

Nutrientes Limitantes e as Relações Orgânicas e Inorgânicas Entre o Fósforo, Nitrogênio e Silício no Sistema Pelágico da Bacia do Espírito Santo e Porção Norte da Bacia de Campos – ES, Brasil

Juciene Andrade de Figueiredo^{1*}
Eduardo Schettini Costa¹
Elisa Milán¹
Gilberto Fonseca Barroso²
Renato Rodrigues Neto²

¹ Laboratório de Geoquímica Ambiental (LABGAM)
Universidade Federal do Espírito Santo
Rodovia ES 010, km 16, n° 565
Coqueiral Aracruz ES Brasil
CEP 29190-000

² Departamento de Oceanografia da
Universidade Federal do Espírito Santo
Campus Universitário Goiabeiras
Av. Fernando Ferrari, 514
Vitória ES Brasil
CEP 29075-910

*autor correspondente: jucyaf@gmail.com

Resumo

É de suma importância ecológica investigar os mecanismos de disponibilidade dos sais inorgânicos dissolvidos e averiguar se no ambiente marinho há algum nutriente limitante para a produtividade primária. Esta pesquisa teve por objetivo avaliar as razões do nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) por fósforo inorgânico dissolvido (PID) por silício inorgânico dissolvido (SID), e estudar as frações orgânicas e inorgânicas do nitrogênio (NT) e fósforo (PT) total, através de distribuições horizontais e verticais e suas relações com os parâmetros bióticos e abióticos, e diagramas de mistura, nas águas da Bacia do Espírito Santo (BES) e Porção Norte da Bacia de Campos (PNBC). Os resultados mostraram que os percentuais das frações orgânicas de PT e NT foram predominantes na camada de superfície e 2ª profundidade, enquanto as porções inorgânicas foram dominantes nas massas d'água intermediárias e profunda. A exceção se deu através dos valores percentuais de NID maiores em todo o perfil da coluna d'água, incluindo a camada fótica, durante o verão. Para a massa d'água mais superficial, este resultado mostrou alteração no ciclo biogeoquímico referente aos compostos nitrogenados, indicando forte influência antrópica no local, induzido por altas taxas de mineralização da matéria orgânica. As razões SID:PID que deveriam assumir valores semelhantes à razão de Redfield de 16:1, registraram valores muito baixos próximos a 1, na camada fótica, o que indica conspicuamente, que apesar das baixas concentrações de PID no verão, o nutriente limitante não é o fósforo, e sim, o silício reativo, que controla a produtividade primária e a biomassa fitoplanctônica das diatomáceas na BES e PNBC.

Palavras-Chave: Nutrientes Limitantes, Fósforo e Nitrogênio Total, Camada de Mistura, Massas d'água, Plataforma leste Brasileira.

Abstract

It is of great ecological importance investigate the mechanisms of availability of dissolved inorganic salts and ascertain whether the marine environment there a limiting nutrient to primary productivity. This research aimed to evaluate the reasons of dissolved inorganic nitrogen (NID) by dissolved inorganic phosphorus (PID) by dissolved inorganic silicon (SID), and study organic and inorganic fractions of nitrogen (NT) and phosphorus (PT) total, through horizontal and vertical distributions and their relationship with the biotic and abiotic parameters and mixing diagrams, in the waters of the Espírito Santo Basin (BES) and the Northern Portion of the Campos Basin (PNBC). The results showed that the percentage of the organic fractions of PT and NT have been prevalent in the surface layer and 2nd depth, while the inorganic portions were dominant in the intermediate and deep water masses. The exception was through the percentages of higher NID throughout the profile of the water column, including the photic layer, during the summer. For the dough shallower water, this result showed a change in the

biogeochemical cycle refers to nitrogenous compounds, indicating a strong anthropogenic influence on site, induced by high mineralization rates of organic matter. The reasons SID:PID should take values similar to Redfield ratio of 16: 1, but registered very low values close to 1, in the photic layer which shows conspicuously that despite the low PID concentrations in summer, the limiting nutrient not it is phosphorus, and yes, the reactive silicon, which controls the primary productivity and phytoplankton biomass of diatoms in BES and PNBC.

Keywords: Nutrients Limiting, Total Phosphorus and Nitrogen, Mixing Layer, water masses, east Brazilian Platform.

1. INTRODUÇÃO

Em baixas concentrações de nitrogênio o desenvolvimento do plâncton autotrófico pode ser limitado por este nutriente. Quando é o fósforo que se encontra em quantidades limitantes, diz-se que o fitoplâncton está sendo limitado por P. As formas orgânicas e inorgânicas de N são muitas vezes mais solúveis e, portanto, mais disponíveis que P, potencializando a limitação por esse nutriente (Paerl, 2009). Na maioria dos oceanos é comum que o nitrogênio limite a produção primária (Correll, 1999), contudo no Mar Mediterrâneo oriental o fósforo é frequentemente limitante (Krom et al., 1991).

Nutrientes são requeridos em proporções estequiométricas específicas para a produção de matéria orgânica tradicionalmente chamada razão de Redfield de N:P (16:1). Entretanto em uma escala regional, razões fitoplanctônicas de N:P variam com taxas de crescimento, taxonomia, concentrações ambientais de CO₂ (g) e disponibilidade de nutrientes (Arrigo, 2005; Riebesell et al., 2007).

Relações N:P refletem um balanço geral no oceano entre a produção de plâncton de matéria orgânica particulada, denitrificação e fixação de N₂. De acordo com Libes (1992) baixas taxas de N:P podem indicar a prevalência de denitrificação em águas profundas onde ocorre a zona mínima de oxigênio.

As razões de remineralização de C, N, e P e consumo de O₂ (g) são úteis para caracterizar os ciclos da matéria orgânica no oceano. Em escala global a mineralização de nutrientes é essencialmente constante com a profundidade e estão de acordo com a tradicional razão de Redfield (Takahashi et al., 1985; Anderson & Sarmiento, 1994). Entretanto, dependendo dos fatores ambientais, as razões de mineralização podem variar com a profundidade sugerindo fracionamento de N:P durante a oxidação da matéria orgânica que afunda no oceano

(Takahashi et al., 1985; Li & Peng, 2002; Schneider et al., 2003; Brea et al., 2004).

Diatomáceas demandam o ácido silício e nitrato em uma razão molar de 1:1, aproximadamente, porém no domínio marinho, esta razão pode variar de 1,45 ± 0,8 (Dugdale et al., 1995). Para seu crescimento, a razão na qual estes nutrientes são disponíveis é importante. Por instante, na água de ressurgência no Pacífico Equatorial, esta taxa é apenas de 0,8:1, portanto, constatando-se aí um déficit em disponibilidade de sílica (Dugdale & Wilkerson, 1998).

No oceano Atlântico Sul, nas águas da plataforma continental brasileira, dados de nutrientes obtidos nesta área confirmam a fertilidade potencial da ACAS (Água Central do Atlântico Sul) por meio da relação N/P de Redfield em torno de 13 (Gaeta & Brandini, 2006). Contudo, estes autores pontuam que fatores ambientais como ressurgência, descarga fluvial, entre outros, podem alterar essa relação. Nas águas brasileiras do Atlântico Sul, ainda são poucos os estudos que tratam a razão de Redfield como ferramenta interpretativa para questão dos nutrientes limitantes e alterações ambientais causadas pela ação antrópica.

Em vista da importância ecológica e da alta dinâmica presente na costa sudeste do Brasil, é de suma importância avaliar os mecanismos que controlam os ciclos de nitrogênio, fósforo, e sílica nas águas da Bacia do Espírito Santo e norte da Bacia de Campos e investigar se existe algum nutriente limitando a produtividade primária.

Este trabalho fez parte do projeto de Caracterização Ambiental de Águas Profundas da Bacia de Espírito Santo e norte da Bacia de Campos, coordenado pelo CENPES/PETROBRAS e teve por objetivo avaliar as razões de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) por silício inorgânico dissolvido (SID) por fósforo inorgânico

dissolvido (PID), e, estudar as frações orgânicas e inorgânicas do nitrogênio e fósforo total através de distribuições horizontais e

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de amostragem

A costa Espírito Santense encontra-se inserida na Plataforma Continental Leste do Brasil. Esta plataforma situada entre as latitudes 13 e 22° S, é considerada estreita, pouco erodida e apresenta uma quebra abrupta, que frequentemente ocorre entre as isóbatas de 40 e 80 m (Knoppers et al., 1999). Quando a plataforma é estreita, a circulação oceânica exerce grande influência sobre sua dinâmica.

Dentre as correntes marinhas que influenciam a plataforma leste, a Corrente do Brasil (CB) é a mais importante. A CB se origina na bifurcação da Corrente Sul Equatorial (CSE), que também forma a Corrente do Norte do Brasil (CNB) (Stramma, 1991).

A margem continental leste, corresponde ainda a um sistema oligotrófico devido à influência da CSE e suas derivadas, especialmente a CB, caracterizando-se por baixas concentrações de nutrientes e biomassa em termos de clorofila-*a*, e baixas taxas de produtividade primária (Ekau & Knoppers, 1999; Pedrosa et al., 2006; Rezende et al., 2006; Heileman, 2008). Todavia, Gaeta et al (1999) pontua que uma consequência importante da fisiografia variável é a formação de barreiras que interferem no deslocamento das massas de água na circulação superficial e profunda do Oceano Atlântico Sul Ocidental. Tais interferências físicas podem gerar eventos transitórios, tais como ressurgências ou

verticais e suas relações com os parâmetros bióticos e abióticos.

vórtices ciclônicos, podendo esses eventos ter uma contribuição importante em processos de incremento da produção primária e secundária acima do padrão de águas oligotróficas tropicais.

A área de estudo localiza-se na plataforma continental e talude do ES, litoral sudeste da costa brasileira, entre 18-21°S e 41-37°O (Figura 1). São Cinco transectos definidos, nomeados de sul para norte por A, B, C, D e E, respectivamente (Figura 1). As estações foram previamente numeradas de acordo com as isóbatas correspondentes (25, 50, 75, 150, 400, 1000, 1900, 3000 m) a cada ponto amostral (Figura 1; Tabela 1). Ao total foram 40 estações químicas, sem replicação, mas com estratificação da coluna de água. Foi realizada uma campanha amostral durante o inverno de 2013 e uma no verão de 2014. Sempre foram coletadas amostras a 1m de profundidade, no pico da clorofila *a* e no núcleo de cada massa de água presente na estação, de acordo com a profundidade do núcleo apresentada na tabela I. As profundidades de coleta foram determinadas de acordo com a circulação das massas d'água oceânicas baseados nos diagramas T-S, salvo exceção a segunda profundidade, que foi caracterizada de acordo com a batimetria local ou com o Pico Máximo de Clorofila que era medido no momento da coleta por fluorimetria

2.2. Metodologia

As metodologias utilizadas para análise do fosfato, nitrato, nitrito, amônio, e silicato (PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , SiO_4^{4-}), respectivamente, foram de acordo ao descrito em Baumgarten et al (2010). Todos os sais inorgânicos dissolvidos foram analisados por Espectrofotometria Visível. As concentrações dos nutrientes foram calculadas por equação de 1° grau dada pela curva-padrão específica de

cada elemento. A matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) foi analisada por Fluorimetria, cujas concentrações também foram estimadas por equação de 1° grau dada pela curva-padrão de acordo com Skoog et al. (2005). O material particulado em suspensão (MPS) foi analisado por método Gravimétrico de acordo ao descrito em Baumgarten et al (2010).

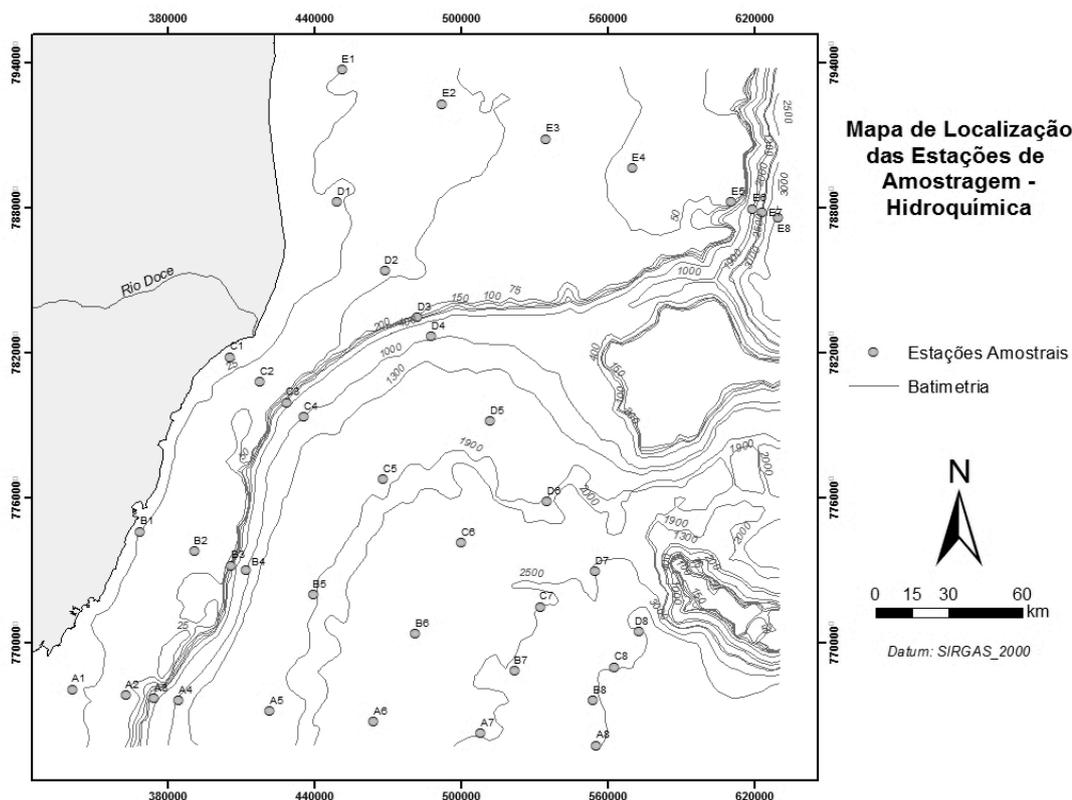


Figura 1. Localização da área de estudo e os pontos amostrais nos cinco transectos longitudinais ao longo da BES e PNBC

Tabela 1. Isóbatas e profundidades de coleta para a hidroquímica.

Isóbatas	25, 40, 45, 50, 75 e 90m	1000m	1700, 1750, 1900, 1950, 2200, 2250, 2300m	2400, 2500, 2600, 3000m
Profundidades de coleta	1m PMC ou meia água	1m PMC 250m (ACAS) 800m (AIA)	1m PMC 250m (ACAS) 800m (AIA) 1200m (ACS)	1m PMC 250m (ACAS) 800m (AIA) 1200m (ACS) 2300m (APAN)

2.2.1. Determinação das concentrações de nitrogênio (NT) e fósforo (PT) totais.

As análises de Nitrogênio e Fósforo total foram baseadas no método Valderrama (1981) e fundamenta-se na oxidação da matéria orgânica por um forte oxidante, o Persulfato de Potássio. No método da digestão com Persulfato, para que ocorresse a oxidação, foi necessário um meio alcalino para os componentes de nitrogênio e um meio ácido para os componentes fosfóricos. No método descrito por Valderrama (1981), estas condições são obtidas por um sistema ácido

bórico e hidróxido de sódio. O pH, no início da reação é de 9,7 (alcalino) e termina em 5-6 (ácido).

A digestão realizou-se a 120-130 °C numa autoclave por 50 minutos. Após a digestão o fósforo e nitrogênio são determinados por método colorimétrico tal como para o fosfato e nitrato, respectivamente, de acordo com as metodologias descritas por Baumgarten et al (2010).

2.3. Tratamento dos dados

As águas pelágicas da plataforma continental da BES e PNBC correspondem às águas compreendidas entre as isóbatas de 1 a 3 das estações A, B, C, e D. Na estação E, a plataforma se estende até a isóbata 5.

Convencionou-se que águas pertencentes à Plataforma Continental da BES e PNBC foram denominadas de AP (águas da plataforma), e toda água a partir do talude (quebra da

plataforma) até a isóbata 8, foram denominadas de AO (águas oceânicas).

As concentrações dos compostos nitrogenados dissolvidas como o íon amônio, nitrito, e nitrato foram somadas e consideradas como nitrogênio inorgânico dissolvido (NID). As concentrações de fosfato são correspondentes ao fósforo inorgânico dissolvido (PID), e as de silicato ao silício inorgânico dissolvido (SID). As concentrações das frações de nitrogênio orgânico (Norg) e de fósforo orgânico (Porg) foram calculadas por diferença entre o total do composto e sua fração inorgânica dissolvida.

Foram calculados os percentuais de cada fração (orgânica e inorgânica) do quantitativo total de fósforo (PT) e nitrogênio (NT) em cada massa d'água nos períodos de inverno e verão. Realizou-se distribuições horizontais das frações inorgânica e orgânica dos compostos de nitrogênio e fósforo total na camada de superfície e 2ª profundidade. Efetuou-se também a estatística descritiva dos dados de NT, PT, NID, PID, SID, Porg, e Norg, considerando os dados de inverno e verão, plataforma e talude para águas de

superfície e 2ª profundidade. Também foi elaborado a estatística descritiva das razões NT/PT, NID/PID, NID/SID, SID/PID, e Norg/Porg, para cada massa d'água, durante os períodos de inverno e verão. Os diagramas de mistura foram elaborados com os valores medianos das razões de NID:PID, e NID:SID, e valores medianos das salinidades, por esses representarem valores centrais, minimizando os efeitos dos desvios padrões, das concentrações de nitrogênio, fósforo, e silício nas massas d'água correspondentes.

Estatisticamente, realizou-se a Análise de Componentes Principais (ACP) dos dois períodos amostrais distintamente, inverno e verão. Dessa forma, fez-se ACPs com todos os dados analíticos das massas d'água superficial e 2ª profundidade, incluindo os dados de clorofila-a (os dados de clorofila foram concedidos pelo banco de dados da Petrobras – Cenpes)

ACP consiste em um método que procura reduzir um grande número de componentes importantes com o objetivo de projetar o máximo de informação na menor quantidade de dimensões (Panda et al., 2006).

3 RESULTADOS

3.1 Distribuição dos percentuais das frações orgânica e inorgânica dos compostos de nitrogênio e fósforo nas massas d'água, durante o inverno e verão, na BES e PNBC.

As frações de fósforo total mostraram que o fósforo orgânico foi predominante na camada de superfície, 2ª profundidade, e ACAS tanto para o inverno como para o verão (Figuras 2a e 2b). Na superfície e PMC, a fração orgânica do PT registrou valores que variaram de 80 a 99%. A partir da massa d'água AIA ocorre uma inversão, ou seja, a fração inorgânica passa a dominar, embora na APAN essa diferença fosse menos

pronunciada, com percentuais bem próximos (Figuras 2a e 2b). O comportamento das frações do NT teve padrão semelhante ao de PT no inverno (Figura 3a). Foram registradas na camada superficial e PMC, valores percentuais da fração orgânica próximos a 80% (Figura 3a). Por outro lado, no verão a fração inorgânica do NT predominou em todas as massas d'água da BES e PNBC (Figura 3b).

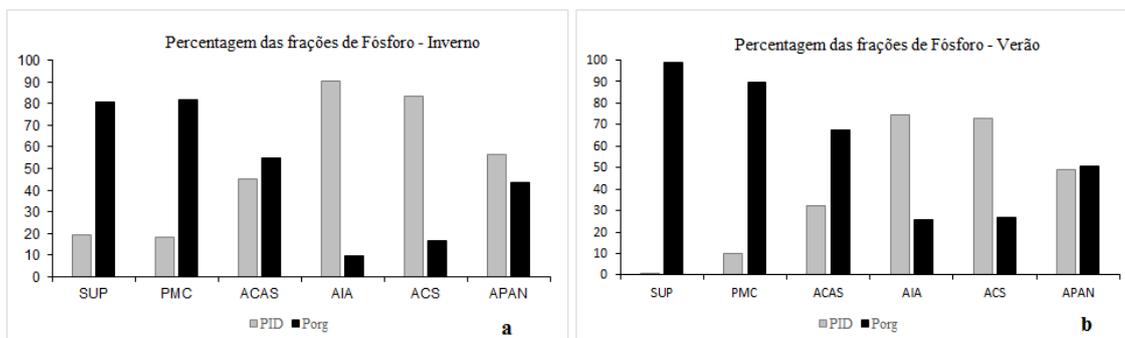


Figura 2. Percentuais das frações orgânica e inorgânica do PT durante o inverno (a) e verão (b) nas massas d'água da BES e PNBC.

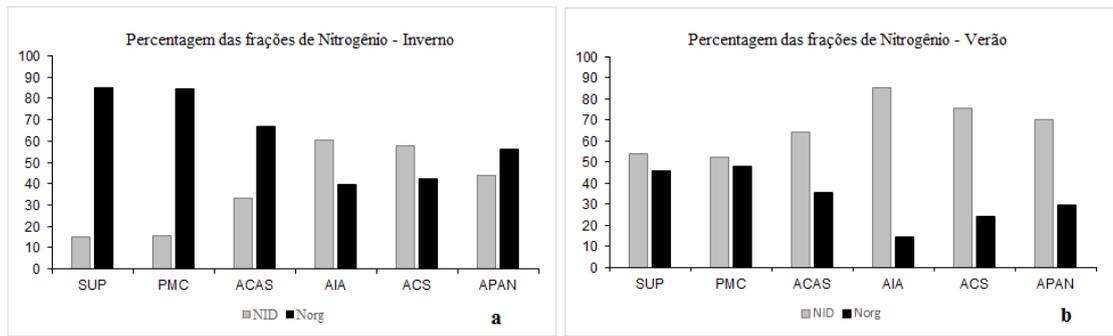


Figura 3.

Percentuais das frações orgânica e inorgânica do NT durante o inverno (a) e verão (b) nas massas d'água da BES e PNBC.

3.2 Distribuição horizontal dos parâmetros PT e NT nas suas respectivas frações inorgânica e orgânica ao longo das estações amostrais pertencentes à camada fótica e estatística descritiva dos parâmetros PID, NID, SID, Porg, Norg, PT, e NT nas águas da plataforma (AP) e oceânicas (AO), durante o inverno e verão compreendendo todos os dados dos transectos A, B, C, D e E.

O PT não apresentou uma espacialidade definida na camada de superfície durante o inverno e verão, com picos tanto nas águas da plataforma como nas águas oceânicas (Figuras 4a e 4b). A fração orgânica como um todo, foi

maior tanto no inverno como no verão em relação à fração inorgânica, contudo no verão essa diferença aumenta ainda mais, compondo quase toda a porção do PT (Figuras 4a e 4b).

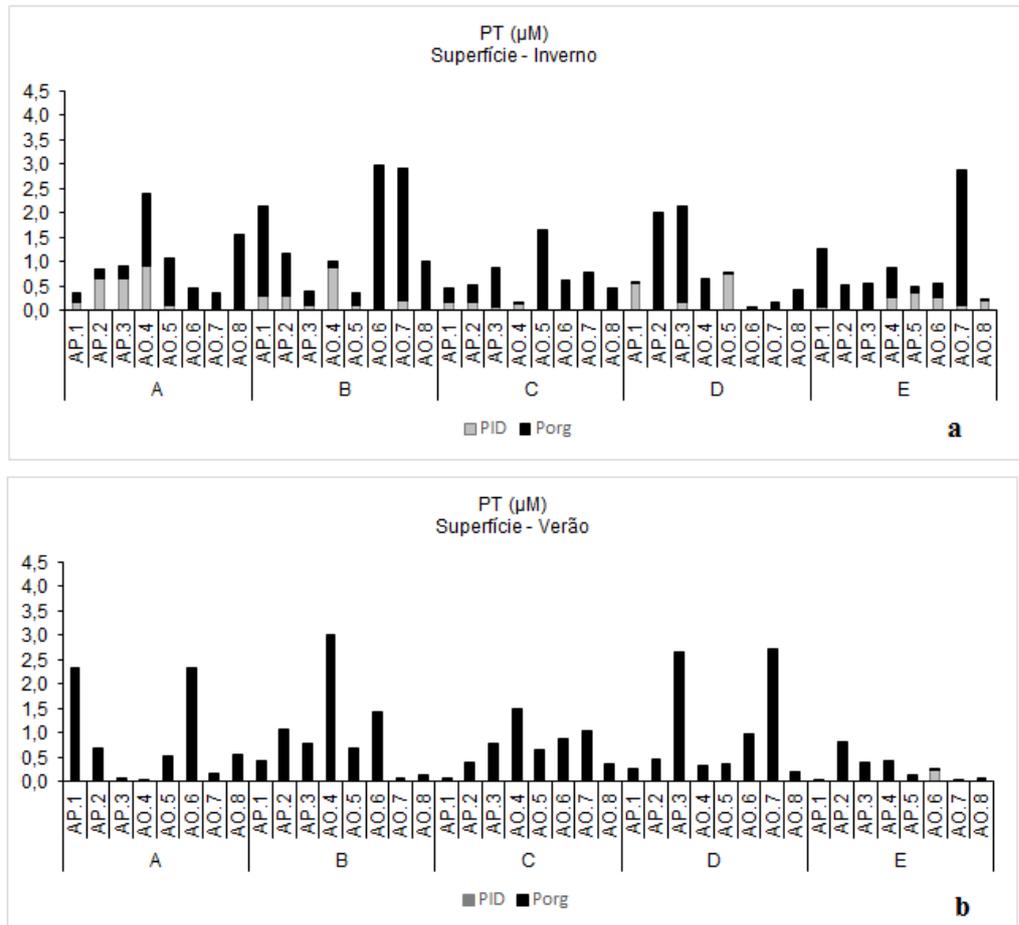


Figura 4.

Distribuição do PT nas frações orgânica e inorgânica da camada de superfície ao longo dos transectos (A, B, C, D, e E) nas águas pelágicas da BES e PNBC. A numeração de 1 a 8 representa as isóbatas em ordem crescente longitudinal.

Na camada de 2ª profundidade, durante o inverno, um padrão de espacialidade foi mais bem definido, com maiores valores na plataforma. Os maiores picos de PT foram observados principalmente na plataforma, cujo valor máximo registrado foi de 3,98 μM na isóbata 1 (Figura 5a). Já durante o verão, houve registros de picos de PT tanto na

plataforma como nas águas oceânicas, com predomínio da fração orgânica (Figura 5b). A maior média registrada de PT foi de 1,31 μM na plataforma e 2ª profundidade, durante o inverno (Tabela 2), e a maior mediana de PT foi de 1,012 μM , durante o verão, também na plataforma e 2ª profundidade (Tabela 3).

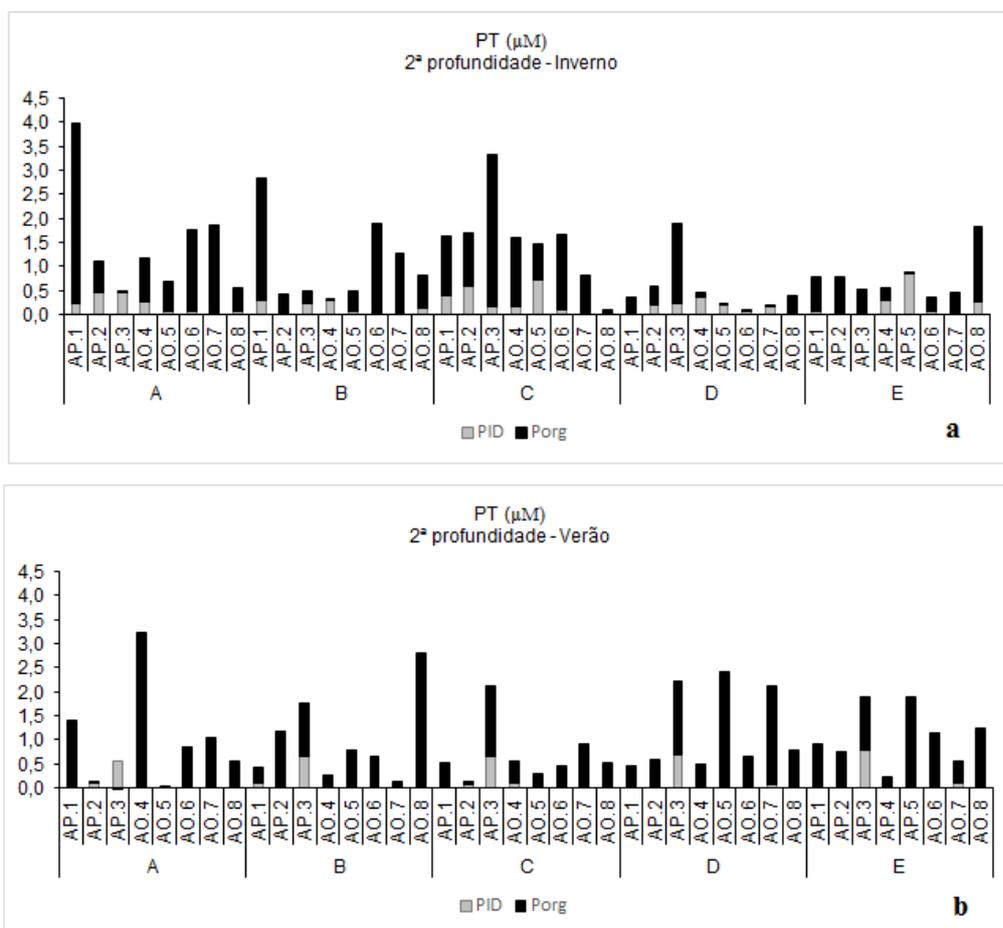


Figura 5. Distribuição do PT nas frações orgânica e inorgânica da camada de 2ª profundidade ao longo dos transectos (A, B, C, D, e E) nas águas pelágicas da BES e PNBC. A numeração de 1 a 8 representa as isóbatas em ordem crescente longitudinal.

Foi observada uma sazonalidade distinta para os teores de NT na camada fótica da BES e PNBC. Na lâmina superficial e na 2ª profundidade a fração orgânica foi maior durante o inverno (Figuras 6a e 7a) e a inorgânica durante o verão (Figuras 6b e 7b), embora em termos de concentração total, os maiores valores de NT foram registrados no inverno. A camada superficial registrou um máximo de 56,54 μM de NT, e a 2ª profundidade, apresentou um valor de NT igual a 44,18 μM , durante o inverno, ambos os

picos, observados nas águas oceânicas (Tabela 2). No verão, nestas mesmas profundidades, os valores observados de NT nas águas da plataforma e oceano, não tiveram picos tão proeminentes, com predomínio da fração inorgânica neste período mais quente do ano (Figuras 6a e 6b; 7a e 7b). No inverno foi registrada a maior média (20,16 μM) e mediana (19,12 μM). No verão, a maior média e mediana registradas no período foi de 12,15 μM e 12,0 μM , respectivamente (Tabela 3).

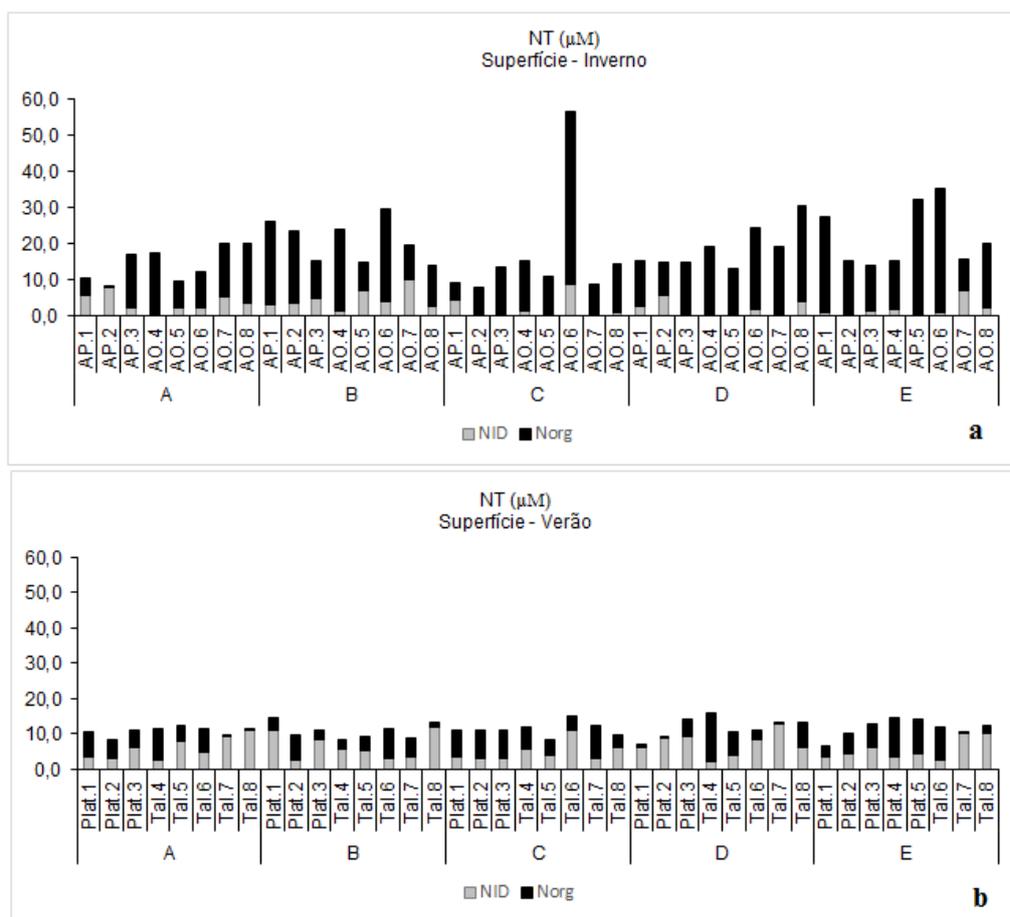


Figura 6
Distribuição do NT nas frações orgânica e inorgânica da camada de superfície ao longo dos transectos (A, B, C, D, e E) nas águas pelágicas da BES e PNBC. A numeração de 1 a 8 representa as isóbatas em ordem crescente longitudinal.

3.3 ACP dos dados hidroquímicos, clorofila-a, PID, Porg, NID, Norg, e SID da camada fótica compreendendo todos os dados dos transectos (A, B, C, D, e E).

Elaborou-se uma análise de componentes principais (ACP) com todos os dados de clorofila-a, nutrientes, MODC, temperatura, OD, salinidade, MPS, Porg, e Norg das camadas de água superficial e 2ª profundidade no inverno e outra no verão.

A ACP do inverno explicou com a primeira componente (PC1) mais a segunda componente (PC2) 37,13% da variância total, onde a PC1 apresentou peso de 22,67% (Figura 8a). Na PC1, a clorofila está correlacionada ao MPS e, ambos, negativamente à salinidade. Na PC2, o SID e o NID estão correlacionados negativamente ao grupo: Porg, Norg, e T°C. Esta componente mostra a tendência antagônica das frações, isto é, quando se aumenta a fração inorgânica, diminui a fração

orgânica, evidenciando o efeito da mineralização da matéria orgânica na coluna d'água.

A ACP do verão explicou com a primeira componente (PC1) mais a segunda componente (PC2) 43,27% da variância total, onde a PC1 apresentou peso de 25,03% (Figura 8b). Na PC1, um grupo de elementos estão se acompanhando: clorofila-a, o SID, e o MPS, em oposição à salinidade. Esta tendência de correlações evidencia a clorofila dependente do silicato no verão. Por outro lado, a PC2 mostrou uma correlação significativa entre o NID e OD e, ambos, em oposição à Norg. Estas correlações são um indício de influência alóctone na disponibilidade de compostos nitrogenados na BES e PNBC.

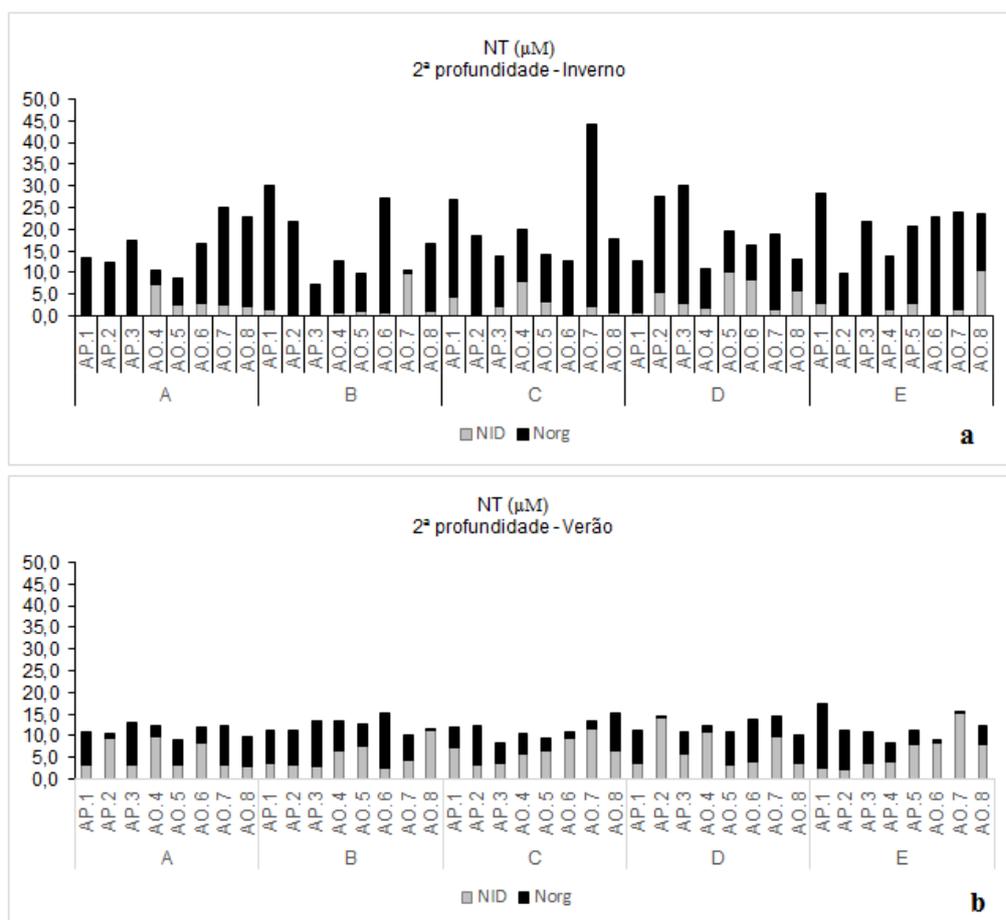


Figura 7

Distribuição do NT nas frações orgânica e inorgânica da camada de 2ª profundidade ao longo dos transectos (A, B, C, D e E) nas águas pelágicas da BES e PNBC. A numeração de 1 a 8 representa as isóbatas em ordem crescente longitudinal.

Tabela 2. Valores estatísticos correspondentes ao PT, PID, Porg, NT, NID, e Norg nas massas d'água da superfície e 2ª profundidade da plataforma e talude localizados na BES e PNBC durante o inverno

Período	Área	Profund.	Variáv.	n	mínimo	máximo	média	mediana	D.P
Inverno	AP	SUP	PT	17	0,36	2,13	0,93	0,66	0,60
			PID	17	0,00	0,66	0,23	0,15	0,21
			Porg	17	0,00	1,97	0,70	0,50	0,66
			NT	17	8,04	32,13	16,42	15,04	6,89
			NID	17	0,15	7,70	2,66	2,39	2,27
			Norg	17	0,58	31,98	13,76	13,23	7,99
Inverno	AO	SUP	PT	17	0,07	2,98	1,02	0,65	0,92
			PID	23	0,00	0,89	0,16	0,02	0,28
			Porg	23	0,02	2,98	0,86	0,44	0,91
			NT	23	8,91	56,54	20,16	19,12	10,37
			NID	23	0,16	10,02	2,92	2,20	2,83
			Norg	23	7,42	47,94	17,24	14,86	9,60
Inverno	AP	2ª Prof.	PT	17	0,35	3,98	1,31	0,79	1,11
			PID	17	0,01	0,84	0,26	0,22	0,22
			Porg	17	0,01	3,75	0,65	1,04	1,11
			NT	17	7,12	30,20	19,15	18,52	7,44
			NID	17	0,12	5,64	1,61	0,77	1,64
			Norg	17	6,78	28,67	17,54	17,77	6,57
Inverno	AO	2ª Prof.	PT	23	0,09	1,88	0,89	0,68	0,64
			PID	23	0,00	0,71	0,13	0,07	0,16
			Porg	23	0,01	1,88	0,75	0,62	0,64
			NT	23	8,73	44,18	16,85	18,20	7,86
			NID	23	0,18	10,48	2,28	3,75	3,42
			Norg	23	1,07	42,02	14,44	12,18	8,91

Tabela 3. Valores estatísticos correspondentes ao PT, PID, Porg, NT, NID, e Norg nas massas d'água da superfície e 2ª profundidade da plataforma e talude localizados na BES e PNBC durante o verão.

Área	Período	Profund.	Variáv.	n	mínimo	máximo	média	mediana	D.P
AP	Verão	SUP	PT	17	0,04	2,64	0,72	0,46	0,72
			PID	17	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01
			Porg	17	0,04	2,64	0,71	0,46	0,72
			NT	17	6,48	14,72	10,96	10,87	2,44
			NID	17	2,43	11,06	4,48	5,32	2,65
AO	Verão	SUP	PT	17	0,01	3,02	0,56	0,82	0,85
			PID	23	0,00	0,23	0,01	0,00	0,04
			Porg	23	0,01	3,02	0,56	0,81	0,85
			NT	23	8,23	15,71	11,41	11,36	1,95
			NID	23	2,24	12,79	6,57	5,69	3,34
AP	Verão	2ª Prof.	PT	17	0,11	2,22	0,74	1,01	0,73
			PID	17	0,00	0,78	0,21	0,05	0,30
			Porg	17	0,00	1,89	0,74	0,79	0,58
			NT	17	8,18	17,41	11,26	11,66	2,12
			NID	17	2,26	14,06	3,56	4,93	3,08
AO	Verão	2ª Prof.	PT	23	0,01	3,23	0,98	0,65	0,85
			PID	23	0,00	0,09	0,01	0,00	0,02
			Porg	23	0,01	3,23	0,65	0,96	0,85
			NT	23	8,92	15,46	12,15	12,00	1,99
			NID	23	2,72	15,34	6,72	7,12	3,41
			Norg	23	0,11	12,42	4,71	4,88	3,30

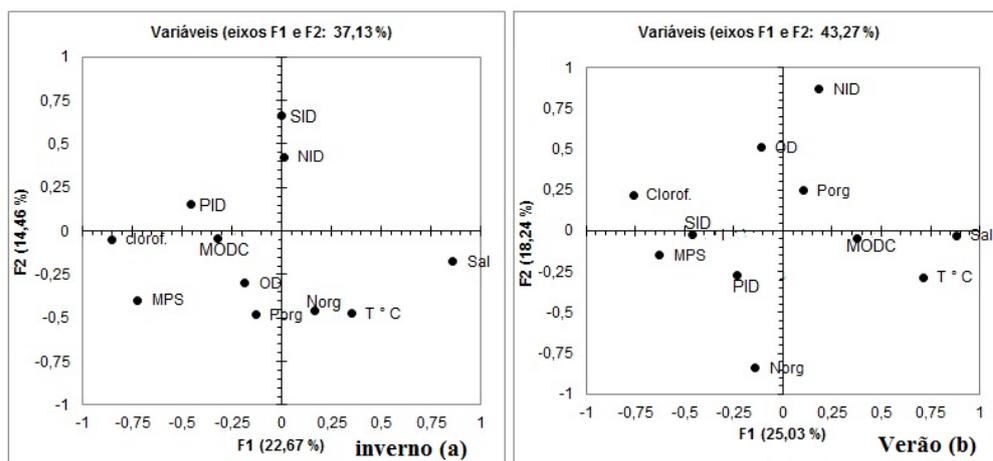


Figura 8. Análise de Componentes Principais (ACP) dos dados analíticos de clorofila-a, nutrientes, MODC, temperatura, OD, salinidade, MPS, Porg, e Norg da camada fótica durante o inverno (a) e verão (b) da BES e PNBC.

3.4 Relações dos compostos entre Nitrogênio: Fósforo: Silício e seus respectivos diagramas de mistura

As razões NT/NT, NID/PID, NID/SID, SID/PID e Norg/Porg foram estudadas a partir de seus dados medianos por estes representarem valores centrais e minimizar os efeitos nos valores médios das proporções, devido ao fato de que os desvios padrões foram altos, em muitos casos, principalmente na camada de superfície e 2ª profundidade. Estes valores medianos revelam mais claramente uma tendência de proporcionalidade entre os elementos da matéria orgânica e inorgânica na BES e PNBC.

As razões NT/PT e NID/PID no inverno tiveram padrão de comportamento semelhante, com valores decrescentes da SUP até a AIA, retomando um leve crescimento na ACS e APAN (Figura 9). As menores razões de NT/PT foram de 10,9 na AIA e de 20,7 na SUP (Tabela 4). Isso significa que na superfície o nitrogênio total é mais disponível do que o fósforo total, e que o fornecimento de nitrogênio inorgânico é bem maior do que o fósforo inorgânico. A razão NID/PID de 14,6 na PMC foi a que mais se aproximou da taxa de Redfield (16:1). As relações entre NID/SID foram muito baixas quando comparadas com as outras proporções, indicando que teores de

nitrogênio e silício inorgânico estão equivalentes em toda a coluna d'água, durante o inverno (Figura 9). As razões de SID/PID foram maiores na SUP (26,2) e PMC (17,6) indicando que há mais silício do que fosfato na camada fótica nesta época do ano. E por fim, as razões de Norg/Porg sofrem um forte aumento a partir da AIA, mostrando que nas massas d'água intermediária e profunda, o nitrogênio orgânico é bem mais disponível que o fósforo orgânico. O maior valor detectado foi de 66,1 na AIA (tabela 4). O Diagrama de mistura de NID:PID mostrou que a SUP e a ACS tiveram relações com tendências a fornecimento de nutriente que propicia o aumento da razão, ocasionado muito provavelmente por maiores adições de nitrogênio em relação ao fósforo nestas massas d'água durante o inverno (Figura 10a). Por sua vez, o diagrama de mistura de NID:SID mostraram que as razões de SUP e PMC estão abaixo da linha de tendência indicando que níveis de nitrogênio e silício inorgânicos estão sendo disponibilizados simultaneamente nestas camadas de água durante o período mais frio do ano (Figura 10b).

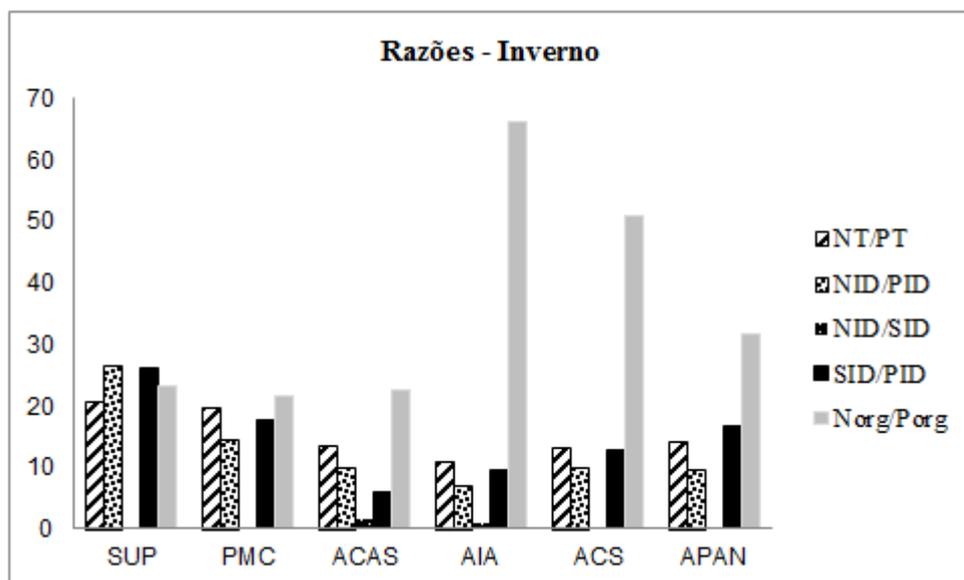


Figura 9.

Razões de NT/PT, NID/PID, NID/SID, SID/PID, e Norg/Porg, durante o inverno, na BES e PNBC.

Tabela 4. Valores medianos das razões NT/PT, NID/PID, NID/SID, SID/PID, e Norg/Porg, durante o inverno, na BES e PNBC.

Profund.	NT/PT	NID/PID	NID/SID	SID/PID	Norg/Porg
SUP	20,7	26,6	0,8	26,2	23,3
PMC	19,8	14,6	0,8	17,6	21,4
ACAS	13,4	10,0	1,6	5,9	22,6
AIA	10,9	7,2	1,0	9,4	66,1
ACS	13,3	10,0	0,7	12,7	50,9
APAN	14,1	9,7	0,6	16,7	31,5

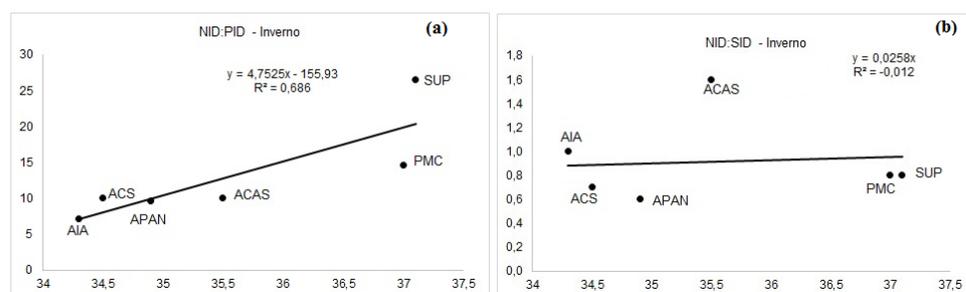


Figura 10 Diagrama de mistura do NID:PID (a) e NID:SID (b) durante o inverno na BES e PNBC

No verão, as taxas de NID/PID e NID/SID aumentaram fortemente quando comparadas com as de inverno (Figura 11). A PMC registrou uma taxa de NID/PID de 319,8 e de NID/SID de 382,5 indicando baixíssimas concentrações de PID e SID em relação ao NID (Tabela 5). No verão, as taxas de SID/PID foram muito pequenas na SUP, PMC e ACAS, indicando que nas camadas mais superiores ocorre déficit de silício e fósforo durante períodos de temperaturas mais elevadas, contudo nas massas d'água mais profundas, a razão volta a crescer registrando um valor

máximo de 12,7 na APAN. Por outro lado, as razões de Norg/Porg não foram muito elevadas como observadas no inverno, indicando que no verão as frações orgânicas de nitrogênio diminuíram em relação às frações orgânicas de fósforo na AIA, ACS e APAN. Os diagramas de mistura mostraram a SUP e PMC com razões de NID:PID e NID:SID de valores muito acima da linha de tendência, indicando que há muita disponibilidade de nitrogênio em relação ao fósforo e silício durante o verão (Figuras 12a e 12b), respectivamente.

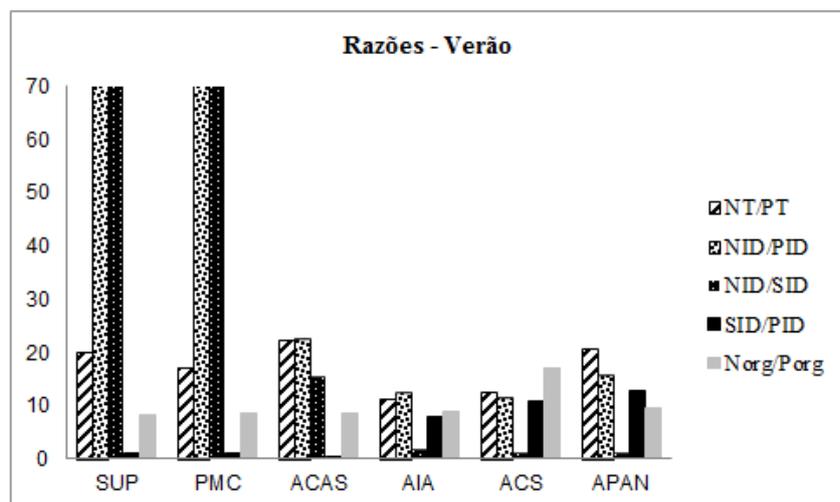


Figura 11 Razões de NT/PT, NID/PID, NID/SID, SID/PID, e Norg/Porg, durante o inverno, na BES e PNBC

Tabela 5. Valores medianos das razões NT/PT, NID/PID, NID/SID, SID/PID, e Norg/Porg, durante o verão, na BES e PNBC.

Prof	NT/PT	NID/PID	NID/SID	SID/PID	Norg/Porg
------	-------	---------	---------	---------	-----------

SUP	20,1	497,0	428,6	1,0	8,2
PMC	17,3	319,8	382,5	1,0	8,4
ACAS	22,3	22,5	15,5	0,04	8,4
AIA	11,4	12,4	1,6	7,9	8,9
ACS	12,7	11,3	1,0	10,9	17,0
APAN	20,8	15,5	1,2	12,7	9,4

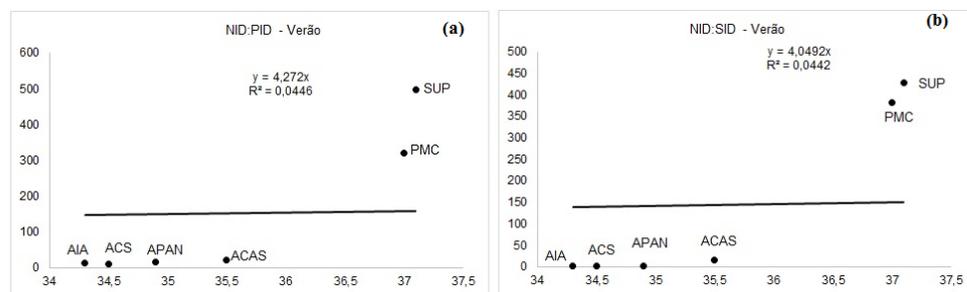


Figura 12
Diagrama de mistura do NID:PID (a) e NID:SID (b) durante o verão na BES e PNBC

4. DISCUSSÃO

O comportamento da matéria orgânica nas massas d'água oceânicas é bastante estudado do ponto de vista da mineralização e produção dos sais inorgânicos dissolvidos. Neste sentido, as frações orgânicas da BES e PNBC se fizeram presentes e dominantes nas camadas d'água mais superficiais. Nestas massas d'água como a AT e a ACAS, elas estão mais diretamente interligadas a hidrodinâmica que vem do continente, aos processos biogeoquímicos situados na camada que engloba a termoclina, e as forçantes físicas como transportadores desses elementos orgânicos na água oceânica. Estes resultados corroboram com os de Wheeler et al (1997), os quais estudaram nutrientes, carbono e nitrogênio orgânico na coluna d'água do oceano Ártico, e encontraram os maiores valores da fração orgânica na água de superfície, constatando-se que esta parcela da matéria orgânica diminui dramaticamente abaixo dos 100m da coluna d'água.

Na BES e PNBC houve uma peculiaridade, os percentuais da fração inorgânica do NT foram maiores que a sua fração orgânica nas camadas de superfície e 2ª profundidade durante o verão, o que contraria de certa forma a tendência de na massa d'água mais superficial conter normalmente maiores quantidades da porção orgânica. A plataforma marinha do Espírito Santo possui forte influência das descargas continentais, entre as quais, destacam-se a foz do Rio Doce, e o Canal da Passagem.

Os corpos de água da bacia do Rio Doce vêm sofrendo impactos das atividades

antrópicas, tais como o despejo de esgotos domésticos e industriais sem tratamento, lixo, erosão e assoreamento (Paula et al., 1997). Os parâmetros de qualidade que vêm apresentando as maiores ocorrências nessa bacia, ao longo dos anos, são normalmente característicos de lançamento de esgotos sanitários nos cursos de água. Já o Canal da Passagem, ligação natural entre as Baías de Vitória e do Espírito Santo, ao longo de sua extensão, ocorrem lançamentos de esgotos in natura ou com tratamento insuficiente que alcançam as águas da Baía do Espírito Santo durante a maré vazante, tornando-se principal contribuinte para a degradação da qualidade de água da referida Baía, podendo alcançar as águas da plataforma da BES e PNBC.

Na região de estudo o período de maior pluviosidade se dá entre os meses de novembro a março (CPTEC/INPE, 2013), justamente no verão. O NT, de uma forma geral, foi maior no inverno, cuja fração dominante é a orgânica. Quando a fração inorgânica começa a dominar no verão, alguns fatores bioquímicos podem estar contribuindo para isto, entre as quais, o aumento da temperatura e a disponibilidade de oxigênio elevando a taxa de remineralização da matéria orgânica.

Estes fatores ambientais associados faz com que parte do nitrogênio orgânico esteja sendo convertido em nitrogênio inorgânico no verão. Estatisticamente, verificou-se que o OD não obteve uma forte correlação negativa ao NID, indicando fonte alóctone e a ação antrópica nas águas da BES. Esta origem alóctone se refere às descargas fluviais

oriundas do continente ricas em matéria orgânica.

Outro fator ambiental que influencia nas concentrações de NT é quando a produção nova alimenta a camada de 2ª profundidade com sais inorgânicos dissolvidos, acrescentando assim nutrientes neste perfil da coluna d'água. Os Vórtices Vitória (VV) são mais intensos durante o verão (Gaeta et al., 1999; Costa, 2007) propiciando alguma ascensão da ACAS sobre a AT.

Por outro lado, em relação ao PT, seus maiores valores na massa d'água fótica foram encontrados na plataforma, na 2ª profundidade, e durante o inverno, o que justifica, uma vez que neste período do ano, a camada de mistura é menos estratificada, e com isso a remobilização de fundo disponibiliza matéria orgânica para coluna d'água. No verão, onde justamente se intensifica as forçantes físicas do VV, se observa altos valores de PT tanto na plataforma, como no talude, principalmente na 2ª profundidade, evidenciando a influência da advecção de material oriundo da massa d'água mais profunda.

A produção regenerada, que ocorre normalmente na camada da termoclina, deve-se somar à influência da produção nova na BES e PNBC. Nesta região, diferente de ambientes marcadamente tropicais que possuem uma picnoclina permanente, a BES e PNBC se distingue por possuir uma batimetria e geomorfologia de fundo oceânico bastante acidentado com cadeias de montanhas e correntes de vórtices (Evans & Signorini, 1985), que induzem e favorecem fenômenos de ascensão e/ou deslocamento parcial da ACAS sobre a AT, imprimindo neste compartimento marinho sudeste do Atlântico Sul brasileiro, águas um pouco mais ricas em material orgânico e inorgânico das águas marinhas da região nordeste, por exemplo.

Nas razões diagnosticadas no inverno, fica evidente que é neste período do ano que a disponibilidade de nutrientes parece se aproximar da taxa de Redfield de 16:1, primordialmente na 2ª profundidade, onde se observou uma razão de NID:PID igual a 14,6. O diagrama de mistura mostra bem esse comportamento. A relação NID:PID na SUP e ACS está acima da linha de tendência indicando crescimento da relação, governada principalmente pela entrada de nitrogênio, e diminuição do fósforo, enquanto na PMC e ACAS está abaixo da regressão, mostrando o caminho contrário, o da remoção, o que pode

ser constatado pela diminuição do NID em relação ao PID.

No verão, as razões NID:PID na SUP e PMC mostradas no diagrama de mistura estão muito acima da linha de tendência, indicando um forte crescimento da relação N:P comandada principalmente pela entrada de NID. Esse aumento no verão das razões N:P, em relação ao inverno, se caracterizou na ordem de 19 vezes maiores na superfície, e 22 vezes maiores na 2ª profundidade, onde esse forte acréscimo da razão N:P, evidencia uma limitação do fósforo, ou um input acentuado de NID durante o período de maior temperatura.

Gaeta & Brandini (2006) afirmaram que na zona afótica do oceano Atlântico sudeste brasileiro, normalmente abaixo dos 150 m, a ACAS mantém concentrações de nutrientes conservativas, tendo em vista a ausência de consumo pela fotossíntese e o predomínio de processos regenerativos. Na zona eufótica, a razão N:P pode variar de 1 a 250, com limitação por nitrogênio em todos os setores. Todavia a razão N:P acima de 16 indica a limitação por fósforo exclusivamente no setor oceânico da AT.

Mather et al (2008) encontrou para o giro subtropical do Atlântico Sul, o nitrogênio como o nutriente limitante, porém para o giro subtropical do Atlântico Norte, o fósforo como o limitante, e um dos fatores responsáveis foi a deposição de poeira do deserto do Saara constituída de ferro que adicionada à água do mar reforça a fixação do nitrogênio. Já Krom et al (1991) encontraram para o leste do mar mediterrâneo taxas de $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 24,7 onde o nutriente limitante diagnosticado foi o fósforo. Wu et al (2015) verificou para o oeste do oceano Atlântico Norte forte depleção de PID, e uma das causas apontadas seria devido a deposição de particulados transportados pelo vento e precipitados na água do mar. Ammerman et al (2003) apontaram uma discussão sobre o paradigma dos nutrientes limitantes nos oceanos Pacífico e Atlântico mostrando que não apenas o nitrogênio deve ser considerado como o único nutriente responsável pela limitação da produtividade em mar aberto, mas em muitos casos nos giros subtropicais é o fósforo que limita a biomassa fitoplanctônica.

Na BES e PNBC a razão NID:PID na SUP e PMC foi abruptamente elevada durante o verão, caracterizando uma depleção de fósforo neste ambiente. Estas áreas apesar de possuírem vórtices e pontos orográficos de ressurgências, além de fortes descargas fluviais

no período de verão, tiveram concentrações de PID muito baixas que pudessem sobrepujar a razão N:P para valores mais próximos à razão de Redfield, como foi observado no inverno. Por sua vez, as razões orgânicas e totais não foram altas, inclusive as proporções Norg/Porg no verão foram bem mais baixas quando comparadas com as de inverno, evidenciando que neste período houve disponibilidade de fósforo orgânico.

Sendo assim, podemos inferir que ocorrem períodos de alternância entre fósforo orgânico e inorgânico, governado por processos físico-químicos e bioquímicos na coluna d'água. Provavelmente no verão, processos adsortivos de PID pelo material particulado em suspensão (MPS) disponibilizado por descargas fluviais e baixa taxa de mineralização de períodos antecedentes, são fatores que podem influenciar para que o PID seja o elemento nutriente pouco disponibilizado neste período do ano.

Todavia os resultados também mostraram que não apenas o PID é o nutriente de baixas concentrações durante o verão, mas o SID apresentou razões de NID:SID muito altas na ordem aproximada de 5.10^2 vezes maiores neste período em relação ao inverno, indicando uma forte depleção de SID na camada fótica. As concentrações de silício são controladas por vários processos tais como dissolução das carapaças de diatomáceas e radiolários, intemperismo de minerais siliciosos, e assimilação pelo fitoplâncton. No inverno, a razão de NID:SID foi de 0,8 na SUP e PMC, indicando boa disponibilidade deste nutriente na camada fótica.

Na plataforma durante o inverno, a camada de mistura é mais intensa e favorece a remobilização de fundo, o que pode contribuir significativamente com a ressuspensão da sílica biogênica dissolvida depositada neste local. No talude, a ação dos ventos e os vórtices contribuem para ascensão da ACAS alimentando a PMC com nutrientes. Por outro lado, no verão, a contribuição que vem do fundo da plataforma diminui porque a água está mais estratificada. No talude, a ação dos vórtices nesta época do ano é mais intenso, o

que também favorece a advecção dos sais inorgânicos dissolvidos na camada de 2ª profundidade, embora a termoclina neste período seja mais intensa.

A disponibilidade de sílica litogênica é influenciada pelas descargas continentais, enquanto a biogênica pela dissolução da sílica das carapaças e esqueletos de organismos, podendo estar contida na produção nova e na regenerada. É possível que a contribuição litogênica oriunda de descargas fluviais seja pouca, e que a contribuição da ACAS seja mais efetiva no inverno, pois neste período a razão de NID:SID pertencente a essa massa d'água foi de 1,6, enquanto no verão foi de 15,5, indicando maior contribuição de silicatos durante o período mais frio do ano.

Em alguns oceanos já diagnosticaram elementos nutrientes atuando como co-limitação da produtividade primária, como o fósforo e o ferro (Moore et al, 2013). Shipe et al (2007) encontraram a sílica dissolvida como o nutriente limitante da produtividade primária, tanto no inverno, como no verão e, acima e abaixo da picnoclina no oeste do Oceano Atlântico. Diatomáceas usam a sílica e o nitrato na razão molar aproximada de 1:1, porém no domínio marinho a razão pode variar de $1,45 \pm 0,8$ (Dugdale et al., 1995). Na BES e PNBC, o SID durante o verão parece ser o nutriente mais limitante e que controla a produtividade das diatomáceas. A ACP do verão, na primeira componente, mostra a clorofila-a correlacionada com o SID, indicando uma covariância entre estes dois parâmetros. As razões de NID:SID na camada fótica mostraram a partir de valores bastante elevados, inclusive em ordem centesimal, que a disponibilidade da silício reativo no verão é baixíssima.

Quando se observa as relações SID:PID na PMC de 17,6 durante o inverno e, de 1,0 no verão, significa que na época mais quente, a proporção SID:PID sofreu forte redução, evidenciando uma queda brusca nos valores de silício, ficando evidente assim, que o silicato, e não o fosfato, é o nutriente limitante durante o período de verão nas águas da BES e PNBC.

5 CONCLUSÃO

A matéria orgânica disponibilizada nas águas pelágicas da BES e PNBC condiz com seus teores mais elevados na camada fótica, decrescendo à medida que aumenta a profundidade. Os percentuais orgânicos mais

altos na superfície indicam as influências oriundas das descargas continentais, a remobilização de fundo, e acúmulo de tecidos orgânicos no topo da termoclina. Quando a fração inorgânica passa a prevalecer nesses

domínios de águas superficiais significa que vários fatores podem estar concomitantemente atuando juntos, principalmente a influência antrópica que altera os ciclos biogeoquímicos, que no caso da BES e PNBC, se fez notar pelas concentrações de NID mais elevadas do que as de Norg, durante o verão, nas camadas de superfície e 2ª profundidade.

A liberação excessiva de NID na coluna d'água é proveniente das descargas continentais contendo forte fluxo de esgotos domésticos *in natura* nas águas da plataforma do ES que induzem a uma forte mineralização de compostos nitrogenados, catalisados pela temperatura elevada no verão. Esse efeito ao longo do tempo pode levar, entre outros fatores, a toxicidade para alguns organismos, a depleção de OD, e a queda da biodiversidade.

Em relação aos nutrientes limitantes ficou constatado pelas razões estudadas, que o SID é o nutriente limitante durante o verão: é

ele que controla a produtividade primária e a biomassa fitoplanctônica das diatomáceas. O PID apesar das baixas concentrações na camada fótica durante o verão apresentou relações de NT/PT e Norg/Porg relativamente próximas da razão de Redfield, o que significa dizer que existe fonte de fósforo. No verão e sua camada fótica, onde as razões de NID:PID estiveram aproximadamente na ordem de 22 vezes maiores, e as razões NID:SID foram em torno de 500 vezes maiores, em relação às razões diagnosticadas na época mais fria do ano, evidencia a limitação do silício reativo. Além disso, a proporção de SID:PID quebra a ideia de que o fósforo seja o nutriente limitante, uma vez que esta razão de 1:1 constatada tanto na superfície como na 2ª profundidade durante o verão, mostra conspicuamente que o déficit maior é do silício reativo, e, portanto, o limitante para a camada fótica da BES e PNBC neste período do ano.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à equipe LABGAM e a Professora Silvana Vianna Rodrigues da UFF pela concessão dos dados de clorofila-a.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ammerman, J.W., Hood, R.R., Case, D. A., Cotner, J.B., 2003. Phosphorus Deficiency in the Atlantic: An Emerging Paradigm in Oceanography. *Eos*, 84 (18): 165 – 170.
- Anderson, L. A., Sarmiento, J. L., 1994. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data-analysis. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 8:65–80.
- Arrigo, K. R., 2005. Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nature*, 437: 349–355.
- Baumgarten, M.G.Z., Wallner-Kersanach M., Niencheski L.F.H., 2010. Manual de análises em oceanografia química, 2 ed. FURG, Rio Grande, 132 pp.
- Brea, S., Alvarez-Salgado, X. A., Alvarez, M., Pérez, F. F., Mémery, L., Mercier, H., Messias, M. J., 2004. Nutrient mineralization rates and ratios in the eastern South Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 109: C05030, 1–15.
- Costa, T. P., 2007. Existe um Vórtice de Vitória Climatológico? Monografia de Bacharelado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 63p.
- CPTEC/INPE. Disponível em: <http://clima1.cptec.inpe.br/~rclima1/estacao_c_huvosa.shtml>. Acesso em: 22.jun.2015.
- Dugdale, R.C., Wilkerson, F.P., Minas, H.J., 1995. The role of a silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res. I.*, 42: 697–719
- Dugdale, P.R.C., Wilkerson, F.P., 1998. Silicate regulation of new production in the equatorial Pacific upwelling. *Nature*, 391: 270–273.
- Ekau, W. & Knoppers, B. 1999. An introduction to the pelagic system of the North-East Brazilian shelf. *Arch. Fish. Mar. Res.* 47(2/3): 113-132.
- Ekau, W. & Knoppers, B. 2003. A review and redefinition of the large marine ecosystems of Brazil. In: *Sherman, K. and G. Hempel. (Eds.). Large Marine Ecosystems of the World—Trends in Exploitation, Protection and Research*, Amsterdam, Elsevier Science.
- Evans, D. & Signorini, S. R. 1985. Vertical structure of the Brazil Current. *Nature*, 315: 48–50.
- Gaeta, S. A., Lorenzetti, J. A., Miranda, L. B., Susini-Ribeiro S., Pompeu, M., Araujo, C. E. S., 1999. The Vitória Eddy and its relation to the phytoplankton biomass and primary productivity during the austral fall of 1995. *Arch. Fish. Mar. Res.*, 47: 253–270.
- Gaeta, S.A., & Brandini, F. P. 2006. Produção primária do fitoplâncton na região entre o Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS). In: *Rossi-Wongtschowski CLDB and Madureira LS (Eds), O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região sudeste-sul do Brasil*, São Paulo, SP, Brasil, EDUSP, p.219–264.

- Heileman, S. 2008. East Brazil Shelf LME. In: Sherman, K., Hempel, G. (Eds). The UNEP Large Marine Ecosystems Report: *A Perspective on Changing Conditions in LMEs of the World's Regional Seas*. UNEP Regional Seas Report and Studies No. 182. Nairobi: United Nations Environment Programme, pp. 711-722
- Knoppers, B., Ekau, W., Figueiredo, A. G. 1999. The coast and shelf of east and northeast Brazil and material transport. *Geo-Marine Letters*, v. 19, n. 3, 171-178. Kowalczyk, P., Cooper, W.J., Whitehead, R.F., Durako, M.J., Sheldon, W. 2003. Characterization of CDOM in an organic-rich river and surrounding coastal ocean in the South Atlantic Bight. *Aquat. Sci.*, 65: 384-401.
- Krom, M. D., Brenner S., Kress N., and Gordon L.I., 1991. Phosphorus limitation of primary productivity in the E. Mediterranean Sea. *Limnology Oceanography*, 36:424-432.
- Libes, S.M. 1992. An introduction to marine biogeochemistry. Wiley and Sons. 734pp.
- Li, Y.-H., Peng, T.-H., 2002. Latitudinal change of remineralization ratios in the oceans and its implication for nutrient cycles, *Global Biogeochem. Cy.*, 16, 1130, DOI:10.1029/2001GB001828.
- Mather R.L., Reynolds S.E., Wolff G.A., Williams R.G., Torres-Valdes S., Woodward M.E., Landolfi A., Pan X., Sanders R., Achterberg E.P., 2008. Phosphorus cycling in the North and South Atlantic Ocean subtropical gyres. *Nat Geosci* 1:439-443p.
- Moore, C. M., Mills, M.M., Arrigo, K.R., Berman-Frank, I., Bopp, L., Boyd, P.W., Galbraith, E.D., Geider, R.J., Guieu, C., Jaccard, S.L., Jickells, T.D., La Roche, J., Lenton, T.M., Mahowald, N.M., Marañón, E., Marinov, I., Moore, J.K., Nakatsuka, T., Oschlies, A., Saito, M. A., Thingstad, T. F., Tsuda, A., Ulloa, O., 2013. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nature Geoscience*, 6: 701-710p.
- Paula, J.A., Barbieri, A.F., Guerra, C.B., Landau, E.C., Vieira, F. Barbosa, F.A.R., Costa, H.S.M., Guerra, L.P., Monte-Mór, R.L.M., Simões, R.F., Braga, T.M., 1997. Biodiversidade, População e Economia. Uma Região de Mata Atlântica. Belo Horizonte: UFMG/CEDEPLAR/ECMVS/PADCT/CIAMB, 627p.
- Paerl, H. W. 2009. Controlling Eutrophication along the Freshwater-Marine Continuum: Dual Nutrient (N and P) Reductions are Essential. *Estuaries and Coasts*, 32:593-601.
- Panda U.C., Sundaray S.K., Rath P., Nayak B.B., Bhatta D. 2006. Application of factor and cluster analysis for characterization of river and estuarine water systems – a case study: Mahanadi River (India). *Journal of Hydrology*, 331: 434-445.
- Pedrosa, P., Paranhos, R., Suzuki, M.S., Andrade, L., Silveira, I.C.A., Schmid, A.C.K., Falcão, A.P., Lavrado, H.P., Rezende, C.E. 2006. Hidroquímica de massas d'água oceânicas em regiões da margem continental brasileira, bacia de Campos, estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Geoch. Brasil*. 20(1): 11-21.
- Rezende, C.E.; Andrade, L.; Suzuki, M.S.; Faro, B.C.M.T.; Gonzalez, A.S.M.; Paranhos, R., 2006. Hidroquímica. In: *Valentin, J.L. (Ed.) Características hidrobiológicas da região central da Zona Econômica Exclusiva brasileira (Salvador, BA, ao Cabo de São Tomé, RJ)*. Brasília: Ideal Gráfica e Editora, 31-60 p. (Série Documentos REVIZEE/SCORE Central).
- Riebesell U, Schulz KG, Bellerby RGJ, Botros M and others, 2007. Enhanced biological carbon consumption in a high CO₂ ocean. *Nature*, 450: 545-548.
- Schneider, B., Schlitzer, R., Fischer, G., and Nöthig, E.-M., 2003. Depthdependent elemental compositions of particulate organic matter (POM) in the ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, 17: 1-16.
- Shipe, R. F., Carpenter, E.J., Govil, S.R., Capone, D.G., 2007. Limitation of phytoplankton production by Si and N in the western Atlantic Ocean. *Marine Ecology Progress Series*, 338: 33 - 45.
- Skoog, D.A., West D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R. 2005. *Analytical Chemistry: An Introduction*. 7th ed., Chapter 23, 594-631p.
- Stramma, L. 1991. Geostrophic transport of the South Equatorial Current in the Atlantic. *Journal of Marine Research*, 49(2):281-294.
- Takahashi, T., Broecker, W., and Langer, S., 1985. Redfield Ratio Based on Chemical Data from Isopycnal Surfaces, *J. Geophys. Res.*, 90: 6907-6924.
- Valderrama, J.C. 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and phosphorus in natural waters. *Mar. Chem.*, 10: 109-122.
- Wheeler, P.A., Watkins, J.M., Hansing, R.L., 1997. Nutrients, organic carbon and organic nitrogen in the upper water column of the Arctic Ocean: implications for the sources of dissolved organic carbon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44 (8): 1571 - 1592.
- Wu, J., Sunda, W., Boyle, E.A., Karl, D.M., 2000. Phosphate Depletion in the Western North Atlantic Ocean. *Science*, 289: 759 - 762.