração impermeável da bacia (Ia), segundo a expressão  $Rv = 0,05 + 0,9 Ia$  (SCHUELER, 1987). Os valores de Ia usados neste trabalho foram os mesmos usados por Rörig (2005), que selecionou as Ia baseado em valores médios obtidos por outros autores para áreas rurais e urbanas: Ia (rural) = 0,07 e Ia (urbano) = 0,25. Os valores de concentração de nutrientes no escoamento urbano e rural foram também obtidos de Rörig (2005).

### Aportes das Indústrias de Processamento de Pescado:

As indústrias pesqueiras presentes na região geram uma quantidade não desprezível de resíduos de alto conteúdo orgânico, estimado em torno de 30.000 ton/ano (GEP, 2001),

além de um volume variável de água residuária com alto conteúdo de P e principalmente N. Entretanto não existem dados sobre a carga de N e P lançada por estas indústrias no estuário. Desta forma, esta carga foi estimada considerando os dados de desembarque mensal de pescado na região, para os anos de 2003 e 2004. Estes dados foram obtidos junto ao SIESPE (Sistema Integrado de Estatística Pesqueira, convênio Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento) através da home-page do Grupo de Estudos Pesqueiros da Univali (GEP -<http://siaiacad04.univali.br/>). Foi considerado que em torno de 59% do total desembarcado é processado pela indústria local (GEP, 2001). A produção de N e P foi então calculada considerando que são produzidos entre 2,5 e 3 kg de N (média= 2,75) e entre 0,1 e 0,4 kg (média= 0,25) de P para cada tonelada de pescado processado (UNEP, 2001), além do resíduo sólido. Assim, as entradas mensais de N e P, originadas da indústria pesqueira foram calculadas segundo as expressões:

$$V_{\text{Pesq N}} = (0,59 * \text{Desemb.} * 1,9643 \times 10^5) / n ; e$$

$$V_{\text{Pesq P}} = (0,59 * \text{Desemb.} * 8,0645 \times 10^3) / n,$$

onde:

$V_{\text{Pesq}}$  = entrada de N ou P em mmol / d,

$D_{\text{esemb.}}$  = Total desembarque no mês (toneladas),

1,9643 x 10<sup>5</sup> = total de N produzido por tonelada processada (mmol),

8,0645 x 10<sup>3</sup> = total de P produzido por tonelada processada (mmol),

n = número de dias no mês

## RESULTADOS

### Descarga Fluvial

Durante o período a descarga fluvial em Indaial (estação

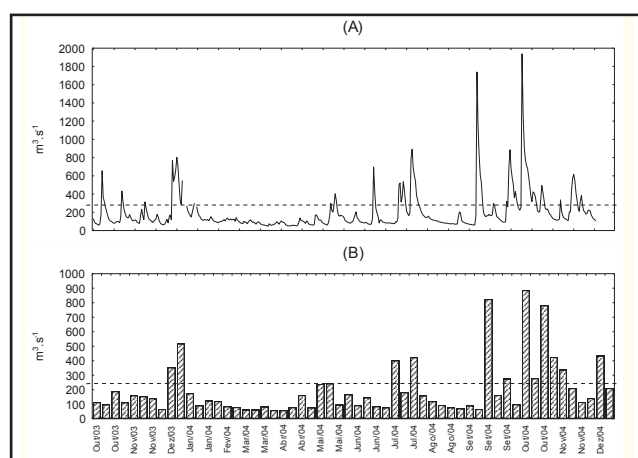


Figura 3 - (A) Descarga fluvial diária do Rio Itajaí-Açu medida na estação limnimétrica de Indaial (estação #1, situada a 94 km a montante da desembocadura do estuário) no período compreendido pelo monitoramento do estuário (outubro de 2003 a dezembro de 2004). (B) Descarga nos dias de amostragem. A linha tracejada representa a média histórica da descarga fluvial (228 m<sup>3</sup>/s)

#1, Figura 1), apresentou uma média de  $204,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , variando entre  $48,5$  e  $1938 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Apesar da alta variabilidade, durante a maior parte do tempo a descarga foi baixa (moda =  $83,4$ ), apresentando pulsos esporádicos de alta descarga. Foi o caso dos meses de dezembro de 2003 e julho, setembro e outubro de 2004 (Figura 3). Estes pulsos de alta descarga foram intercalados por períodos prolongados de seca, como foi o período compreendido entre os meses de janeiro a junho de 2004, quando foram observadas as menores descargas do período. Logo em seguida, entre julho e setembro de 2004 (Figura 3), a descarga fluvial voltou a oscilar abaixo de  $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### Variáveis Físico-químicas:

A temperatura da água durante o período monitorado variou entre  $14$  e  $29,5$  °C. Ao longo do curso principal do estuário do Itajaí não foi verificado um padrão nítido de variação espacial. Temporalmente a temperatura mostrou variação relacionada à sazonalidade, com menores temperaturas entre julho e agosto e maiores em janeiro e fevereiro.

A variabilidade espaço-temporal da salinidade refletiu a influência marinha e da descarga fluvial no estuário. As estações diretamente influenciadas pelo mar (#7 e #9) apresentaram salinidade variando entre  $0$  e  $31$ , com os maiores valores junto ao fundo, em função da intrusão da água marinha. Os períodos de máximas salinidades coincidiram com épocas de baixa descarga, como no início de abril de 2004. Nos momentos de pulsos de descarga, como dezembro de 2003 e setembro de 2004, a salinidade diminuiu, chegando ao ponto de todo o estuário ficar dominado pela água doce, como no final de novembro de 2004. O pH ao longo do estuário apresentou uma média geral de  $6,7$  com valores pontuais mínimo e máximo respectivamente iguais  $4,5$  e  $7,9$ . De forma geral a variação do pH mostrou diminuição nas estações #3 e #5. Já nas estações #7 e #9, em função da influência marinha, observou-se aumento do pH.

As concentrações de oxigênio dissolvido apresentaram uma média geral de  $6,2 \text{ mg/l}$ , variando entre  $2,1$  e  $12,3 \text{ mg/l}$ . De forma geral as concentrações tenderam a diminuir da estação #1 até a estação #9, refletindo a queda na qualidade da água em direção à desembocadura do estuário. Em média os menores valores ocorreram na estação #8, situada no Rio Itajaí Mirim, um dos principais tributários do estuário do Rio Itajaí, próximo à sua desembocadura.

### Nutrientes Nitrogenados (NID)

O nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), correspondendo à soma de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+ + \text{NH}_3$ ), nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) variou entre  $11,0$  e  $175,0 \text{ mM}$ . A principal forma de NID foi em geral o  $\text{NO}_3^-$ , principalmente nas estações da extremidade fluvial do estuário. Variando entre  $5,3$  e  $135,6 \text{ } \mu\text{M}$ , o  $\text{NO}_3^-$  mostrou uma tendência à diminuição em direção à desembocadura do estuário, nas estações sob influência da água marinha (#7 e #9). Temporalmente, ele foi o responsável pelo aumento do NID, registrado em setembro e outubro de 2004, nos períodos de picos de descarga fluvial.

Da mesma forma, as menores concentrações de  $\text{NO}_3^-$  foram registradas em períodos prolongados de baixa descarga, como foi o caso de maio até o final de junho de 2004.

O  $\text{NO}_2^-$  foi o nutriente nitrogenado que apresentou as menores concentrações, variando entre  $0,1$  e  $10,6 \text{ } \mu\text{M}$  no estuário. Em média, o  $\text{NO}_2^-$  tendeu a aumentar em direção à desembocadura do estuário, variando entre uma média de  $0,6 \text{ } \mu\text{M}$  na estação #1 até  $1,7 \text{ } \mu\text{M}$  na estação #7. Temporalmente, ele apresentou picos expressivos de concentração registrados em março e abril de 2004, nas estações #6, #7 e #9. Estes picos coincidiram com situações prolongadas de baixa descarga fluvial, o que resultou na entrada de água salgada, e com as menores concentrações de oxigênio de todo o período, que variou entre  $2,0$  e  $4,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  nesta ocasião.

O nitrogênio amoniacal apresentou concentrações variando entre  $1,3$  e  $99,8 \text{ } \mu\text{M}$  no estuário. Pontualmente, as maiores concentrações foram registradas nas estações #1 e #2, em uma situação específica em julho de 2004. Entretanto, a tendência geral de variação do nitrogênio amoniacal foi aumentar espacialmente após o município de Blumenau (estações #2-#3) e próximo à desembocadura.

### Fosfato

O fósforo inorgânico dissolvido, representado pelos íons fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), variou entre  $0,1$  e  $6,2 \text{ } \mu\text{M}$ . A tendência geral de variação do  $\text{PO}_4^{3-}$  mostrou diminuição nas estações próximas à desembocadura, as quais sofrem mistura com a água marinha. Temporalmente foram registradas duas situações de altas concentrações de fosfato em todo o estuário, ocorridas em dezembro de 2003 e final de agosto e início de setembro de 2004. Estas situações coincidiram com momentos de elevação da descarga fluvial. Entretanto em outros períodos de alta descarga, como os meses de outubro e novembro, embora a descarga tenha apresentado picos, o mesmo não foi registrado para o  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### Tratamento dos Dados:

Para avaliar a variabilidade temporal das variáveis ao longo do estuário, uma análise de agrupamento foi aplicada sobre as médias temporais em cada campanha, com o objetivo de determinar períodos de comportamento semelhante do ambiente. A divisão dos períodos foi claramente influenciada pela descarga fluvial. Assim, para a realização desta análise, as datas das amostragens realizadas após grandes picos de descarga fluvial foram descartadas e foram consideradas como um grupo à parte. Esta exclusão foi feita baseada em uma análise prévia, onde os dias 16 de setembro, 14 de outubro e 28 de outubro de 2004 apresentaram comportamento muito diferenciado dos demais períodos. Nestas situações, a descarga fluvial atingiu valores superiores a  $1500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , caracterizando situações atípicas dentro do período amostrado. O resultado, apresentado na forma de um dendrograma (Figura 4), separou inicialmente os dados em dois agrupamentos, cada um deles dividido em 2 subagrupamentos, correspondendo a períodos consecutivos de tempo.

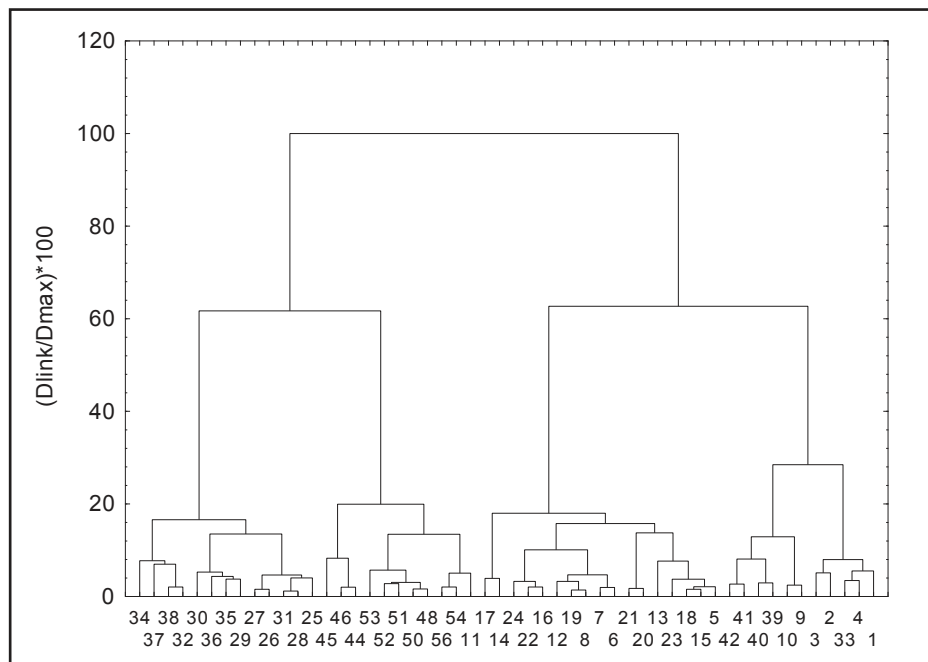


Figura 4 - Dendrograma resultado da análise de agrupamento feita sobre as médias temporais, resultando na formação dos 4 agrupamentos que correspondem a 4 períodos. Cada código corresponde a uma campanha de amostragem, as quais foram numeradas em ordem cronológica. A primeira campanha (17/10/03) corresponde ao código 1 e assim sucessivamente

Tabela 3 - Períodos com diferentes classes de descarga fluvial, separados pela análise de agrupamento

| Grupos | Período                        | Descarga Fluvial (m³/s)<br>Média ± E.P (n) | Características   |
|--------|--------------------------------|--|---|
| 1      | Out. 2003 e Set. 2004          | 191 ± 47 (17)                              | Período de elevação de temperatura e de descarga intermediária.                               |
| 2      | Nov. 2003 a Abril 2004         | 97 ± 9,1 (11)                              | Baixa descarga fluvial, temperatura elevada, baixos valores de nitrito e oxigênio dissolvido. |
| 3      | Mai 2004 a Ago. 2004           | 157 ± 26 (13)                              | Descarga intermediária, temperatura baixa.  |
| 4      | Set. 2004 a Dez. 2004          | 228 ± 24 (12)                              | Período de descarga mais elevada, pós-picos de descarga, temperatura baixa                    |
| 5      | 15 Set.; 14 Out. e 28 Out.2004 | 955 ±190 (3)                               | Picos de descarga   |

A Tabela 3 apresenta os grupos e respectivos períodos representados e a variação da descarga fluvial na Estação Limnimétrica (Indaial) nesses períodos. A Figura 5 mostra a variação da descarga fluvial em Indaial e os períodos agrupados.

### Balanco de Massa:

Em função da inexistência dos dados de descarga fluvial para o Rio Itajaí-Mirim para o período estudado, os dados foram estimados a partir da descarga fluvial do Rio Itajaí-Açu, obtidos em Indaial. Esta estimativa foi feita a partir de modelo proposto por Schettini (2005), que relaciona a descarga de ambos os rios com um coeficiente de determinação ( $r^2$ ) de 0,69.

O balanço de massa foi calculado para o fosfato e nutrientes nitrogenados, que estão diretamente relacionados às transformações da matéria orgânica no sistema. O cálculo foi feito para os dois períodos extremos do ambiente, correspondendo aos períodos de baixa e de alta descarga fluvial, com o objetivo de avaliar como as transformações de nutrientes são influenciadas pelos períodos extremos de vazão. Estes dois períodos também foram selecionados em função das médias da descarga fluvial, em ambos os casos, terem apresentado baixos valores de dispersão (Tabela 3), de modo que o valor médio, usado no cálculo do balanço, representou bem a descarga do período. Nos períodos 1 e 3, ao contrário, a descarga fluvial apresentou alta variabilidade, sugerindo que o sistema estava passando por mudanças, não estando em estado estável (steady state). Os fluxos de água, sal e nutrientes calculados para o balanço de massa nos períodos de baixa e alta descarga fluvial são mostrados nas tabelas 4 e 5, respectivamente.



Tabela 4 - Fluxos de água e nutrientes para a porção terminal do estuário do Itajaí (médio e baixo estuário) no período de baixa descarga fluvial (período 2, descarga fluvial = 97 m<sup>3</sup>/s). Valores positivos representam entrada para o estuário e negativos saída. A partir dos fluxos entrada e saída de água e nutrientes, foi determinado o balanço de massa para os nutrientes (D), mostrando que o sistema representou uma fonte (D positivo) ou sumidouro (D negativo) do nutriente

| Período 2:<br>Descarga Fluvial = 97 m <sup>3</sup> /s                       | Água<br>10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /d | P-PO <sub>4</sub><br>10 <sup>6</sup> mmol/d | N-NH <sub>4</sub><br>10 <sup>6</sup> mmol/d | N-NO <sub>2</sub><br>10 <sup>6</sup> mmol/d | N-NO <sub>3</sub><br>10 <sup>6</sup> mmol/d |
|---|---|---|---|---|---|
| Descarga Fluvial (V <sub>Q</sub> )  | 9,46                                      | 17,7  | 237   | 16,5  | 492   |
| Escoamento Superficial (V <sub>AC</sub> )                                   | 0,68                                      | 2,0   | 4,8   |   | 45,9  |
| Rio Itajaí Mirim (V <sub>IM</sub> )   | 1,1                                       | 1,4   | 40  | 3,7   | 41,9  |
| Esgoto Doméstico (V <sub>Esg.</sub> )                                       |   | 19,2  | 135   |   |   |
| Indústria Pesq. (V <sub>IPesq.</sub> )                                      |   | 1,1   | 26,4  |   |   |
| Intrusão Água do Mar (V <sub>F</sub> )                                      | 6,15                                      | 4,3   | 9,8   | 2,2   | 7,4   |
| <b>Σ Entradas</b>   | <b>17,4</b>                               | <b>45,7</b>                                 | <b>453</b>                                  | <b>22,4</b>                                 | <b>587,2</b>                                |
| Saída Advectiva p/ Zona Costeira (Vs)                                       | -17,4                                     | - 20,8                                      | -566  | - 44  | - 566                                       |
| Varição Não Conservativa (Δ)  |   | <b>-24,9</b>                                | <b>+113</b>                                 | <b>+21,6</b>                                | <b>-21,7</b>                                |
| Fluxo Residual para Zona Costeira (Saída advectiva – Entrada água costeira) | -11,2                                     | - 16,5                                      | -556  | - 42  | - 558,6                                     |

Tabela 5 - Fluxos de água e nutrientes para a porção terminal do estuário do Itajaí (médio e baixo estuário) no período de descarga fluvial elevada (período 4, descarga= 228m<sup>3</sup>/s). Valores positivos representam entrada para o estuário e negativos saída. A partir dos fluxos entrada e saída de água e nutrientes, foi determinado o balanço de massa para os nutrientes (D), mostrando que o sistema representou uma fonte (D positivo) ou sumidouro (D negativo) do nutriente.

| Período 4:<br>Descarga Fluvial = 228 m <sup>3</sup> /s | Água<br>10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /d | P-PO <sub>4</sub><br>10 <sup>6</sup> mmol/d | N-NH <sub>4</sub><br>10 <sup>6</sup> mmol/d | N-NO <sub>2</sub><br>10 <sup>6</sup> mmol/d | N-NO <sub>3</sub><br>10 <sup>6</sup> mmol/d |
|--|---|---|---|---|---|
| Descarga Fluvial (V <sub>Q</sub> )                     | 22,2                                      | 38,5  | 360   | 7,8   | 1280  |
| Escoamento Superficial (V <sub>AC</sub> )              | 1,6                                       | 1,9   | 6,3   |   | 43,6  |
| Rio Itajaí Mirim (V <sub>IM</sub> )                    | 1,64                                      | 1,8   | 39,2  | 1,4   | 79,8  |
| Esgoto Doméstico (V <sub>Esg.</sub> )                  |   | 19,2  | 135   |   |   |
| Indústria Pesq. (V <sub>IPesq.</sub> )                 |   | 1,0   | 24,9  |   |   |
| Intrusão Água do Mar (V <sub>F</sub> )                 | 6,9                                       | 5,2   | 16,9  | 2,4   | 27,2  |
| <b>Σ Entradas</b>                                      | <b>32,4</b>                               | <b>67,6</b>                                 | <b>582,4</b>                                | <b>11,6</b>                                 | <b>1431</b>                                 |
| Saída Advectiva p/ Zona Costeira (Vs)                  | -32,4                                     | - 32,0                                      | -777  | - 12,9                                      | - 1410                                      |
| Varição Não Conservativa (Δ)                           |   | <b>-35,6</b>                                | <b>+195</b>                                 | <b>+1,3</b>                                 | <b>-21,0</b>                                |
| Fluxo Residual para Zona Costeira                      | -25,5                                     | - 26,8                                      | -760  | - 10,5                                      | - 1383                                      |

## DISCUSSÃO

A descarga fluvial é apontada como um dos fatores de grande importância no controle da hidrodinâmica e, portanto, dos processos biogeoquímicos, em ambientes fluviais e estuarinos (BORSUK et al., 2004; DAGG et al, 2004; TAPPIN, 2002). A média histórica da descarga fluvial diária no Rio Itajaí, medida na estação de Indaial entre 1934 e 1998, foi de 228 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, com valores variando entre 17 e 5390 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (SCHETTINI, 2002). A variabilidade na descarga fluvial na Baía do Itajaí é elevada e não existe um padrão sazonal claro na ocorrência de picos. Períodos de baixa descarga são intercalados por pulsos de alta descarga, que ocorrem com mais frequência em fevereiro e outubro, mas com grande variabilidade interanual (Schettini, 2002).

No presente estudo, a descarga foi marcadamente elevada entre setembro e dezembro de 2004, com dois picos nos dias

14 de setembro e 25 de outubro, atingindo 1740 e 1940 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 5). No restante do ano a descarga foi baixa, principalmente no início de 2004, entre janeiro e abril (Figura 5). Alguns picos menores também foram registrados em dezembro de 2003 e julho de 2004. A variação da descarga fluvial mostrou ser um importante determinante da variação temporal das características do sistema, em grande escala. Entretanto, a resposta de cada variável à variação da descarga mostrou ser complexa, de modo que não foi encontrada uma correlação simples e direta entre descarga e as variáveis monitoradas. Este fato sugere que o funcionamento do sistema fluvial-estuarino está sujeito à interação de um conjunto de fatores que devem ser avaliados simultaneamente.

Na análise de agrupamento (Figura 4), o primeiro grupo correspondeu, de forma geral, ao período de baixa descarga fluvial. No segundo, a descarga foi mais elevada, particularmente

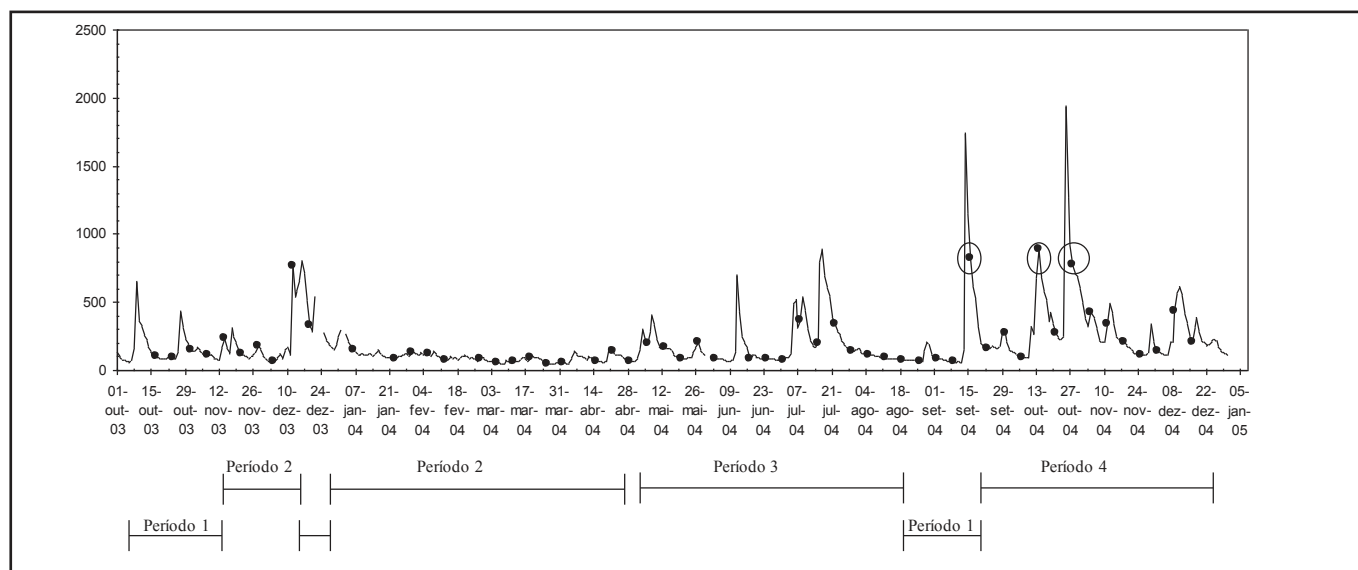


Figura 5 - Variação da descarga fluvial ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) mostrando os períodos individualizados pela análise de agrupamento. As elipses mostram as datas previamente excluídas

de setembro a dezembro de 2004. Desta forma a descarga fluvial foi a principal forçante responsável por esta primeira grande tendência. A formação dos subgrupos em cada um destes grandes períodos resultou da combinação da descarga fluvial e de sua influência sobre as variáveis do sistema em diferentes momentos do ano.

### Balanco de Massa

Os balanços de N e P foram calculados para os períodos extremos de descarga fluvial. Para avaliar a importância das principais vias de entrada e remoção de nutrientes e matéria orgânica no estuário, foram determinados os fluxos de fosfato e nitrogênio inorgânico dissolvido entre os compartimentos aqui definidos como médio e baixo estuário (Tabela 1). Os fluxos foram calculados para os períodos extremos do estudo, o período de baixa descarga e o período de maior descarga. A partir da determinação dos fluxos, foi estabelecido um balanço de massa para os nutrientes com o objetivo de compreender o papel do estuário na sua ciclagem nas duas situações de descarga fluvial.

### Período de Baixa Descarga

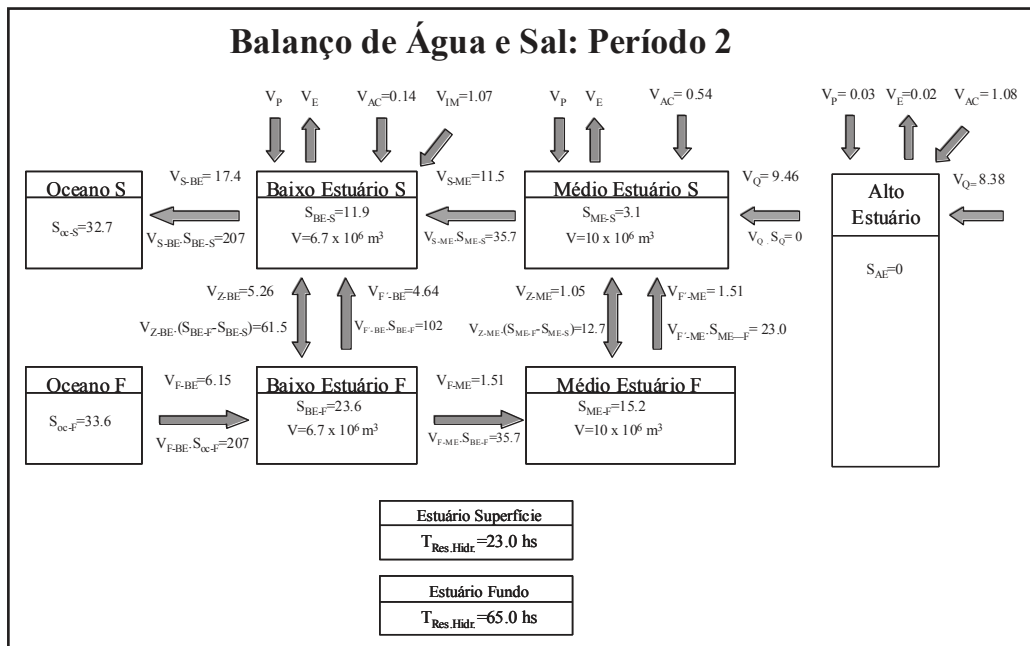
O estuário apresentou os maiores tempos de residência da água no período de baixa descarga fluvial, com a descarga fluvial média de  $97 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Os tempos de residência, considerando todo o estuário, foram de 23 h para a camada superficial e de 65 h para a camada de fundo (Figura 6). Estes tempos de residência estão um pouco diferentes dos calculados por Zaleski e Schettini (2002), de 15 h para a camada superficial e 50 h para a camada de fundo. Essa diferença está relacionada à menor descarga fluvial do presente estudo. Os tempos de residência calculados, embora obtidos através de estratégias amostrais diferentes e em situações diferentes, foram bastante próximos, o que é um bom indicativo da confiabilidade do modelo utilizado. Os tempos de residência foram calculados considerando todo

o médio e baixo estuário. Considerando-os separadamente, os tempos de residência do alto estuário para superfície e fundo seriam de, respectivamente 19 e 93 horas, o que mostra um aumento significativo, principalmente no fundo.

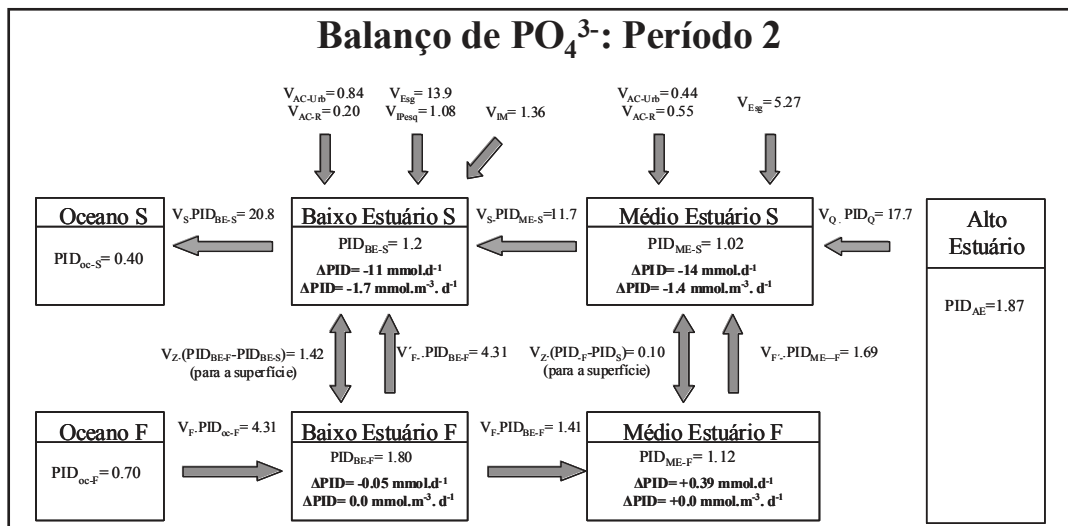
O balanço de água (Figura 6) mostrou que a descarga fluvial foi a principal via de entrada de água para o sistema. Entretanto, no período de baixa descarga, a entrada de água salgada para o sistema mostrou uma importância significativa, correspondendo a 54% do fluxo de água para o sistema. A influência da entrada da água marinha foi nítida no baixo e médio estuário nestas condições. Os resultados obtidos para o balanço de água, sal e nutrientes para o período de baixa descarga fluvial são mostrados na tabela 4.

### Fosfato

O fluxo de fosfato através da descarga fluvial foi a principal via de entrada para o médio e baixo estuário (Tabela 4, Figura 7). Entretanto, as entradas antropogênicas foram elevadas, principalmente em função do esgoto doméstico, que contribuiu com 42% das entradas de fosfato para o estuário no período de baixa descarga fluvial. Mesmo com a influência do esgoto e escoamento superficial, as concentrações de fosfato na superfície do médio e baixo estuário foram menores que a do alto estuário. Esta diminuição poderia ser ocasionada pela diluição causada pela entrada da água salgada. Além do efeito da diluição, os resultados do balanço de massa mostraram que, de fato, ocorreu uma diminuição do fosfato, além do previsto pela simples diluição (diminuição não conservativa, Figura 7). Assim, considerando os principais fluxos de fosfato para o médio e baixo estuário, o balanço correspondeu a uma diminuição não conservativa de fosfato de  $-14 \text{ mmol} \cdot \text{d}^{-1}$  e  $-11 \text{ mmol} \cdot \text{d}^{-1}$ , para o médio e baixo estuário, respectivamente (Figura 7). Esta diminuição poderia ser o resultado da assimilação fitoplanctônica, resultado da produção primária no sistema. Entretanto, em função da alta turbidez, as concentrações de clorofila-a regis-



**Figura 6** - Balanço de água e sal no período 2 (novembro de 2003 a abril de 2004) com descarga fluvial média de  $97 \text{ m}^3/\text{s}$ , correspondendo ao período de menor descarga ao longo do período estudado. As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As salinidades médias (S) e os volumes médios (V) de cada compartimento em superfície e fundo são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de água (V, em  $10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ ) e sal ( $V * S$ , em  $10^6 \text{ kg}/\text{d}$ ) entre os compartimentos são indicados pelas setas. Além dos fluxos entre os sistemas, foram estimadas entradas de água devido à descarga fluvial ( $V_Q$ ), precipitação ( $V_P$ ), evaporação ( $V_E$ ), escoamento superficial pela área de contribuição da bacia de drenagem ( $V_{AC}$ ) e Rio Itajaí-Mirim ( $V_{IM}$ ), principal tributário, que desemboca no baixo estuário. A partir do balanço de água e sal foram estimados os fluxos de mistura entre superfície e fundo ( $V_Z$ ) em cada compartimento. Os tempos de residência hidráulica ( $T_{Res.Hidr.}$  em horas) em cada camada, calculado a partir do volume do sistema e dos fluxos de água são mostrados nas caixas inferiores.



**Figura 7** - Balanço de fosfato (PID) no período 2 (novembro de 2003 a abril de 2004), período marcado pela baixa descarga fluvial, com média de  $97 \text{ m}^3/\text{s}$ . As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As concentrações médias de fosfato (PID em  $\text{mmol}/\text{m}^3$ ) em cada compartimento, em superfície e fundo, são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de fosfato a partir da descarga fluvial ( $V_Q * \text{PID}_Q$ , em  $\text{mmol}/\text{d}$ ) e entre os compartimentos ( $V_{\text{compartimento}} * \text{PID}_{\text{compartimento}}$ , em  $10^6 \text{ mmol}/\text{d}$ ) são indicados pelas setas. Além dos fluxos entre os sistemas, foram estimadas entradas de fosfato ( $10^6 \text{ mmol}/\text{d}$ ) devido ao esgoto doméstico ( $V_{Esq}$ ), escoamento superficial pela área de contribuição urbana ( $V_{AC-Urb}$ ) e rural ( $V_{AC-R}$ ) da bacia de drenagem e Rio Itajaí-Mirim ( $V_{IM}$ ), principal tributário, que desemboca no baixo estuário. Também foram estimados os fluxos de fosfato devido à mistura entre as águas de superfície e fundo ( $V_Z * (\text{PID}_{\text{entra}} - \text{PID}_{\text{saí}})$ ). A partir dos fluxos de entrada e saída em cada compartimento foi calculada a variação não conservativa de fosfato ( $\Delta \text{PID}$ ).  $\Delta \text{PID}$  positivo significa que houve aumento do fosfato, devido a processos internos no sistema; já  $\Delta \text{PID}$  negativo significa que os processos internos resultaram em diminuição de fosfato no sistema.

tradas no médio estuário no período foram, de forma geral, baixas, inferiores a  $2,0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dados de produtividade primária no estuário mostram que ela é baixa, particularmente na região interna (Pereira Filho et al., 2009), de modo que a assimilação pelo fitoplâncton é, provavelmente, pouco significativa, durante a maior parte do tempo.

Outra hipótese seria a remoção geoquímica, em função da interação do fosfato com o material em suspensão através da adsorção. A remoção por adsorção pode ser muito importante em estuários onde a concentração de MPS é elevada e tem sido classicamente mencionada como um dos principais processos em estuários que apresentam alta turbidez (DAGG et al., 2004, et al., 1986). A remoção ocorre principalmente na região de baixa salinidade devido às elevadas concentrações de MPS e ao aumento do pH (LEBO; SHARP, 1993, FROELICH, 1988), mas pode ser intensificada por eventos de ressuspensão de sedimentos (LANGKAU, 2012). Nesse sentido a atividade de dragagem, em função da ressuspensão provocada, pode contribuir com a adsorção de P.

Comparando o médio e baixo estuário, observa-se que a diminuição mais significativa ocorreu no médio estuário, em função de sua maior dimensão. Entretanto, considerando-se o fluxo não conservativo por volume, verifica-se que valores maiores foram registrados no baixo estuário. Esta tendência pode ser explicada pelo consumo biológico, que no baixo estuário pode ser significativo, principalmente no período de baixa descarga, já que as concentrações de clorofila-a nessa área foram as maiores de todo o estuário. A importância de cada processo na remoção de fosfato é de difícil determinação, mas considerando a alta concentração de MPS, alta turbidez e as concentrações de clorofila-a, a adsorção é provavelmente o principal processo.

Em síntese o estuário no período de baixa descarga fluvial, mesmo com as incertezas envolvidas na determinação dos balanços, mostrou ser um importante sumidouro de fosfato. Ainda assim, o estuário exportou para a região costeira aproximadamente  $16,5 \times 10^6 \text{ mmol P}\cdot\text{d}^{-1}$ . Considerando o balanço entre todos os fluxos de fosfato no médio e baixo estuário, pela drenagem continental, pelo aporte antropogênico ou através da intrusão da água do mar, aproximadamente 55% foram removidos do sistema. Este comportamento mostra a importância do sistema estuarino no controle das quantidades de fosfato exportadas para a região costeira.

### Nitrogênio Inorgânico Dissolvido

A ciclagem do nitrogênio em estuários é dependente de vários processos que resultam em seu consumo ou produção, além da interconversão das diversas formas de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID). O consumo de amônio, nitrito e nitrato pode ocorrer simultaneamente ao fosfato através da assimilação fitoplanctônica. Bactérias heterotróficas também podem contribuir com o consumo, em ambientes estuarinos e costeiros (MIDDELBURG E NIEUWENHUIZE, 2000, BRADLEY et al., 2010; MONETA et al., 2014), embora sua contribuição seja variável. Na ausência do consumo competitivo pela assimilação fitoplanctônica ou por bactérias, ocorre a nitrificação. A nitrificação bacteriana resulta em consumo de nitrogênio amoniacal,

o qual é transformado em nitrito. Por outro lado, o nitrogênio amoniacal pode ser produzido, diretamente no sistema, em função dos processos de mineralização da matéria orgânica no estuário. Quando ocorre aumento no pH, parte do nitrogênio amoniacal pode passar para a forma não ionizada ( $\text{NH}_3$ ), muito volátil e ser transferida para a atmosfera. O nitrito, formado pela oxidação do nitrogênio amoniacal, pode ser também oxidado até nitrato, o que corresponde ao segundo passo da nitrificação. Em condições de hipoxia, o nitrato pode ser reduzido a nitrito e a nitrogênio amoniacal. Em ambientes com elevada carga de matéria orgânica, o nitrato pode ser reduzido a nitrito e então a nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ) através da denitrificação, sendo então perdido para a atmosfera. O N também pode entrar no sistema através da fixação do  $\text{N}_2$  por cianobactérias. Todos os processos podem ocorrer simultaneamente, de forma dinâmica, de modo que é difícil determinar exatamente a importância de cada um, avaliando-se apenas as concentrações dos compostos nitrogenados. Entretanto, a avaliação dos fluxos não conservativos das principais formas de NID pode dar indícios dos processos que estão ocorrendo ao longo do sistema estuarino.

Os fluxos de N-amoniacal mostraram que as entradas relacionadas ao esgoto doméstico foram significativas, correspondendo a cerca de 30% de todas as entradas contabilizadas (Tabela 4). O balanço de massa mostrou que ocorreram aumentos não conservativos em todos os compartimentos do estuário, exceto para a superfície do médio estuário (Figura 8). Nessa região, o balanço mostrou diminuição não conservativa do N-amoniacal (Figura 8). Como a assimilação fitoplanctônica no médio e alto estuário é provavelmente pouco expressiva, pelas baixas concentrações de clorofila-a, a remoção do nitrogênio amoniacal nessa região está relacionada ao consumo bacteriano, seja por bactérias heterotróficas ou pela nitrificação.

Berounsky e Nixon (1990) demonstraram que a nitrificação é muito sensível à temperatura, aumentando de forma exponencial com a mesma. Eles encontraram taxas de nitrificação, durante o verão, no estuário do Rio Providence (Narragansett Bay) de até  $10 \text{ mmol N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ , na sua porção superior. No caso do médio estuário do Itajaí, a variação não conservativa de nitrogênio amoniacal, na superfície, foi de  $-5,5 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ , podendo, portanto, ser atribuída a nitrificação. As altas temperaturas e altas concentrações de nitrito do período apoiam esta evidência. Entretanto, o valor exato das taxas de nitrificação não pode ser determinado, já que a variação inclui também a formação do nitrogênio amoniacal através da mineralização da matéria orgânica, que pode estar subestimando parte da nitrificação. A assimilação heterotrófica de nutrientes por bactérias também pode contribuir com esse consumo, principalmente em estuários que apresentam elevadas concentrações de nutrientes e turbidez.

Os demais compartimentos do estuário apresentaram aumento de nitrogênio amoniacal. Estes aumentos foram mais significativos no baixo estuário, onde o fluxo não conservativo foi de  $7,0 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  na superfície e de  $16,7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  no fundo. Este aumento está provavelmente subestimado, pois quantidades variáveis foram nitrificadas dentro do estuário. Os aumentos de nitrogênio amoniacal, apesar da nitrificação, e até da assimilação fitoplanctônica na superfície do baixo estuário, sugerem que o metabolismo do sistema apresenta um balanço

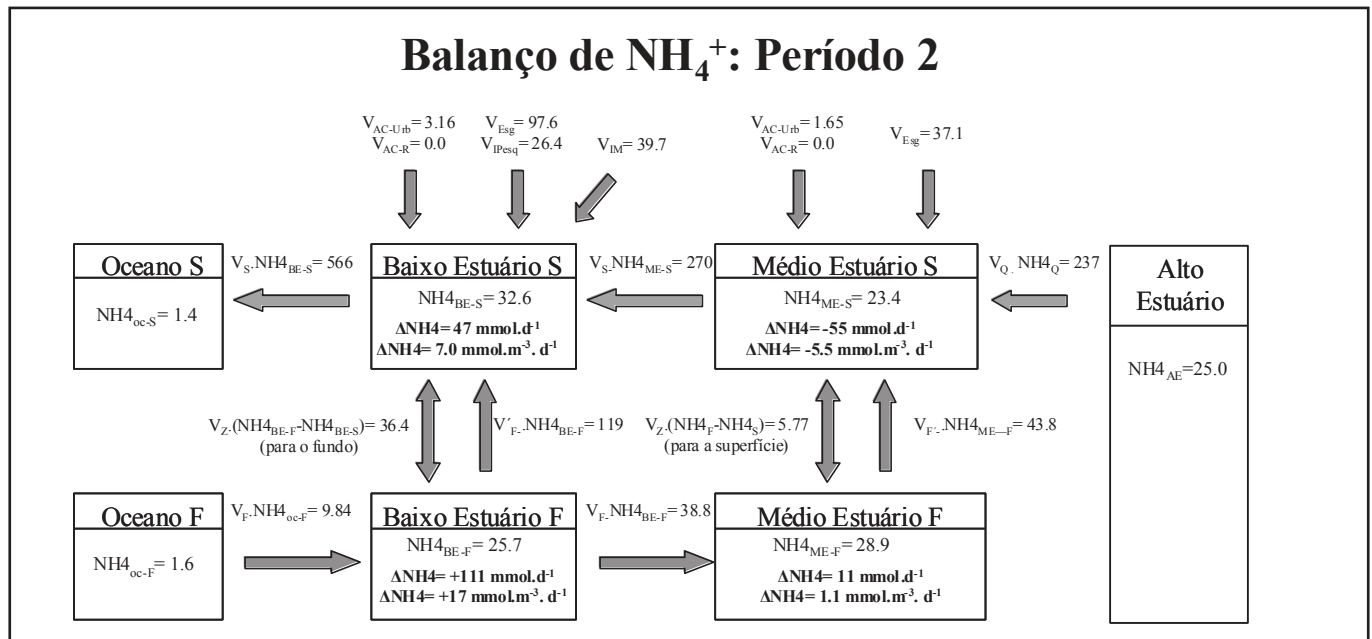
heterotrófico. Esta tendência pode ser decorrente da grande entrada de matéria orgânica no baixo estuário. As indústrias de processamento de pescado, por exemplo, além do lançamento de seus efluentes no estuário (o que foi estimado e contabilizado nos balanços) lançam também quantidades variáveis de resíduos sólidos diretamente no ambiente. Parte deste aporte externo de matéria orgânica, em função da baixa descarga, é mineralizado no estuário, resultando na produção interna de nitrogênio amoniacal. A matéria orgânica particulada lançada no estuário tende a sedimentar, o que aumenta a produção de nitrogênio amoniacal no fundo. Além disso, como no fundo não há luz, a assimilação fitoplanctônica não remove, de forma significativa, o nitrogênio amoniacal por assimilação. As baixas concentrações de oxigênio neste período, as menores de todo o estudo, apoiam esta ideia.

Outro fator a ser considerado é a atividade de dragagem para manutenção do canal de navegação do Porto de Itajaí, realizada continuamente no baixo estuário. A dragagem, na época, era efetuada por injeção de água no fundo, provocando ressuspensão dos sedimentos depositados, podendo potencialmente disponibilizar o conteúdo da água intersticial, normalmente rica em nitrogênio amoniacal e contribuindo com o aumento de nitrogênio amoniacal no fundo.

Considerando todas as entradas de nitrogênio amoniacal

contabilizadas, o estuário transferiu para a zona costeira aproximadamente  $556 \times 10^6$  mmol de  $\text{NH}_4^+$ .d<sup>-1</sup> no período de baixa descarga fluvial, ou o equivalente a 123% de todas as entradas de nitrogênio amoniacal contabilizadas (Tabela 4). Este valor elevado pode estar ligado às incertezas nas estimativas de entradas externas de nitrogênio amoniacal. No cálculo do balanço foram incluídas estimativas das entradas de nitrogênio amoniacal em função do esgoto doméstico e das indústrias pesqueiras. No caso específico das indústrias pesqueiras, a estimativa foi feita considerando a estatística de desembarque total de pescado e processamento de pescado. Como as espécies de pescado podem variar e o processamento também, em função do foco das capturas, a estimativa pode não ter sido suficientemente acurada. Entretanto, mesmo considerando as incertezas, o excesso bastante significativo de nitrogênio amoniacal sugere que o estuário apresentou um balanço heterotrófico no período. Esse balanço heterotrófico estaria ainda subestimado, já que parte do nitrogênio amoniacal poderia ter sido consumido por bactérias, o que não foi considerado no modelo.

O balanço de nitrito (Figura 9) mostrou um aumento não-conservativo em todos os compartimentos do estuário, no período de baixa descarga. Este aumento evidencia a nitrificação no estuário, bastante intensa no período em função da temperatura elevada e maior tempo de residência, como já foi



**Figura 8** - Balanço de amônio ( $\text{NH}_4$ ) no período 2 (novembro de 2003 a abril de 2004), período marcado pela baixa descarga fluvial, com média de 97 m<sup>3</sup>/s. As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As concentrações médias de amônio ( $\text{NH}_4$  em mmol/m<sup>3</sup>) em cada compartimento, em superfície e fundo, são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de amônio a partir da descarga fluvial ( $V_Q \cdot \text{NH}_4_Q$ , em mmol/d) e entre os compartimentos ( $V_{\text{compartimento}} \cdot \text{NH}_4_{\text{compartimento}}$ , em  $10^6$ mmol/d) são indicados pelas setas. Além dos fluxos entre os sistemas, foram estimadas entradas de amônio ( $10^6$  mmol/d) devido ao esgoto doméstico ( $V_{\text{Esg}}$ ), escoamento superficial pela área de contribuição urbana ( $V_{\text{AC-Urb}}$ ) e rural ( $V_{\text{AC-R}}$ ) da bacia de drenagem e Rio Itajaí-Mirim ( $V_{\text{IM}}$ ), principal tributário, que desemboca no baixo estuário. Também foram estimados os fluxos de amônio devido à mistura entre as águas de superfície e fundo ( $V_Z \cdot (\text{NH}_4_{\text{entra}} - \text{NH}_4_{\text{saí}})$ ). A partir dos fluxos de entrada e saída em cada compartimento foi calculada a variação não conservativa de amônio ( $\Delta\text{NH}_4$ ).  $\Delta\text{NH}_4$  positivo significa que houve aumento do amônio, devido a processos internos no sistema; já  $\Delta\text{NH}_4$  negativo significa que os processos internos resultaram em diminuição de  $\text{NH}_4$  no sistema.

discutido. As maiores variações ocorreram em superfície, no médio e no baixo estuário, com valores de 0,8 e 1,6 mmol.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 9). Estas diferenças estão relacionadas provavelmente às diferenças de oxigênio em cada camada. As baixas concentrações de oxigênio dissolvido, particularmente no fundo, podem inibir a nitrificação. As menores concentrações de oxigênio de todo o estudo foram registradas neste período, na camada de fundo. No médio estuário, embora a concentração média de oxigênio tenha sido de aproximadamente 4,0 mg.L<sup>-1</sup>, em algumas situações as concentrações chegaram a 2,0 mg.L<sup>-1</sup> no momento da amostragem, podendo ter atingido níveis mais críticos em ocasiões específicas.

O balanço entre todas as entradas e saídas de nitrito no estuário, resultou em um fluxo líquido de nitrito para a zona costeira de aproximadamente 42 x 10<sup>6</sup> mmol.d<sup>-1</sup> de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Tabela 4), ou o equivalente a 188 % de todas as entradas para o sistema, o que é atribuído à nitrificação.

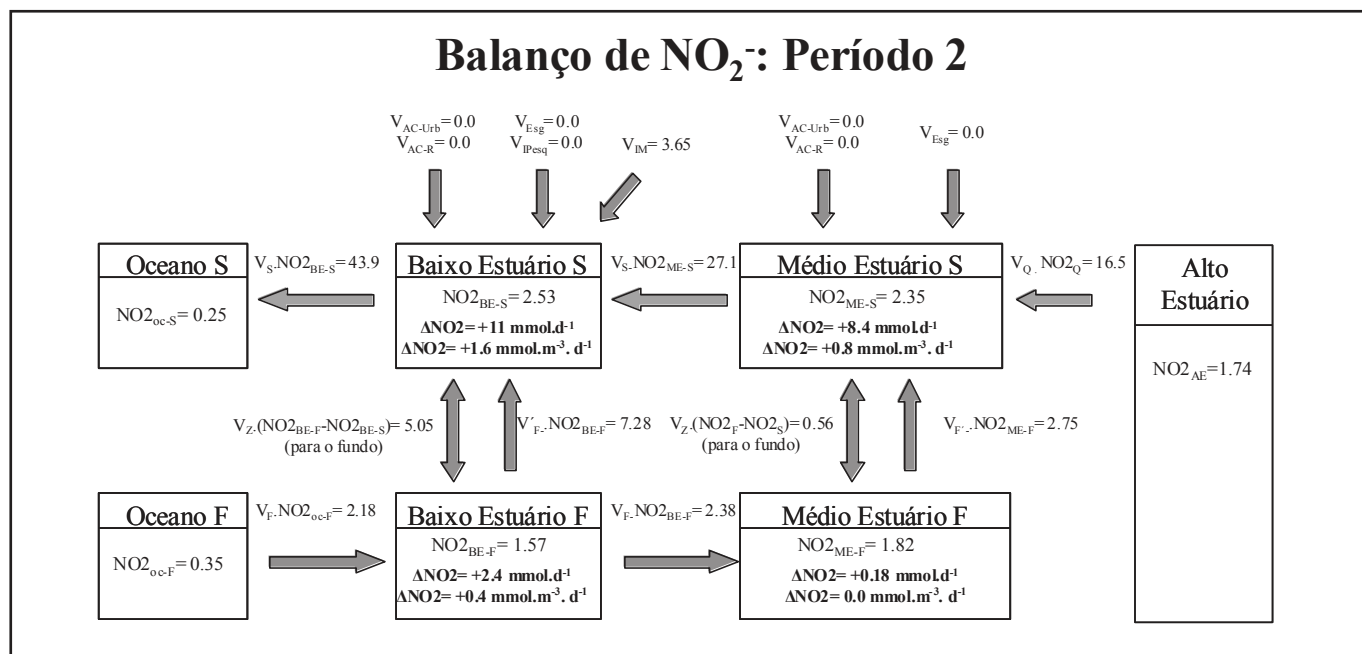
O balanço de nitrato mostrou aumentos nas camadas de fundo e diminuição na superfície do baixo e médio estuário (Figura 10). Considerando o aumento de nitrito em todos os compartimentos e todas as evidências da elevada nitrificação no período, era esperado que também ocorresse aumento de nitrato. Entretanto este aumento só foi registrado, de forma significativa, na camada de fundo do baixo estuário, o que mostra ser coerente com as concentrações de oxigênio nesta camada, geralmente as maiores de todo o estuário no período, estimulando

a nitrificação. Por outro lado, a diminuição do nitrato nos demais compartimentos pode ser atribuída ao consumo por bactérias heterotróficas. Considerando que o consumo pelo fitoplâncton é pouco importante, pela alta turbidez e baixas concentrações de clorofila-a, a diminuição poderia ser ocasionada pela assimilação bacteriana, cuja importância é aumentada nessa condição (MIDDELBURG; NIEUWENHUIZE, 2000, BRADLEY et al., 2010). Outra possibilidade seria o uso do nitrato como acceptor de elétrons por bactérias, em condições de hipoxia e anoxia. Estes processos ocorrem em estuários sujeitos a elevada carga orgânica. Entretanto eles geralmente são restritos aos sedimentos, pois eles são inibidos pela presença de oxigênio dissolvido (WADA & HATTORI, 2000). As concentrações de oxigênio do período foram baixas, mas em nenhum momento foi registrada anoxia.

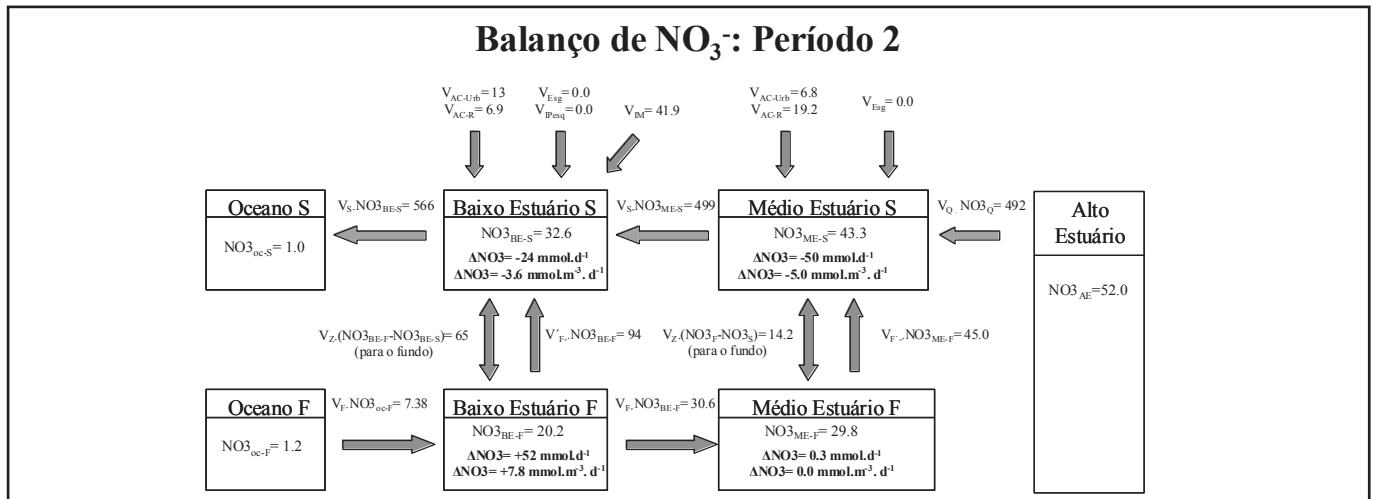
Durante o período de baixa descarga, o estuário mostrou um fluxo de nitrato para a região costeira de aproximadamente 560x10<sup>6</sup> mmol.d<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Tabela 4) cerca de 95% do total que o sistema recebeu, mostrando apenas pequenas alterações no estuário, ao contrário do nitrogênio amoniacal.

### Período de Descarga Elevada

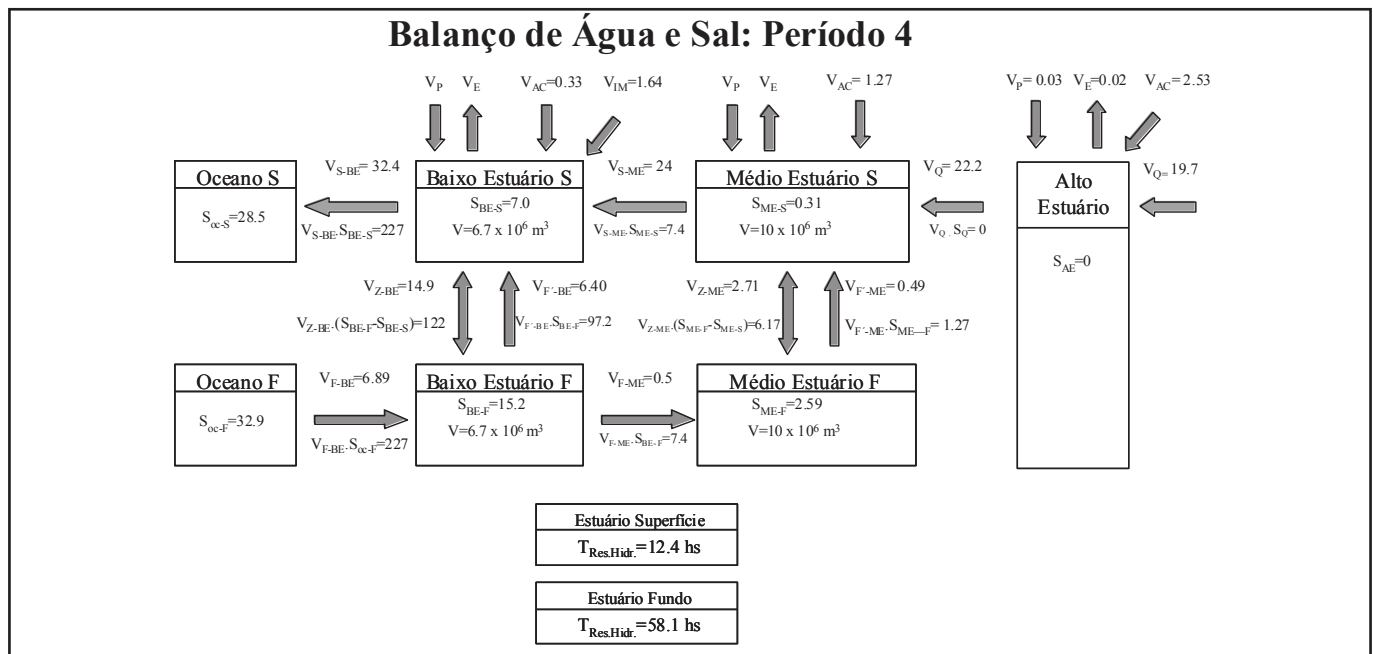
O período correspondendo aos meses de setembro a dezembro de 2004, foi caracterizado pela descarga fluvial mais elevada, ficando em torno de 228 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, um aumento de 240 % se comparado com o período de menor descarga. Os tempos de



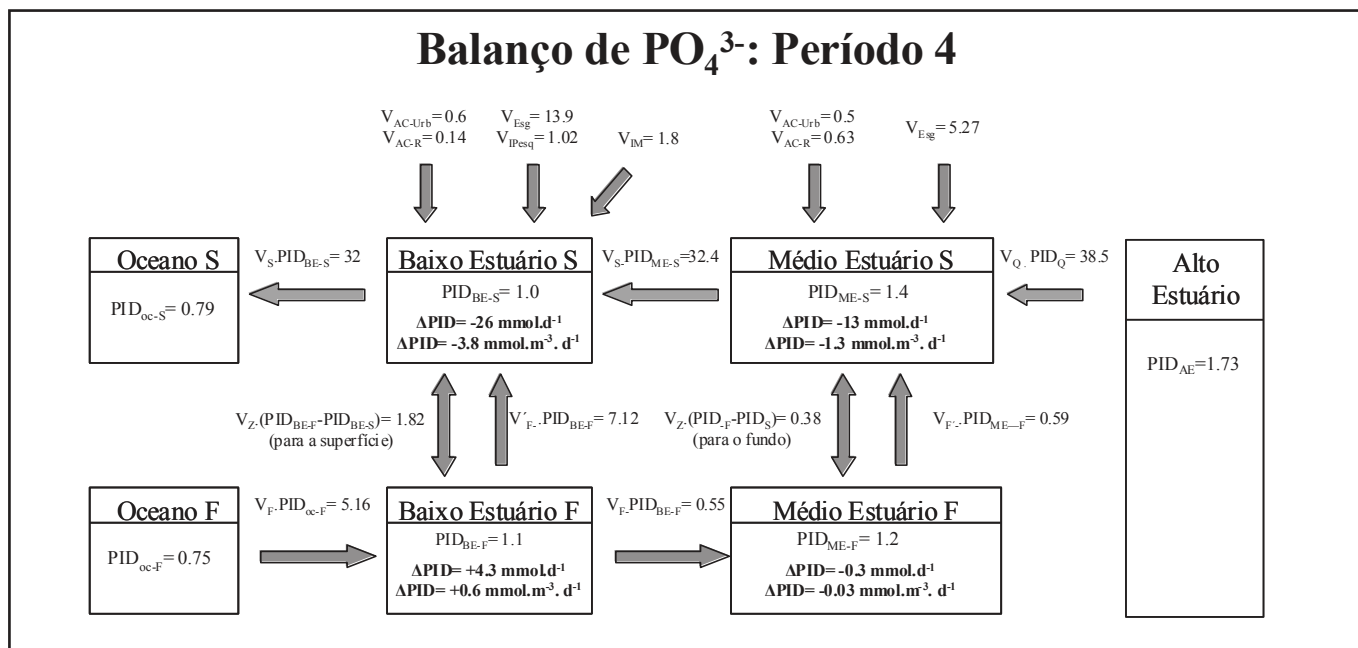
**Figura 9** - Balanço de nitrito (NO<sub>2</sub>) no período 2 (novembro de 2003 a abril de 2004), período marcado pela baixa descarga fluvial, com média de 97 m<sup>3</sup>/s. As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As concentrações médias de nitrito (NO<sub>2</sub> em mmol/m<sup>3</sup>) em cada compartimento, em superfície e fundo, são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de nitrito a partir da descarga fluvial (V<sub>Q</sub>·NO<sub>2Q</sub>, em mmol/d), do Rio Itajaí-Mirim (V<sub>IM</sub>) e entre os compartimentos (V<sub>compartimento</sub> · NO<sub>2compartimento</sub>, em 10<sup>6</sup>mmol/d) são indicados pelas setas. Também foram estimados os fluxos de nitrito devido à mistura entre as águas de superfície e fundo (V<sub>Z</sub>·(NO<sub>2entra</sub>-NO<sub>2sai</sub>)). A partir dos fluxos de entrada e saída em cada compartimento foi calculada a variação não conservativa de nitrito (ΔNO<sub>2</sub>). ΔNO<sub>2</sub> positivo significa que houve aumento do nitrito, devido a processos internos no sistema; já ΔNO<sub>2</sub> negativo significa que os processos internos resultaram em diminuição de NO<sub>2</sub> no sistema.



**Figura 10** - Balanço de nitrato (NO<sub>3</sub>) no período 2 (novembro de 2003 a abril de 2004), período marcado pela baixa descarga fluvial, com média de 97 m<sup>3</sup>/s. As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As concentrações médias de nitrato (NO<sub>3</sub> em mmol/m<sup>3</sup>) em cada compartimento, em superfície e fundo, são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de nitrato a partir da descarga fluvial ( $V_Q \cdot NO_{3Q}$ , em mmol/d) e entre os compartimentos ( $V_{compartimento} \cdot NO_{3compartimento}$ , em 10<sup>6</sup>mmol/d) são indicados pelas setas. Além dos fluxos entre os sistemas, foram estimadas entradas de nitrato (10<sup>6</sup> mmol/d) devido ao esgoto doméstico ( $V_{Esg}$ ), escoamento superficial pela área de contribuição urbana ( $V_{AC-Urb}$ ) e rural ( $V_{AC-R}$ ) da bacia de drenagem e Rio Itajaí-Mirim ( $V_{IM}$ ), principal tributário, que desemboca no baixo estuário. Também foram estimados os fluxos de nitrato devido à mistura entre as águas de superfície e fundo ( $V_Z \cdot (NO_{3entra} - NO_{3saí})$ ). A partir dos fluxos de entrada e saída em cada compartimento foi calculada a variação não conservativa de nitrato ( $\Delta NO_3$ ).  $\Delta NO_3$  positivo significa que houve aumento do nitrato, devido a processos internos no sistema; já  $\Delta NO_3$  negativo significa que os processos internos resultaram em diminuição de NO<sub>3</sub> no sistema.



**Figura 11** - Balanço de água e sal no período 4 (setembro a dezembro de 2004) com descarga fluvial média de 228 m<sup>3</sup>/s, correspondendo ao período de alta descarga ao longo do período estudado. As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As salinidades médias (S) e os volumes médios (V) de cada compartimento em superfície e fundo são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de água (V, em 10<sup>6</sup>m<sup>3</sup>/d) e sal ( $V \cdot S$ , em 10<sup>6</sup> kg/d) entre os compartimentos são indicados pelas setas. Além dos fluxos entre os sistemas, foram estimadas entradas de água devido à descarga fluvial ( $V_Q$ ), precipitação ( $V_P$ ), evaporação ( $V_E$ ), escoamento superficial pela área de contribuição da bacia de drenagem ( $V_{AC}$ ) e Rio Itajaí-Mirim ( $V_{IM}$ ), principal tributário, que desemboca no baixo estuário. A partir do balanço de água e sal foram estimados os fluxos de mistura entre superfície e fundo ( $V_Z$ ) em cada compartimento. Os tempos de residência hidráulica ( $T_{Res.Hidr.}$ , em horas) em cada camada, calculado a partir do volume do sistema e dos fluxos de água são mostrados nas caixas inferiores.



**Figura 12:** Balço de fósforo (PID) no período 4 (setembro a dezembro de novembro de 2004), período marcado pela alta descarga fluvial, com média de 228 m<sup>3</sup>/s. As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As concentrações médias de fósforo (PID em mmol/m<sup>3</sup>) em cada compartimento, em superfície e fundo, são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de fósforo a partir da descarga fluvial ( $V_Q \cdot \text{PID}_Q$ , em mmol/d) e entre os compartimentos ( $V_{\text{compartimento}} \cdot \text{PID}_{\text{compartimento}}$ , em 10<sup>6</sup>mmol/d) são indicados pelas setas. Além dos fluxos entre os sistemas, foram estimadas entradas de fósforo (10<sup>6</sup> mmol/d) devido ao esgoto doméstico ( $V_{\text{Esg}}$ ), escoamento superficial pela área de contribuição urbana ( $V_{\text{AC-Urb}}$ ) e rural ( $V_{\text{AC-R}}$ ) da bacia de drenagem e Rio Itajaí-Mirim ( $V_{\text{IM}}$ ), principal tributário, que desemboca no baixo estuário. Também foram estimados os fluxos de fósforo devido à mistura entre as águas de superfície e fundo ( $V_Z \cdot (\text{PID}_{\text{entra}} - \text{PID}_{\text{saí}})$ ). A partir dos fluxos de entrada e saída em cada compartimento foi calculada a variação não conservativa de fósforo ( $\Delta \text{PID}$ ).  $\Delta \text{PID}$  positivo significa que houve aumento do fósforo, devido a processos internos no sistema; já  $\Delta \text{PID}$  negativo significa que os processos internos resultaram em diminuição de fósforo no sistema.

residência hidráulica para o período foram de aproximadamente 12 horas para a camada superficial e 58 horas para a camada de fundo. Com a maior descarga o estuário apresentou diminuição significativa da salinidade, de modo que as maiores misturas ocorreram no baixo estuário (Figura 11). Os resultados obtidos para o balanço de água, sal e nutrientes para o período de alta descarga fluvial são mostrados na tabela 5.

### Fósforo

O principal fluxo de fósforo para o estuário foi devido à descarga fluvial, que representou 57% de todas as entradas. Mais uma vez, o esgoto doméstico mereceu destaque. Ele representou 28% das entradas no médio e baixo estuário. Assim como no período de menor descarga, o fósforo apresentou remoção no estuário, com exceção da camada de fundo do baixo estuário, onde ocorreu ligeiro aumento (Figura 12). As maiores remoções ocorreram no baixo estuário, onde houve maior interação entre a água continental e marinha.

No período de maior descarga fluvial, o estuário apresentou um transporte para a zona costeira de  $27 \times 10^6 \text{ mmol.d}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$ . Considerando todas as entradas para o médio e baixo estuário, aproximadamente 53% do fósforo foi removido no sistema. O efeito de remoção do fósforo está associado provavelmente à

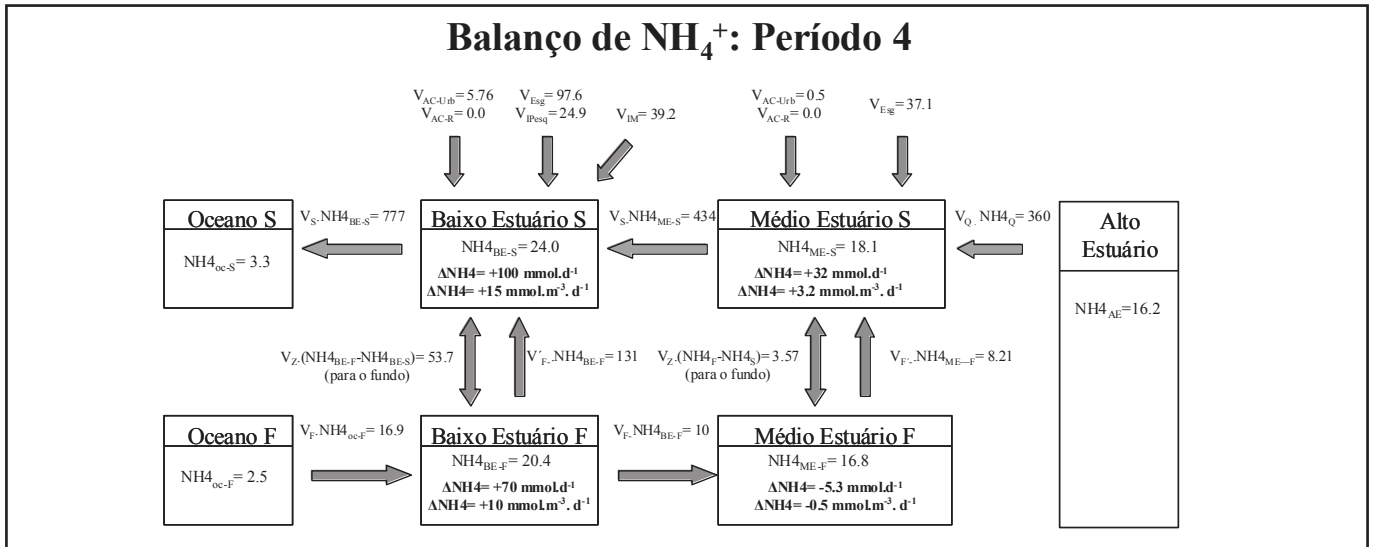
adsorção, como discutido anteriormente, embora a assimilação bacteriana não possa ser descartada. Como a adsorção é mais intensa na região onde é percebido o efeito da salinidade, ela se tornou mais significativa no baixo estuário nesse período. Isso porque, apenas nessa região foi observado influência da salinidade nesse período, em função da maior descarga fluvial. O alto estuário praticamente não apresentou salinidade neste período.

### Nitrogênio

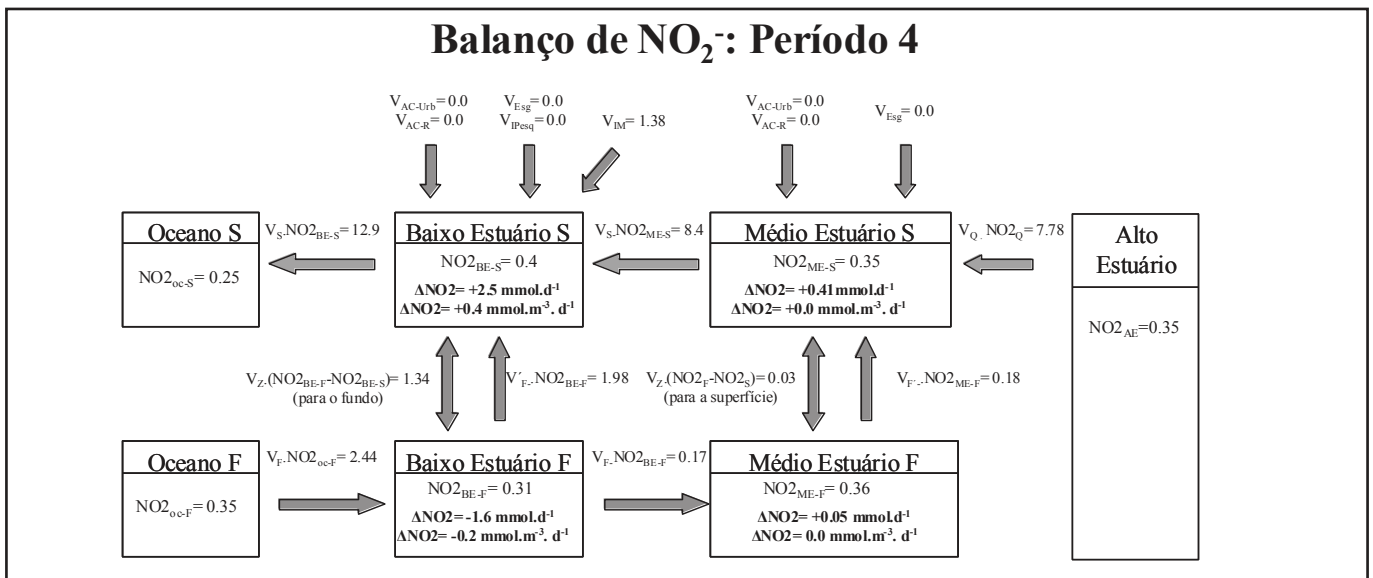
No período de descarga elevada foram observados, de forma geral, aumentos significativos de nitrogênio amoniacal, com exceção da camada de fundo do médio estuário. Os maiores fluxos não conservativos foram novamente registrados no baixo estuário, com o máximo de  $15,5 \text{ mmol.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  na superfície, região que recebe maior aporte de resíduo orgânico pela ação antropogênica (Figura 13). O estuário apresentou transporte líquido para a zona costeira de aproximadamente  $760 \times 10^6 \text{ mmol.d}^{-1}$  de  $\text{NH}_4^+$  neste período. Este transporte corresponde a 130% de todas as entradas no período, ficando muito próximo ao período de baixa descarga. Em síntese, apesar da maior descarga, o estuário também apresentou um balanço metabólico heterotrófico neste período.

O balanço do nitrito (Figura 14) mostrou que, no

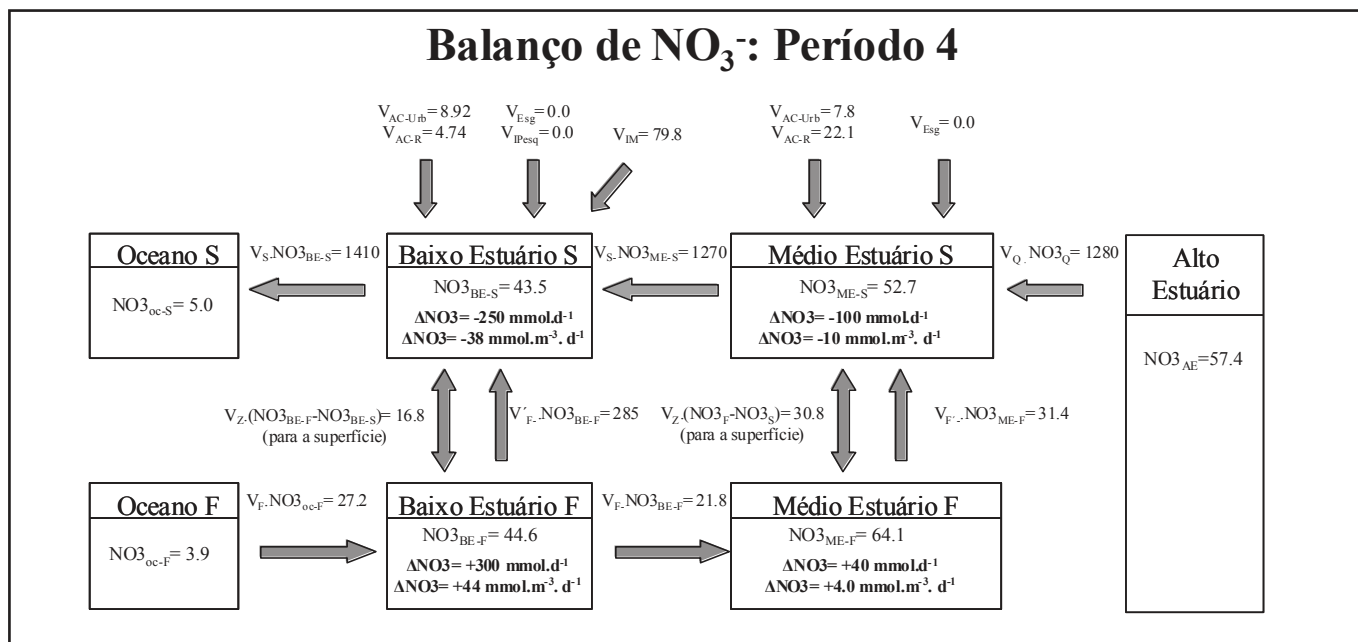




**Figura 13** - Balanço de amônio (NH<sub>4</sub>) no período 4 (setembro a dezembro de 2004), período marcado pela alta descarga fluvial, com média de 228 m<sup>3</sup>/s. As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As concentrações médias de amônio (NH<sub>4</sub> em mmol/m<sup>3</sup>) em cada compartimento, em superfície e fundo, são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de amônio a partir da descarga fluvial ( $V_Q \cdot NH4_Q$ , em mmol/d) e entre os compartimentos ( $V_{compartimento} \cdot NH4_{compartimento}$ , em 10<sup>6</sup>mmol/d) são indicados pelas setas. Além dos fluxos entre os sistemas, foram estimadas entradas de amônio (10<sup>6</sup> mmol/d) devido ao esgoto doméstico ( $V_{Esg}$ ), escoamento superficial pela área de contribuição urbana ( $V_{AC-Urb}$ ) e rural ( $V_{AC-R}$ ) da bacia de drenagem e Rio Itajaí-Mirim ( $V_{IM}$ ), principal tributário, que desemboca no baixo estuário. Também foram estimados os fluxos de amônio devido à mistura entre as águas de superfície e fundo ( $V_Z \cdot (NH4_{entra} - NH4_{sai})$ ). A partir dos fluxos de entrada e saída em cada compartimento foi calculada a variação não conservativa de amônio ( $\Delta NH4$ ).  $\Delta NH4$  positivo significa que houve aumento do amônio, devido a processos internos no sistema; já  $\Delta NH4$  negativo significa que os processos internos resultaram em diminuição de NH<sub>4</sub> no sistema.



**Figura 14** - Balanço de nitrito (NO<sub>2</sub>) no período 4 (setembro a dezembro 2004), período marcado pela alta descarga fluvial, com média de 228 m<sup>3</sup>/s. As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As concentrações médias de nitrito (NO<sub>2</sub> em mmol/m<sup>3</sup>) em cada compartimento, em superfície e fundo, são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de nitrito a partir da descarga fluvial ( $V_Q \cdot NO2_Q$ , em mmol/d), do Rio Itajaí-Mirim ( $V_{IM}$ ) e entre os compartimentos ( $V_{compartimento} \cdot NO2_{compartimento}$ , em 10<sup>6</sup>mmol/d) são indicados pelas setas. Também foram estimados os fluxos de nitrito devido à mistura entre as águas de superfície e fundo ( $V_Z \cdot (NO2_{entra} - NO2_{sai})$ ). A partir dos fluxos de entrada e saída em cada compartimento foi calculada a variação não conservativa de nitrito ( $\Delta NO2$ ).  $\Delta NO2$  positivo significa que houve aumento do nitrito, devido a processos internos no sistema; já  $\Delta NO2$  negativo significa que os processos internos resultaram em diminuição de NO<sub>2</sub> no sistema.



**Figura 15** - Balanço de nitrato (NO<sub>3</sub>) no período 4 (setembro a dezembro de 2004), período marcado pela alta descarga fluvial, com média de 228 m<sup>3</sup>/s. As caixas representam os compartimentos do estuário (Alto Estuário, AE, Médio Estuário, ME, e Baixo Estuário, BE) em superfície (s) e fundo (f). As concentrações médias de nitrato (NO<sub>3</sub> em mmol/m<sup>3</sup>) em cada compartimento, em superfície e fundo, são mostradas dentro das caixas. Os fluxos advectivos de nitrato a partir da descarga fluvial ( $V_Q \cdot NO_{3Q}$ , em mmol/d) e entre os compartimentos ( $V_{compartimento} \cdot NO_{3compartimento}$ , em 10<sup>6</sup>mmol/d) são indicados pelas setas. Além dos fluxos entre os sistemas, foram estimadas entradas de nitrato (10<sup>6</sup> mmol/d) devido ao esgoto doméstico ( $V_{Esg}$ ), escoamento superficial pela área de contribuição urbana ( $V_{AC-Urb}$ ) e rural ( $V_{AC-R}$ ) da bacia de drenagem e Rio Itajaí-Mirim ( $V_{IM}$ ), principal tributário, que desemboca no baixo estuário. Também foram estimados os fluxos de nitrato devido à mistura entre as águas de superfície e fundo ( $V_Z \cdot (NO_{3entra} - NO_{3sai})$ ). A partir dos fluxos de entrada e saída em cada compartimento foi calculada a variação não conservativa de nitrato ( $\Delta NO_3$ ).  $\Delta NO_3$  positivo significa que houve aumento do nitrato, devido a processos internos no sistema; já  $\Delta NO_3$  negativo significa que os processos internos resultaram em diminuição de NO<sub>3</sub> no sistema.

período de descarga mais elevada, os fluxos de nitrito foram muito menores que no período de baixa vazão, de forma geral muito pouco significativos. De fato, as próprias concentrações de nitrito no período foram muito inferiores ao período 1, o que também apoia esta ideia. O transporte líquido de nitrito para a zona costeira foi de  $10,5 \times 10^6$  mmol.d<sup>-1</sup> de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, o que corresponde a cerca de 90% de todas as entradas para o estuário.

Os fluxos de nitrato mostraram aumento no fundo e diminuição na camada superficial, em ambos os compartimentos do estuário (Figura 15). A diminuição do nitrato na superfície poderia estar relacionada à época do cultivo do arroz irrigado, onde ocorre captação de água da região do médio e alto estuário para a manutenção das culturas. A elevada assimilação de nutrientes nitrogenados pelo arroz irrigado é bem conhecida (Ex.: LINQUIST et al., 2011). Já os aumentos no fundo poderiam ser atribuídos à nitrificação, como também já foi mencionado. Na região do médio estuário o aumento de  $4.0$  mmol.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> está dentro das taxas que podem ser justificadas pela nitrificação. No entanto, na região do baixo estuário a variação não conservativa foi muito elevada e não pode ser explicada apenas pela nitrificação, de modo que a origem destes fluxos fica não resolvida. A influência dos picos de descarga no período de baixa descarga fluvial pode ser a origem do problema, fazendo com que o estuário estivesse passando por mudanças, após a

“lavagem” pela alta descarga fluvial registrada antes e até durante este período. Assim, o período de alta descarga fluvial, poderia estar sofrendo o efeito das mudanças provocadas pelos pulsos de descarga, de modo que ele não representa uma condição de “steady-state”. Neste caso, os balanços calculados para o período devem ser tratados com cuidado, já que o modelo proposto pelo Loicz pressupõe esta condição para ser utilizado.

## CONCLUSÕES

O estuário mostrou ser um importante “sumidouro” de fosfato, removendo em torno de 50% do total que entra no sistema. O principal processo responsável por esta remoção foi, provavelmente, a adsorção ao material particulado em suspensão na região estuarina, embora o consumo heterotrófico por bactérias também pode ter contribuído (pelo aumento observado para os nutrientes nitrogenados) e, em menor grau, o consumo fitoplanctônico (pela baixa clorofila-a e alta turbidez).

O efeito da remoção de fosfato pelo estuário pode ser o responsável pela tendência de grande diminuição da produtividade primária e biomassa fitoplanctônica que ocorre no limite externo da pluma do Rio Itajaí, na região costeira, o que vem sendo observado em estudos anteriores (SCHETTINI et

al., 1998; RÖRIG et al., 2003) e que mostrou ser limitada pelo fosfato (PEREIRA FILHO et al., 2009).

O balanço de massa mostrou pouca variação para o nitrato e aumento não conservativo de nitrogênio amoniacal e nitrito nas regiões do médio e baixo estuário, sugerindo ser um ambiente dominado por processos de mineralização de matéria orgânica e nitrificação.

Foi evidenciada a importância da contribuição das entradas relacionadas de N e P a partir do esgoto doméstico na região do médio e baixo estuário. Ele contribuiu com 28 a 42% das entradas de fosfato e 23 a 30% das entradas de N-amoniacal para a região do baixo e médio estuário.

## REFERÊNCIAS

- ALLAN, J.D. *Stream Ecology: structure and function of running waters*. London: Chapman & Hall. 388p. 1996.
- BEROUNSKY, V.M.; NIXON, S.W. Temperature and the annual cycle of nitrification in waters of Narragansett Bay. *Limnol. Oceanogr.*, v.35, n.7, p. 1610-1617, 1990.
- Bianchi, T.S. *Biogeochemistry of Estuaries*. Oxford Press. 2007.
- BORSUK, M.E.; STOW, C.A.; RECKHOW, K.H. Confounding Effect of Flow on Estuarine Response to Nitrogen Loading. *Journal of Environmental Engineering*, v.130, n.6, p. 605-614, 2004.
- BRADLEY, P.B.; SANDERSON, M.P.; FRISCHER, M.E.; BROFFT, J.; BOOTH, M.G.; KERKHOF, L.J.; BRONK, 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, p. 429-441, 2010.
- DAGG, M. et al. Transformation of Dissolved Materials on Continental Shelves Influenced by Large Rivers: Plume Processes. *Continental Shelf Research*, v.24, p. 833-858, 2004.
- DAY JR, J.W.; YANEZ-ARANCIBIA, A. KEMP, W.M.; CRUMP, B.C. 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. p. 1-18. 2012
- DIAZ, R.J. Overview of Hypoxia Around the World. *Journal of Environmental Quality*, v.30, n.2, 2001.
- FOX, L.E., SAGER, S.L. & WOFSY, S.C. The Chemical Control of Soluble Phosphorus in the Amazon Estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.50, p.783-794, 1986.
- FROELICH, P.N. Kinetic Control of Dissolved Phosphate in Natural Rivers and Estuaries: A Primer on the Phosphate Buffer Mechanism. *Limnology and Oceanography*, v.33, p. 649-668, 1988.
- GEP. *Ações Prioritárias ao Desenvolvimento da Pesca e Aquicultura no Sul do Brasil*. Relatório Final, Volume IV. (Convênio Ministério da Agricultura e do Abastecimento – Univali). 2001.
- GORDON, D.C.; BOUDREAU, P.R.; MANN, K.H.; ONG, J.E.; SILVERT, W.L.; SMITH, S.V.; WATTAYAKORN, G. WULFE, F.; YANAGI, T. LOICZ Biogeochemical Modelling Guidelines. *LOICZ Reports and Studies*, n. 5, 1996.
- HEISLER, J.; GLIBERT, P. M.; BURKHOLDER, J. M.; ANDERSON, D. M.; COCHLAN, W.; DENNISON, W. C.; DORTCH, Q.; GOBLER, C. J.; HEIL, C. A.; HUMPHRIES, E.; LEWITTUS, A.; MAGNIEN, R.; MARSHALL, H. G.; SELNER, K.; STOCKWELL, D. A.; STOECKER, D. K.; SUDDLESON, M. Eutrophication and harmful algal blooms: A scientific consensus. *Harmful Algae*, v.8, p.3-13, 2008.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística Cidades@ - *O Brasil município por Município*. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>>. Acesso em Julho de 2004.
- KALNEJAIS, L.; MCMAHON, K.; ROBB, M. Budgets for Australian Estuarine Systems: Swan Canning Estuary, Western Australia. In: Smith, S.V. & Crossland, C.J. (Eds.). *Australasian Estuarine Systems: Carbon, Nitrogen and Phosphorus Fluxes*. *LOICZ Reports & Studies*, v.12, p 74-90, 1999.
- LANGKAU, T. *Phosphate Availability During Sediment Resuspension Events in the Great Bay Estuary*. Honors Theses. Paper 56. 2012.
- LAPOINTE, B.E.; HERREN, L.W.; DEBORTOLI, D.D.; VOGEL, M.A. Evidence of sewage-driven eutrophication and harmful algal blooms in Florida's Indian River Lagoon. *Harmful Algae*, v.43, p.82-102, 2015.
- LEBO, M.E.; SHARP, J.H. Distribution of Phosphorus Along the Delaware, an Urbanized Coastal Plain Estuary. *Estuaries*, v.16, n.2, p. 290-301, 1993.
- LINQUIST, B.A; KOFFLER, K.; HILL, J.E.; VAN KESSEL, C. Rice field drainage affects nitrogen dynamics and management. *California Agriculture*, v.65, n.2, p.80-84, 2011.
- MANN, K.H.; LAZIER, J.R.N. *Dynamics of Marine Ecosystems - biological-physical interactions in the oceans*. 3rd ed. John Wiley & Sons. 505p. 2013.
- MIDDELBURG, J.J.; NIEUWENHUIZE, J. Nitrogen Uptake by Heterotrophic Bacteria and Phytoplankton in the Nitrate-Rich Tnames Estuary. *Marine Ecology Progress Series*, v. 203, p. 13-21, 2000.
- MONETA, A. et al. Dissolved Inorganic and Organic Nitrogen Uptake in the Coastal North Sea: A Seasonal Study. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 147, p. 78-86, 2014.
- MOREIRA, L.B.; ABESSA, D.M.S. Water toxicity assessment of Santos Bay under different climate conditions. *Ecotoxicol. Environ. Contam.*, v.9, n.1, p.51-57, 2014.

- PANDOLFO, C.; BRAGA, H. J.; SILVA JR, V. P. da; MASSIGNAM, A. M., PEREIRA, E. S.; THOMÉ, V. M. R.; VALCI, F.V. *Atlas climatológico digital do Estado de Santa Catarina*. Florianópolis: Epagri, 2002. CD-Rom.
- PEREIRA FILHO, J. et al. Production and Decomposition Processes in the Low Itajaí Estuary, SC, Brazil, under Low River Discharge Conditions. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, v.13, p. 1-10, 2009.
- PEREIRA FILHO, J. et al. Spatial Changes in the Water Quality of Itajaí-Açu Fluvial-Estuarine System, Santa Catarina, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.82 (4), p. 963-982. 2010.
- PEREIRA FILHO, J. *Dinâmica Biogeoquímica do Estuário do Rio Itajaí-Açu, SC*. 2006. 158f. Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais), UFScar, São Carlos, SP, 2006.
- RÖRIG, L.R. **Usos Múltiplos e Qualidade das Águas da Bacia do Baixo Itajaí-Açu, SC**: Elementos para Um Gerenciamento Integrado. 2005. 295f. Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais), UFScar, São Carlos, SP, 2005.
- RÖRIG, L. R.; RESGALLA JR, C.; SCHETTINI, C. A. F. Estrutura da assembleia planctônica através do estuário e da pluma do Rio Itajaí-açu. *Revista de Estudos Ambientais*. v.5, p.76 - 94, 2003.
- SCAVIA, D.; ALLAN, J.D.; AREND K.K.; BARTELL, S.; BELETISKY, D.; BOSCH, N.S.; BRANDT, S.B.; BRILAND, R.D.; DALOGLU, I.; DEPINTO, J.V.; DOLAN, D.M.; EVANS, M.A.; FARNER, T.M.; GOTO, D.; HAN, H.; HOOK, T.O.; KNIGHT, R.; LUDSIN, S.A.; MASON, D.M.; MICHALAK, A.M.; RICHARDS, R.P.; ROBERTS, J.J.; RUCINSKI, D.K.; RUTHERFORD, E.S.; SCHWAB, D.J.; SESTERHENN, T.; ZHANG, H.; ZHOU, Y. Assessing and addressing the re-eutrophication of Lake Erie: Central basin hypoxia. *Journal of Great Lakes Research*, v.40, n.2, p. 226–246, 2014.
- SCHETTINI, C.A.F.; CARVALHO, J.L.B.; JABOR, P. Comparative Hydrology and Suspended Matter Distribution of Four Estuaries in Santa Catarina State – Southern Brazil. In: Workshop on Comparative Studies of Temperate Coast Estuaries. *Proceedings*. p.29-32, 1996.
- SCHETTINI, C. A. F. et al. Oceanographic and Ecological Processes Aspects of Itajaí-açu River Plume During a High Discharge Period. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.70, p.325-374, 1998.
- SCHETTINI, C.A.F. Caracterização Física do Estuário do Rio Itajaí-açu. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.7, n.1, p.123-142, 2002.
- SCHETTINI, C.A.F. *Avaliação da Intrusão Salina do Canal-Mirim*. Relatório 1: Distribuição Sinóptica da Salinidade. Relatório. 2005. 52p.
- SCHETTINI, C.A.F et al. Synoptic Hydrography of a Highly Stratified Estuary. *Ocean Dynamics*, 2006.
- Schueler, T. *Controlling Urban Runoff: a Pratical Manual for Planning and Designing Urban BMPs*. Metropolitan Washington Council of Governments. Washington, DC. 1987.
- SHEN, J.; WANH, T HERMAN, J.; MASON, P; ARNOLD, G.L. Hypoxia in a Coastal Embayment of the Chesapeake Bay: A Model Diagnostic Study of Oxygen Dynamics. *Estuaries and Coasts*, v. 31, p.652-663, 2008. DOI0.1007/s12237-008-9066-3
- STRICKLAND, J.D.; PARSONS, T.R. *A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada Bulletin, 2nd. edition, 1972. 311p.
- TAPPIN, A.D. An Examination of the Fluxes of Nitrogen and Phosphorus in Temperate and Tropical Estuaries: Current Estimates and Uncertainties. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.55, p.885-901, 2002.
- TURNER, R.E.; RABALAIS, N.N.; JUSTIĆ, D. Predicting summer hypoxia in the northern Gulf of Mexico: redux. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, p.319-324, 2012.
- UNEP (United Nations Environment Program), Overview of Fish Processing. In: UNEP (Ed.). *Cleaner Production and Assesment in Fish Processing*. UNEP-Earthprint Ed. 2001. 99p.
- VON SPERLING, M. *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*. Belo Horizonte: Segrac Ed., 1996. 243 p.
- WADA, E.; HATTORI, A. *Nitrogen in the sea: forms, abundances and rate processes*. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2000. 208p.
- ZALESKI, A.R.; SCHETTINI, C.A.F. Estimação do Tempo de Trânsito das Águas do Rio Itajaí-Açu. *Notas Técnicas da Facimar*, v.7, p. 63-72, 2002.

### Contribuição dos autores:

Jurandir Pereira Filho: Definição do plano amostral, coordenação das análises físico-químicas, cálculo dos balanços de massa, interpretação dos resultados e fechamento do texto.

Leonardo Rubi Rorig: Definição do plano amostral, interpretação dos resultados, revisão geral do artigo