



Felipe Pereira de Moura

Utilização de isótopos estáveis e radiogênicos na determinação de aportes hídricos em sistemas lagunares costeiros – Estudo de caso: Lagoa de Marapendi, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC Rio.

Orientador: Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Rio de Janeiro
Agosto de 2019



Felipe Pereira de Moura

**Utilização de isótopos estáveis e radiogênicos
na determinação de aportes hídricos em
sistemas lagunares costeiros – Estudo de caso:
Lagoa de Marapendi, Rio de Janeiro, RJ, Brasil**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy
Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Carlos German Massone
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Sergio Felipe Jerez Verguería
UFF

Prof. Renato da Silva Carreira
Departamento de Química - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de agosto de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Felipe Pereira de Moura

Formou-se em Técnico em Meio Ambiente no IFRJ em 2009, cursou Química na UFRJ (2010-2013), graduou-se em Química no IFRJ em 2017 e entrou no Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio no mesmo ano. Atuou em pesquisas de membranas de pervaporação, em rotas de recuperação de metais em lixo-eletrônico e em tecnologia de produção de bebidas. Trabalhou com sistema de permeação por membranas na COPPE, incubadora e Parque Tecnológico da UFRJ (2009-2010 e 2012-2013), foi estagiário e servidor público estadual no INEA (2009 e 2014-2017) e, desde 2017, é servidor público federal no Departamento de Engenharia Química e de Petróleo da UFF.

Ficha Catalográfica

Moura, Felipe Pereira de

Utilização de isótopos estáveis e radiogênicos na determinação de aportes hídricos em sistemas lagunares costeiros - estudo de caso: Lagoa de Marapendi, Rio de Janeiro, RJ, Brasil / Felipe Pereira de Moura; orientador: José Marcus de Oliveira Godoy. – 2019.

93 f.: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2019.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Sistemas costeiros. 3. Balanço hídrico. 4. Geotraçadores. 5. Isótopos estáveis. 6. Isótopos radiogênicos. I. Godoy, José Marcus de Oliveira. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

A João Pereira,
que aos 70 anos sabia escrever apenas o próprio nome, e
à Sofia Moura,
que aos 7 que ser “a maior cientista do Mundo”, dedico.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

Ao meu orientador Godoy, por todos os ensinamentos ao longo desses 2 anos.

Ao INEA e à UFF, por permitir uma carga horária diferenciada enquanto eu fui servidor e mestrando.

À minha família por todo apoio que sempre me deu e por acreditar no poder de transformação da educação.

À minha companheira Isabela por todo apoio e por sempre estar ao meu lado.

Aos funcionários da PUC: Douglas e Diogo, sempre disponíveis a ajudar no laboratório.

Às alunas Isabela e Larisse que me mostraram o LABAGUA quando entrei e me ajudaram com os isótopos estáveis.

À Franciane por me ensinar a utilizar o RaDeCC.

À Maíra por toda a ajuda cartográfica.

À Luciene, do INEA, por me incentivar a continuar a estudar e me mostrar o PPG em Química da PUC e o Godoy.

Ao grupo Esquerda Festiva – Diego, Hugo, Thiago e Vinícius – por horas de conversas e litros de cerveja nos momentos mais tensos.

Resumo

Moura, Felipe Pereira de; Godoy, José Marcus de Oliveira (Orientador). **Utilização de isótopos estáveis e radiogênicos na determinação de aportes hídricos em sistemas lagunares costeiros – Estudo de caso: Lagoa de Marapendi, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.** Rio de Janeiro, 2019. 93p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A Lagoa de Marapendi integra, junto com as Lagoas de Camorim, de Jacarepaguá e da Tijuca, o Sistema Lagunar de Jacarepaguá que fica numa planície de mesmo nome localizada na zona oeste da cidade do Rio de Janeiro. Uma das características mais marcantes desse Sistema é sua proximidade com o mar, que o abastece por meio do Canal da Joatinga. Marapendi é a mais externa das três Lagoas, separando-se do mar apenas por um cordão arenoso de 9km de extensão e largura de cerca de 100m, onde está localizada a Praia da Reserva. O trabalho objetivou determinar se haveria aportes hídricos entre o mar e a Lagoa através do lençol nesse cordão, determinar se essa troca é pontual ou difusa, se é uniforme ou variada e quantificar sua influência no volume total da Lagoa. Para tal foram utilizados três diferentes grupos de traçadores. O primeiro foi a condutividade por ser mais convencional e com possibilidade de trabalho em campo, em seguida os isótopos estáveis da água (δD e $\delta^{18}O$) e por último os isótopos de Ra de meia-vida curta (^{223}Ra e ^{224}Ra), determinados pelo uso de RaDeCC – Radium Delayed Coincidence Counter. Como resultado conseguiu-se demonstrar que há um aporte pelo cordão e que ele é difuso e não uniforme. Também, pode-se demonstrar uma zona de elevada descarga no mesmo lugar onde foi observado um afloramento natural. Na quantificação desse aporte, em cálculos aproximados, considerando a água subterrânea no cordão e uma linha de base de Ra na entrada da Lagoa, determinou-se que esse aporte é cerca de 10% do volume de água da Lagoa.

Palavras-chave

Sistemas costeiros; Balanço hídrico; Geo-traçadores; Isótopos estáveis; Isótopos radiogênicos

Abstract

Moura, Felipe Pereira de; Godoy, José Marcus de Oliveira (Advisor). **Stable and radiological isotopes in determination of water contributions in coastal lagoon systems – Case study: Marapendi Lagoon, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.** Rio de Janeiro, 2019. 93p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Marapendi Lagoon forms, along with Camorim, Jacarepaguá and Tijuca Lagoon, the Jacarepaguá Lagoon System, located on a plain by the same name in Rio de Janeiro. This System its proximity to the sea that supplies it with water by Joatinga Canal. Marapendi is the most external off the three lagoons, being separated of the sea by just a sandspit of 9km of extension and about 100m wide, named Reserva Beach. The study aimed to determine if there was water contributions (SGD) between the sea and the lagoon through the groundwater in this spit, determine if this exchange is punctual or diffused and to quantify it's influence on the Marapendi volume. For such were used different geotracers as salinity, major ions in salt water, water's stable isotopes (δD and $\delta^{18}O$) and short half-life radium isotopes (^{223}Ra and ^{224}Ra), determined by RaDeCC – Radium Delayed Coincidence Counter. As a result, it was possible to demonstrate that there is a water contribution through the groundwater. It is also possible to demonstrate an elevated discharge zone on the same place where was observed a natural water outcrop. Quantifying this contribution in calculations considering the sandspit's underground water and a radium baseline on the lagoon's entrance it was determined that this contribution is approximated 10% of Marapendi volume, wich is a considerably representative amount.

Keywords

Coastal systems; Hydric balance; geotracers; Stable isotopes; Radiogenic isotopes.

Sumário

1	Introdução.....	13
1.1	O complexo lagunar de Jacarepaguá.....	13
1.2	Composição da água do mar e utilização de traçadores físico-químicos.....	19
1.3	Variações isotópicas de D e ^{18}O no ciclo hidrológico e utilização como traçador	20
1.4	Utilização de traçadores radiogênicos.....	21
1.5	Concentração de nutrientes e parâmetros legislados	23
2	Objetivos.....	26
2.1	Objetivo Geral	26
2.2	Objetivos específicos	26
3	Metodologia	27
3.1	Atividades realizadas <i>in-situ</i>	27
3.2	Amostragem.....	27
3.2.1	Amostragem da água na Lagoa e no Canal de Marapendi ..	28
3.2.2	Amostragem de água da chuva	31
3.2.3	Amostragem de água subterrânea	31
3.2.4	Sistema de amostragem de Ra	33
3.2.5	Amostragem de sedimentos	40
3.3	Determinações analíticas	44
3.3.1	Determinação de isótopos de ^{223}Ra e ^{224}Ra por Radium Delayaed Coincidence	45
3.4	Cálculo de contribuição da descarga subterrânea	46
3.5	Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra nos sedimentos.....	47
4	Resultados e discussão	48
4.1	Determinação de salinidade.....	48

4.2	Determinação de contaminantes ambientais	49
4.2.1	Amônia, fosfato e Oxigênio dissolvido	50
4.2.2	Determinações elementares	51
4.3	Determinação de cátions e ânions majoritários.....	54
4.3.1	Comparação das razões dos íons majoritários com o esperado na água marinha	59
4.3.2	Variações das razões dos iônicas com a salinidade	60
4.4	Variações entre as margens	62
4.5	Análise isotópica da água	67
4.6	Isótopos estáveis e contribuição de endmembers	67
4.7	Determinação da atividade de ^{223}Ra e ^{224}Ra	70
4.7.1	Determinação do background para o RaDeCC	70
4.7.2	Determinação da eficiência de medição do RaDeCC.....	70
4.7.3	Resultados de ^{223}Ra e ^{224}Ra por exposição na Lagoa.....	71
4.8	Resultados de ^{223}Ra e ^{224}Ra por percolação e cálculo da contribuição da água subterrânea.....	76
4.8.1	Avaliação da influência da profundidade em ^{224}Ra	79
4.8.2	Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra por difusão dos sedimentos	80
5	Conclusões	82
6	Referências bibliográficas.....	86

Lista de figuras, gráficos e tabelas

Figura 1: Mapa do Complexo Lagunar de Jacarepaguá.....	14
Figura 2: Imagem de satélite do Complexo Lagunar de Jacarepaguá.....	15
Figura 3: Detalhe da ligação Lagoa de Marapendi-Mar, a leste.....	17
Figura 4: Detalhe da ligação Lagoa de Marapendi-Mar, a oeste.....	18
Figura 5: Fluxograma de determinações.....	28
Figura 6: Mapa com a localização dos pontos de amostragem de água.....	30
Figura 7: Fotografias da zona de afloramento do lençol.....	32
Figura 8: Fotografia da fibra-Mn.....	34
Figura 9: Fotografia do sistema de amostragem de Ra por exposição.....	35
Figura 10: Mapa das Fibras-Mn.....	38
Figura 11: Esquema do sistema de percolação da fibra-Mn.....	38
Figura 12: Mapa com pontos de amostragem de Ra por percolação.....	41
Figura 13: Mapa com os pontos de amostragem de sedimentos.....	42
Figura 14: Mapa com as diferentes tipologias de pontos de amostragem.....	43
Figura 15: Sistema RaDeCC.....	44
Figura 16: Resultados de ^{224}Ra por exposição distribuídos espacialmente.....	75
Figura 17: Mapa com cálculo da área da Lagoa.....	77
Figura 18: Correlação entre o excesso de ^{224}Ra e a distribuição geográfica.....	78
Gráfico 1: Correlação da salinidade com a distância do canal.....	49
Gráfico 2: Correlação de boro e salinidade.....	53
Gráfico 3: Correlação de estrôncio e salinidade.....	54
Gráfico 4: Correlação entre a concentração de sódio e a salinidade.....	55
Gráfico 5: Correlação entre a concentração de potássio e a salinidade..	56
Gráfico 6: Correlação entre a concentração de cálcio e a salinidade.....	56
Gráfico 7: Correlação entre a concentração de magnésio e a salinidade.	57

Gráfico 8: Correlação entre cloreto e salinidade.....	58
Gráfico 9: Correlação entre brometo e salinidade.....	58
Gráfico 10: Correlação entre sulfato e salinidade.....	58
Gráfico 11: Correlação da razão sódio/potássio com a salinidade.....	60
Gráfico 12: Correlação da razão magnésio/cálcio com a salinidade.....	61
Gráfico 13: Correlação da razão cloreto/sulfato com a salinidade.....	61
Gráfico 14: Diferença entre as margens para sódio.....	62
Gráfico 15: Diferença entre as margens para potássio.....	63
Gráfico 16: Diferença entre as margens para magnésio.....	63
Gráfico 17: Diferença entre as margens para cloreto.....	63
Gráfico 18: Diferença entre as margens para brometo.....	64
Gráfico 19: Diferença entre as margens para sulfato.....	64
Gráfico 20: Diferença entre as margens para a razão sódio/potássio.....	65
Gráfico 21: Diferença entre as margens para a razão magnésio/cálcio.....	65
Gráfico 22: Diferença entre as margens para a razão cloreto/brometo.....	66
Gráfico 23: Diferença entre as margens para a razão cloreto/sulfato.....	66
Gráfico 24: Correlação de isótopos estáveis.....	67
Gráfico 25: Contribuição da água do mar no eixo leste-oeste.....	69
Gráfico 26: Correlação de δ (D) com salinidade.....	70
Gráfico 27: Correlação entre atividade de ^{224}Ra e profundidade.....	79
Tabela 1: Proporção iônica da água do mar.....	20
Tabela 2: Parâmetros inorgânicos para águas salobras classe I pela CONAMA 357.....	25
Tabela 3: Condições de amostragem.....	28
Tabela 4: Divisão e localização dos pontos de amostragem.....	29
Tabela 5: Georeferência do ponto de afloramento natural.....	32
Tabela 6: Distância das Fibras-Mn para o início da Lagoa.....	36
Tabela 7: Coordenadas geográficas (SIRGAS2000) dos pontos de amostragem de Ra por percolação.....	39
Tabela 8: Distâncias dos pontos de amostragem de Ra por percolação para pontos de interesse.....	40
Tabela 9: Metodologias analíticas.....	44

Tabela 10: Valores de salinidade.....	49
Tabela 11: Resultados de amônia, fósforo e OD.....	51
Tabela 12: Determinação de boro e estrôncio.....	53
Tabela 13: Cátions majoritários.....	55
Tabela 14: Ânions majoritários.....	57
Tabela 15: Razões entre as concentrações dos principais íons majoritários.....	59
Tabela 16: Contribuição dos endmembers na Lagoa.....	68
Tabela 17: Background das células do RaDeCC.....	70
Tabela 18: Determinação da eficiência do RaDeCC.....	71
Tabela 19: Resultados de ^{223}Ra e ^{224}Ra para amostragem por exposição.....	73
Tabela 20: Resultados de ^{224}Ra para análise de exposição.....	74
Tabela 21: Resultados de ^{224}Ra para amostragem por percolação.....	76
Tabela 22: Atividade de ^{224}Ra frente a profundidade.....	79
Tabela 23: Atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nos sedimentos da Lagoa.....	80
Tabela 24: Determinação da taxa de difusão nos sedimentos.....	81

1 Introdução

1.1 O complexo lagunar de Jacarepaguá

A Baixada - nomenclatura popular para planície - de Jacarepaguá está localizada no litoral sul do Município do Rio de Janeiro, e abrange diversos bairros da Zona Oeste carioca, inclusive o que nomeia esta microrregião. Possui considerável importância socioeconômica para a cidade devido, principalmente, a sua elevada população e fluxo diário de pessoas, e a concentração de indústrias farmacêuticas e de alimentos e bebidas.

O Complexo Lagunar de Jacarepaguá, situado nesta baixada, é uma importante região hidrográfica da cidade, delimitada pelos maciços da Floresta Nacional da Tijuca (ao leste) e do Parque Estadual do Pico da Pedra Branca (ao oeste) e, o maciço do Parque Estadual do Mendanha (ao norte) e o mar (ao sul). O Complexo é formado pelas lagoas da Tijuca (4,34 km²), Jacarepaguá (4,07 km²), e Marapendi (3,33 km²), que são bastante extensas e alongadas, e a Lagoa de Camorim (0,80 km²), um pequeno trecho entre a Lagoa da Tijuca e a Lagoa de Jacarepaguá (CASTIGLIA, 2008 e MASTERPLAN, 2015), como pode ser visto na Figura 1 (mapa) e Figura 2 (imagem de satélite).

Este Complexo Lagunar tem sua origem na variação do nível do mar no Holoceno (últimos 11.000 anos), aonde os movimentos marinhos de transgressão transformaram a Baixada em uma enseada, com níveis de água acima dos níveis atuais (PIMENTA e MARQUES, 2003), e o de recuo resultou no aprisionamento de água salgada por uma língua de areia e posterior entulhamento de sedimentos arenosos e argilosos provenientes dos rios que ali desaguardam (SEGADAS-VIANNA, 1967). Este levou ao aterramento de parte do local, primeiro com formação de brejos (áreas alagadas) e evolução para terra firme, acelerado nas décadas mais recentes por um aterramento artificial devido a expansão urbana (SMAC,1992). Essa característica da formação é respaldada por evidências geológicas como fosséis marinhos coletados a seis quilômetros do mar sob camada de aluviões (LAMEGO, 1974).

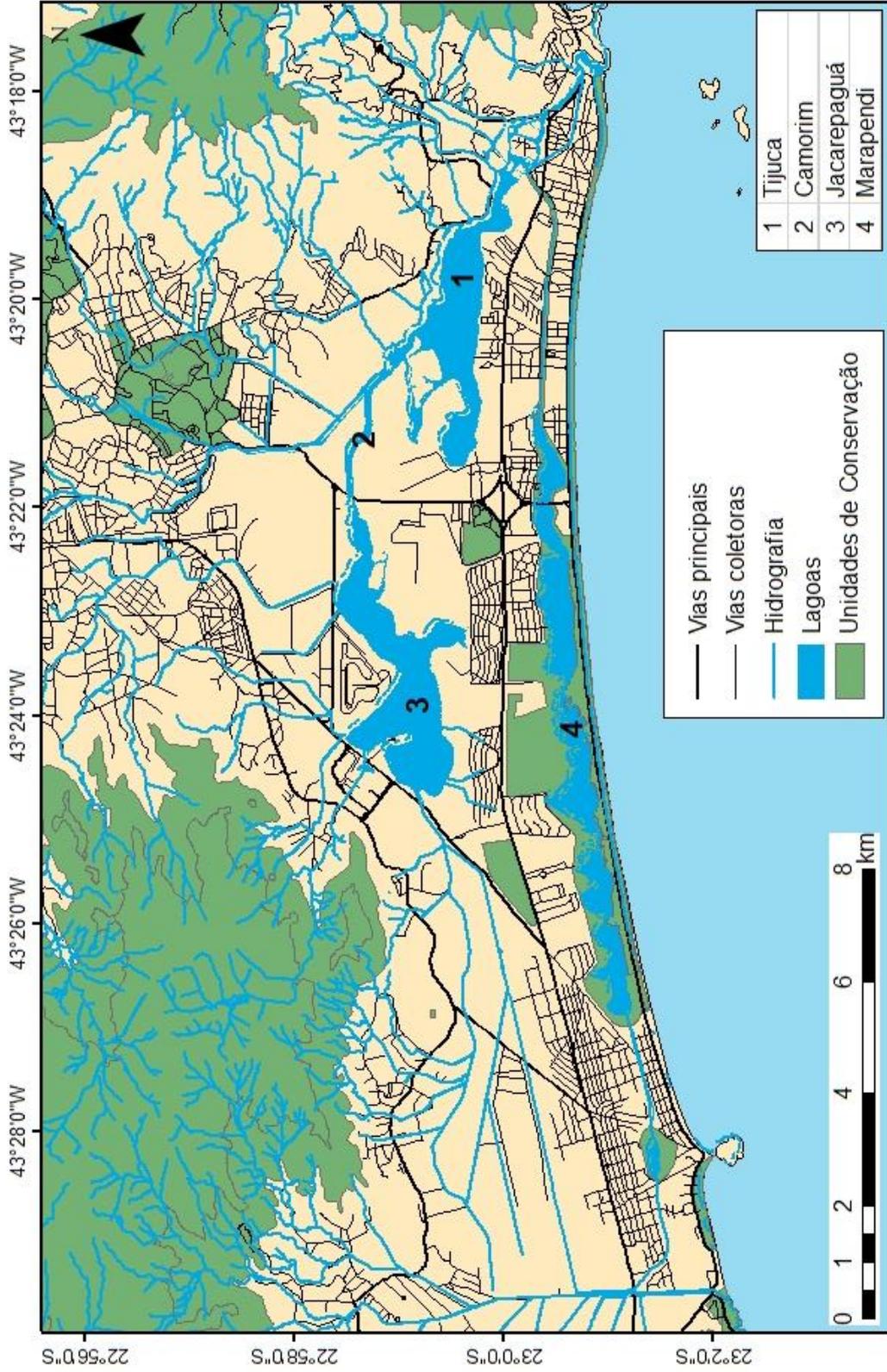


Figura 1: Mapa do Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Fonte: IBGE, 2018.

Sistema de Coordenadas: SIRGAS 2000

Datum: Sistema de Referencia Geocentrico para las Americas 2000

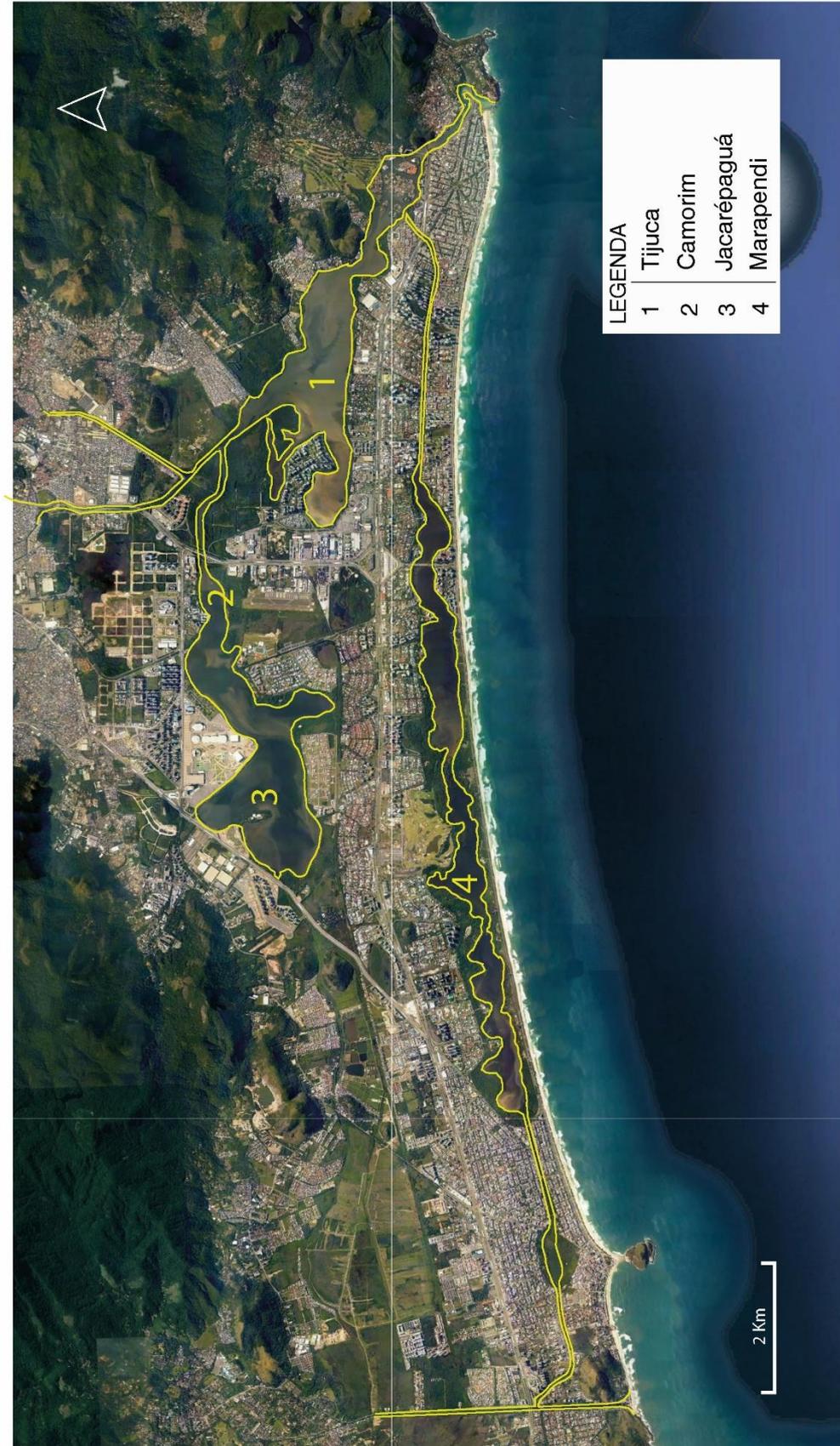


Figura 2: Imagem de satélite do Complexo Lagunar de Jacarepaguá (Google Earth)

Enquanto as Lagoas mais internas são, desde sua formação geológica, de águas salobras pela ocorrência natural do Canal da Joatinga (Figura 3) que assegura a manutenção dessa condição através da entrada de água do mar, a Lagoa de Marapendi era dulcícola, recarregada por água pluvial (ARAÚJO, 1980), devido a outro cordão arenoso que a isolava das demais. Somente com a abertura artificial do Canal de Marapendi, ligando a Lagoa ao Canal da Joatinga, esta passou a receber água do mar, medida tomada para evitar a propagação de mosquito *anopheles* (FEEMA, 1984), vetor da malária, nas águas paradas de Marapendi.

Além do Canal da Joatinga, a leste, outra ligação existente com o mar era o Canal de Sernambetiba (ao oeste) ligado ao Canal das Taxas e este a Lagoa de Marapendi (Figura 4). No entanto, encontra-se atualmente fechado por enrocamento (CASTIGLIA, 2008) e devido a avançado processo de assoreamento, deixando-o quase totalmente coberto por macrófitas (SONDOTÉCNICA, 1998). A partir da ligação do mar com o Canal da Joatinga, atinge-se um emaranhado de canais e ilhas, determinando o início da Lagoa da Tijuca, de onde deriva-se o Canal de Marapendi, responsável pela ligação com a Lagoa de mesmo nome. Esses canais oferecem grande resistência às correntes de enchente e vazante da maré e por isso são determinísticos em como se dará as trocas entre o mar e as bacias interiores (ALMEIDA et al., 1998).

A Lagoa de Marapendi é classificada como de águas salobras (CONAMA, 2005) e é a mais externa das lagoas que compõem o Complexo Lagunar. Possui um formato alongado (cerca de 10 km de comprimento, eixo oeste-leste, e largura variando entre poucos metros a máxima de cerca de 0,7 km) e se divide morfologicamente em sete compartimentos semelhantes a bolsões, havendo com isso redução da capacidade de renovação do seu corpo hídrico, situação piorada devido a perda de uma de suas ligações com o mar, descrita anteriormente (SONDOTÉCNICA, 1998). Ao Sul, ao longo de toda a sua extensão, está separada do mar apenas por um cordão arenoso com menos de 0,2 km de largura (SANTOS, 2009), e ao norte outro cordão, maior, separando-a das lagoas mais interiores (CYPRIANO, 2009). O cordão que a separa do oceano é denominado de Praia da Reserva - de Marapendi – faixa de praia entre as Praias da Barra da Tijuca e do Recreio dos Bandeirantes.

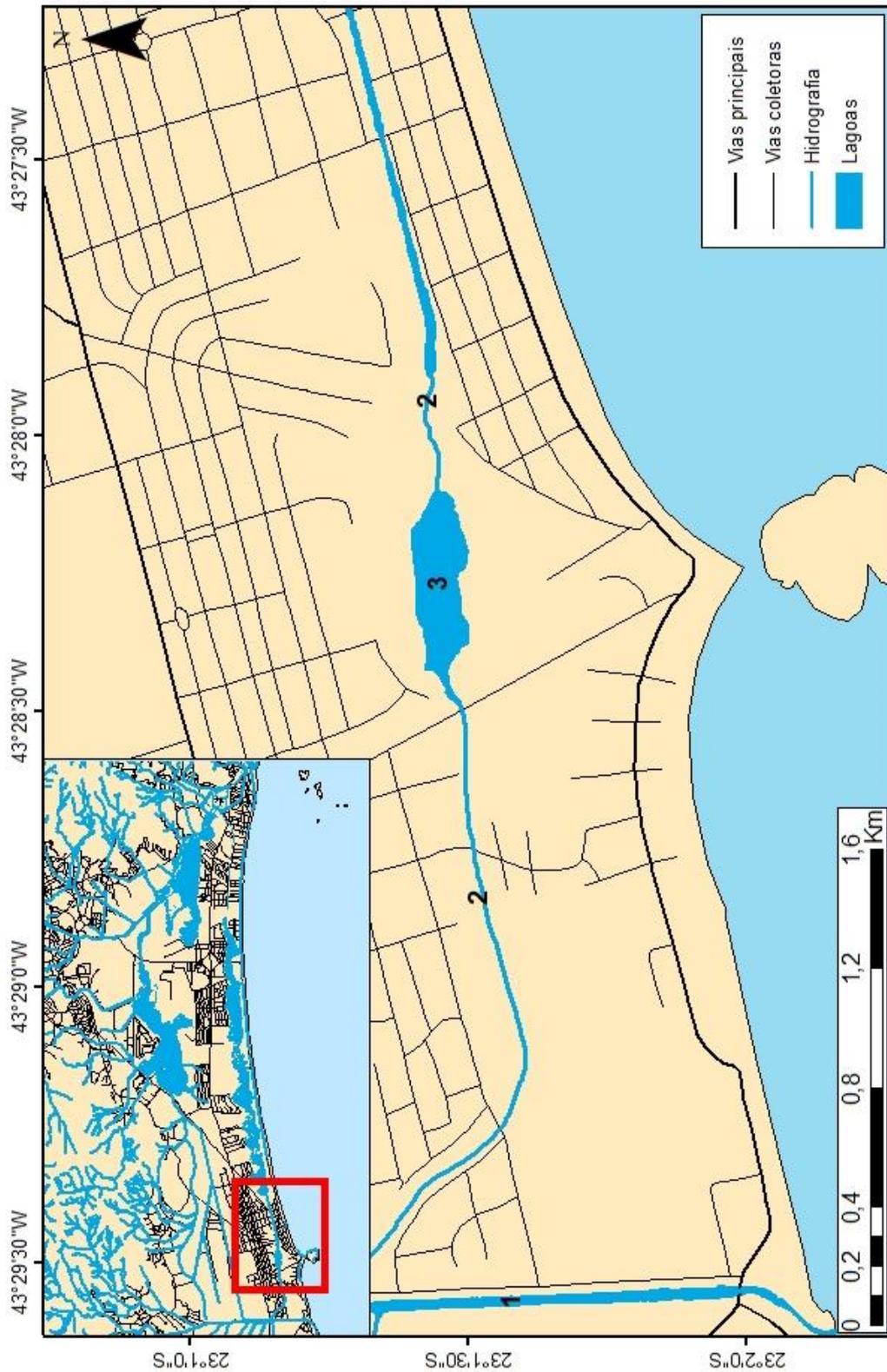


Fonte: IBGE, 2018.

Sistema de Coordenadas: SIRGAS 2000
Datum: Sistema de Referencia Geocentrico para las Americas 2000

Onde: 1- Canal da Joatinga e 2- Canal de Marapendi

Figura 3: Detalhe da ligação Lagoa de Marapendi – Mar, a leste



Fonte: IBGE, 2018.

Sistema de Coordenadas: SIRGAS 2000
Datum: Sistema de Referência Geocêntrico para las Américas 2000

Onde: 1- Canal de Sernambetiba, 2- Canal das Taxas e 3- Lagoinha das Taxas
Figura 4: Detalhe da ligação Lagoa de Marapendi – Mar a oeste

1.2 Composição da água do mar e utilização de traçadores físico-químicos

Salinidade é um termo criado a partir da intensificação de estudos da água marinha e demonstra uma propriedade conservativa desta. Ela está intrinsicamente relacionada a concentração de cátions e ânions dissolvidos e, conseqüentemente, a condutividade. Todos estes parâmetros podem ser utilizados para evidenciar e quantificar fenômenos físicos como descarga marinha em reservatórios continentais ou aportes continentais no mar.

A água do mar não apresenta uma quantidade de sais dissolvidos uniforme em todo o planeta, tendo variações relacionadas, principalmente, às regiões geográficas e profundidades da coluna de água. No entanto, os principais sais que a compõem mantêm proporções aproximadamente constantes (LIBES, 1992). Essa constante relativa das proporções dos íons dissolvidos na água do mar é conhecida como Princípio de Marcet ou Lei das Proporções Constantes (MILLERO, 2006 e ALVES, 2008). Este postula que independentemente da variação de salinidade de um lugar para outro, os principais elementos da água do mar em oceano aberto, encontram-se em proporções constantes entre si (MARCET,1819). Uma demonstração da concentração média dos principais íons na água do mar superficial e suas proporções relativas pode ser observada na Tabela 1 (PILSON,2012).

O conceito de salinidade, seu método de medição e sua unidade de representação foram constantemente discutidos, sofrendo modificações ao longo dos anos (KNUDSEN, 1901; FOSCH, KNUDSEN e SORENSEN,1902; CARRITT e CARPENTER, 1959; COX, CULKIN e RILEY, 1967 e; UNESCO,1967). Atualmente utiliza-se a escala prática de salinidade, com o padrão K15, elaborado a partir de cloreto de potássio assemelhando-se a uma amostra de salinidade 35 (adimensional). Estabelecendo-se a salinidade da amostra por relação direta entre medições de condutividade elétrica (UNESCO,1981), podendo-se também utilizar-se de correções por variações de temperatura e pressão (UNESCO,1983). A água do mar de Wornly (Inglaterra) é utilizada como padrão para a salinidade 35 (Tromper, 1993).

Tabela 1: Proporção iônica da água do mar. Adaptado de Pilson, 2012.

Íon	Concentração (g/kg)	Proporção (%)
Cloreto	19,353	55,03
Sódio	10,782	30,66
Sulfato	2,712	7,71
Magnésio	1,284	3,65
Cálcio	0,412	1,17
Potássio	0,399	1,13
Bicarbonato	0,113	0,32
Brometo	0,067	0,19
Carbonato	0,011	0,03
Estrôncio	0,008	0,02
Borato	0,027	0,08
Fluoreto	0,001	0,01
Total	35,170	100,00

A partir do Princípio de Marquet ganham-se diversos possíveis geo-traçadores para determinar descargas no ambiente marinho ou aportes oceânicos para o continente, basta determinar, respectivamente, desvios nas proporções estabelecidas ou manutenção dessa proporção com um percentual de diluição dos valores absolutos da água oceânica local.

1.3 Variações isotópicas de D e ^{18}O no ciclo hidrológico e utilização como traçador

Na composição da água além dos átomos de hidrogênio (^1H) e oxigênio (^{16}O) tem-se também seus isótopos estáveis ^2H , ou deutério (D), com 0,02% de abundância planetária média, ^{17}O e ^{18}O com 0,037 e 0,199% de abundância, respectivamente.

No entanto, a percentagem de abundância é uma média, sendo assim, ela é maior ou menor dependendo do compartimento hídrico analisado, e das condições ambientais em que este se encontra. A variação da composição isotópica com o ciclo hidrológico (evaporação e condensação) é o que permite a aplicação desses isótopos estáveis como traçadores ambientais. A razão entre o isótopo menos abundante e o mais abundante e sua comparação com um padrão é a forma empregada para melhor expressar estas variações (MARTINELLI, 2009).

O padrão para a determinação da razão isotópica de D e ^{18}O , criado em 1963 pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA, se utilizava de uma mistura de águas dos oceanos Ártico, Antártico, Atlântico, Pacífico e Índico, para qual se estabeleceu a razão como zero. Este padrão era conhecido como Viena – Standard Mean Ocean Water (V-SMOW), atualmente na sob a versão V-SMOW2, de 1999,

também elaborado pela IAEA, preparado pela mistura de amostras de água do Lago Bracciano (Itália), Lago Galilea (Israel) e de um poço próximo ao Cairo (Egito) em proporções que resultaram em um valor próximo ao padrão de 1963 (IAEA, 2017).

Com análise da amostra comparando-a ao padrão ou mesmo com comparação entre dois compartimentos hídricos avalia-se se há empobrecimento ou enriquecimento do isótopo menos abundante. O fracionamento isotópico durante o fluxo entre compartimentos ambientais gera uma diferença entre as razões isotópicas e essa diferença é que permite os diferentes estudos com isótopos estáveis.

Dito isso, pode-se afirmar que o estudo dos ciclos desses isótopos na natureza confunde-se ao próprio ciclo hidrológico, uma vez que são basicamente regidos por mudanças de estado físico, principalmente por evaporação e condensação (MARTINELLI, 2009).

Na dinâmica estudada na Lagoa de Marapendi tem-se quatro fatores que, potencialmente, contribuem para a formação da razão isotópica, são eles: o fluxo de água do mar pelo Canal de Marapendi que conduz água com igual razão ao do mar; as precipitações que abastecem a bacia hidrográfica do Complexo e são fruto da condensação da água evaporada do oceano e, portanto, são empobrecidas, uma vez que há maior tendência de evaporação do isótopo mais leve (BROWN, WORDEN, NOONE, 2008); a evaporação da água da Lagoa, que é muito intensa por se tratar de um corpo hídrico com elevada resistência a trocas d'água e elevada relação área superficial/volume, e a enriquece e; a descarga de água subterrânea que pretende-se localizar, contribuindo com uma mistura da água do mar e de precipitações em proporção diferente da que abastece superficialmente a Lagoa.

1.4 Utilização de traçadores radiogênicos

Alguns isótopos naturais de núcleos instáveis necessitam de mais de um decaimento radioativo para a formação de um núcleo estável, estes estão compreendido nas três séries naturais de decaimentos radioativos, ou famílias radioativas, do ^{238}U que termina no ^{206}Pb , do ^{235}U que termina no ^{207}Pb e do ^{232}Th que termina no ^{208}Pb , estes três isótopos que nomeiam as famílias têm períodos de semidesintegração, ou meias-vidas, extremamente elevados, assemelhando-se em

ordem de grandeza à idade da Terra, bilhões de anos, e por isso são considerados isótopos primordiais (PASSOS, 2012).

O urânio é catalogado como constituinte essencial em quase 100 minerais (BONOTTO, 2006). Estando presente na composição ou como impureza em diversos tipos de rochas e, conseqüentemente, em sedimentos. Em geral os compostos de urânio são bastante insolúveis, ressaltando-se considerável aumento da solubilidade para os complexos formados com carbonatos em pH básico (LANGMUIR, 1978), condições similares às encontradas nos oceanos.

Por sua vez, os isótopos provenientes do decaimento possuem maior ou menor solubilidade. Dentre os mais estudados destaca-se o Ra (BEEK, 2010), seu uso como traçador é preferido devido a multiplicidade de isótopos radioativos (quatro), aparecimento nas três séries naturais, fácil separação e determinação em águas e elevada diferença na ordem de grandeza do tempo de meia-vida para cada um dos isótopos.

Os isótopos de Ra (^{226}Ra , $T_{1/2}=1600$ anos; ^{228}Ra , $T_{1/2}= 5,75$ anos; ^{223}Ra , $T_{1/2}=11,4$ dias; ^{224}Ra , $T_{1/2}=3,66$ dias) são provenientes, respectivamente, do decaimento natural do ^{230}Th (série do ^{238}U), ^{232}Th , ^{228}Th (série do ^{232}Th) e ^{223}Fr ou ^{227}Th (série do ^{235}U).

Devido a meia vida mais longa dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra , estes são utilizados como traçadores nos estudos de massas de água e para provimento de informações sobre mistura horizontal e vertical em oceano aberto (BEEK, 2010) enquanto os isótopos de meia vida mais curta (^{223}Ra , ^{224}Ra) são utilizados em estudos costeiros, principalmente, os que envolvem mistura de águas estuárias e oceânicas, descarga de água submarina (SGD) e interações solo-água (MOORE, 2008).

Além dos isótopos de Ra, outros radionuclídeos bastante importantes a serem destacados são os de Rn, se os de Ra tem importância devido sua maior partição em fase aquosa, o radônio destaca-se por ser um gás nobre, pouco reativo, e percolar, facilmente, no solo, das camadas mais profundas às mais superficiais, por particionar do solo para o corpo d'água e por fim deste corpo d'água para a atmosfera. Um determinante para limitar essa troca de compartimentos do radônio é o curto tempo de meia-vida de seus isótopos (^{219}Rn de 3,9 segundos, ^{220}Rn de 54,5 segundos e ^{222}Rn de 3,8 dias). No entanto, caso alcance a atmosfera, um fato particular do radônio é que sua dissipação horizontal com as massas de ar pode provocar seu decaimento em zonas distantes da sua origem, tendo seus produtos

de decaimento retornando ao solo por precipitação seca adsorvida no material particulado ou úmida com as chuvas. Como os radionuclídeos frutos do decaimento do radônio possuem meia-vidas curtas de segundos ou minutos, esta característica do radônio gera um incremento exógeno de ^{210}Pb à concentração natural fruto das séries de decaimento radioativo na região.

A utilização de isótopos de Ra no escopo do trabalho se dá quanto aos isótopos de meia vida curta (^{223}Ra e ^{224}Ra), uma vez que se trata de análise de um sistema lagunar costeiro. A técnica se justifica a medida em que fluxos de água marinha sendo descarregados na Lagoa de Marapendi a partir do lençol freático carreariam consigo Ra, que são provenientes do solo, e assim poderiam funcionar como traçadores para indicar a localização do aporte marinho bem como contribuir para sua quantificação.

1.5 Concentração de nutrientes e parâmetros legislados

Além da utilização de traçadores ambientais reconhecidos para a determinação de fluxos de águas entre compartimentos hídricos, neste determinou-se a concentração de macro e micronutrientes na Lagoa. A determinação destes é de interesse pois em excesso podem levar a uma condição de eutrofização, promoção de florações expressivas de fitoplâncton, microalgas e macrófitas aquáticas (AZEVEDO NETO, 1988 e XAVIER, 2005), principalmente por fósforo e nitrogênio, situação potencializada por ser uma lagoa, um ambiente lântico, de baixa velocidade hídrica (TUNDISI & TUNDISI, 2008).

Diversos fatores antrópicos podem levar a este aumento de nutrientes: mudança de uso do solo; atividades agrícolas, relacionadas ao uso de fertilizantes; atividades de pecuária intensiva, relacionados aos dejetos animais; despejo de alguns efluentes industriais de segmentos específicos e; despejo de efluente sanitário. Estima-se que este último seja o preponderante em aportes no ambiente estudado uma vez que a atividade agropecuária não é uma potencialidade regional e a atividade industrial nessa microrregião hidrográfica restringe-se às Lagoas mais internas, de pouca troca hídrica com Marapendi

Despejos diretos em corpos hídricos e ligações clandestinas de esgoto as redes pluviais não são difíceis de serem observadas no dia-a-dia ou através da mídia, sejam em favelas ou condomínios de luxo (O GLOBO (online), 2018). Outros dados oficiais, estes da atual concessionária de esgotos do município, apontam

que a Estação de Tratamento de Esgoto da Barra da Tijuca, com projeto previsto para atendimento de 1,4 milhões de habitantes, atende hoje 680 mil, cerca de 49% da capacidade, e tem seu efluente de tratamento primário conduzido por um emissário submarino na praia da Barra da Tijuca até 5,2km de distância da praia, e espalhado por difusores a 45m de profundidade (CEDAE, 2018).

A eutrofização de corpos hídricos é danosa uma vez que diminui o oxigênio dissolvido na água, aumenta a sedimentação de matéria orgânica e diminui a transparência da água (MONTEIRO, 2004), de uma forma direta por contato humano primário têm-se a eutrofização como um indicador, uma vez que esta pode significar despejo de esgotos e, por conseguinte, presença de microrganismos patogênicos. De uma forma indireta afeta-se populações que dependem nutricional ou financeiramente da pesca e coleta animal. Assim como causa prejuízo às atividades de lazer com contato eventual.

Além dos nutrientes, naturalmente presentes, que devem ter seu aporte controlado para evitar excessos, têm-se também elementos que devem ser rigorosamente controlados, uma vez que, naturalmente, estão ausentes (analiticamente) ou existem em concentrações traço no ambiente aquático. Entre esses elementos têm-se, principalmente, os metais “pesados”, nomenclatura sob a qual ainda se paira muita controvérsia acerca de sua definição, já foram considerados como os metais com massa específica superior a 7 g.cm^{-3} (BJERRUM, 1936), superior a 4 g.cm^{-3} (GRANT e HACKHEM, 1987) e superior a 5 g.cm^{-3} (PARKER, 1989) entre outras definições também baseadas somente em densidade por outros autores, posteriormente as definições passaram a adotar critérios de massa atômica e número atômico (DUFFUS, 2002). Em geral, estas definições englobavam alguns micronutrientes, que por vezes eram considerados metais pesados essenciais, como o Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, que são elementos indispensáveis para o desenvolvimento das plantas e separavam-se dos não essenciais ou tóxicos, sendo os principais o Cd, Cr, Hg e o Pb, que são elementos prejudiciais às plantas e às pessoas (GONÇALVES JUNIOR; PESSOA, 2002). Atualmente, uma definição mais consistente inclina-se para a substituição do termo metal pesado, por ser muito vulgar e fazer associação direta à massa, para metal macio (DUFFUS, 2002), utilizando a teoria ácido-base de Pearson (1963). Estes metais macios, na verdade ácidos macios de Pearson, são aceptores de elétrons, possuem tamanho elevado e são facilmente polarizáveis (DUFFUS, 2002), sendo assim, tem

afinidade elevada com membranas fosfolipídicas, além de serem competitivos com íons de cálcio nos processos biológicos (NIEBORER e RICHARDSON, 1980), dois fatores que levam essa definição a criar um grupo de maior similaridade em relação à sua toxicidade. Considerando esta definição poderíamos englobar: Cu(I), Pd, Ag, Cd (II), Ir, Pt(II), Au, Hg(I), Hg(II), Ti, Pb(II), Tl (I).

No Brasil, nem todos os elementos com efeito tóxico comprovado são legislados quanto à presença em corpos hídricos. Atualmente utiliza-se a Resolução CONAMA 357 (Tabela 2) de 2005, com alterações em 2009 e, a mais recente, em 2011. Esta resolução estabelece as classificações dos corpos hídricos continentais quanto à sua salinidade e seu uso, determina os limites dos parâmetros biológicos, físicos e químicos para cada classificação e, por conseguinte, os padrões de lançamento de efluentes, que não podem ser menos restritivos que os parâmetros do corpo receptor. Usualmente, para discutir resultados de elementos não legislados no país, estudos ambientais a nível de pesquisa estendem dispositivos legais de outros países (ou blocos), em geral dos Estados Unidos, por meio da Agência de Proteção Ambiental – EPA (sigla em inglês) ou da União Europeia, por meio da Diretiva Quadro Água – DQA.

Tabela 2: Parâmetros inorgânicos para águas salobras classe I pela CONAMA 357 (adaptado).

Parâmetros inorgânicos	Valor máximo (mg/L)
Alumínio dissolvido	0,1
Arsênio total	0,01
Berílio total	5,3
Boro	0,5
Cádmio total	0,005
Chumbo total	0,01
Cianeto livre	0,001
Cobre dissolvido	0,005
Cromo total	0,05
Ferro dissolvido	0,3
Fósforo total	0,124
Manganês total	0,1
Mercúrio total	0,0002
Níquel total	0,025
Nitrato	0,40
Nitrito	0,07
Nitrogênio amoniacal total	0,40
Prata total	0,005
Selênio total	0,01
Zinco total	0,09

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho objetiva determinar se há contribuição oceânica para a Lagoa sob o cordão arenoso litorâneo e, em caso positivo, determinar se esta se dá de forma difusa ou pontual e quantificar seu volume.

Simultaneamente, objetiva-se comparar os traçadores ambientais que melhor determinam a existência, localização e quantificação de aportes subterrâneos em nosso caso de estudo.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a qualidade ambiental da Lagoa frente a parâmetros legislados;
- Determinar a presença de diferentes traçadores ambientais;
- Avaliar a distribuição espacial dos traçadores ambientais determinados;
- Comparar os valores dos traçadores com sua distribuição espacial, eixo entre o canal e o fundo, e eixo entre as margens.
- Determinar se há aporte de água subterrânea proveniente do lençol do cordão que separa a Lagoa do oceano e avaliar se há influência da água do mar nesse lençol;
- Determinar localização(/ões) específica(s) desse aporte;
- Determinar uma função de modelo de mistura que consiga estimar a contribuição volumétrica desse aporte;
- Analisar a importância da manutenção desse cordão arenoso para a depuração do ambiente lagunar.

3 Metodologia

3.1 Atividades realizadas *in-situ*

Durante as amostragens algumas atividades eram feitas *in situ*, dentre elas temos o georreferenciamento dos pontos, realização de fotografias das áreas, observação de características do meio, a determinação da temperatura da água, a determinação da condutividade da água (que depois era realizada novamente no LABÁGUAS), a determinação de profundidade dos pontos, a adição de soluções conservantes em parte das amostras e conversas com moradores, pescadores e trabalhadores da localidade sobre impressões desses acerca da Lagoa.

3.2 Amostragem

Para as determinações analíticas foram coletadas amostras de quatro compartimentos distintos. Amostras de água da Lagoa (incluindo um ponto no Canal de Marapendi), do afloramento subterrâneo e da chuva. E amostras de sedimentos em pontos no interior da Lagoa. Os compartimentos amostrados bem como a metodologia de amostragem e os parâmetros analisados podem ser observados no Fluxograma de Determinações na Figura 5.

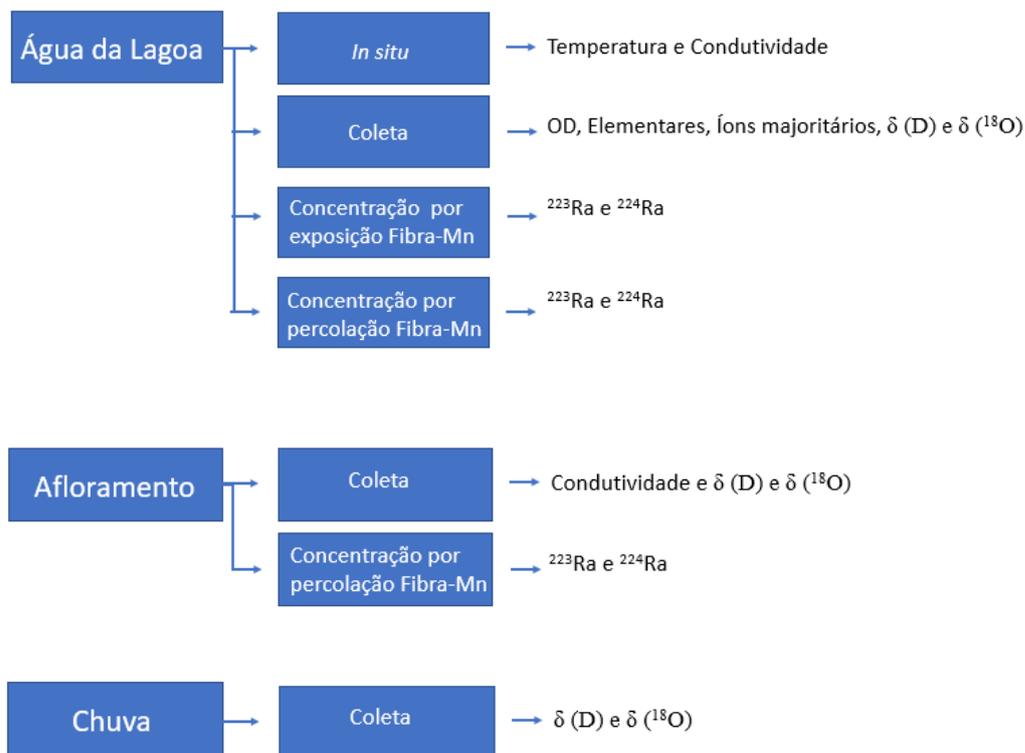




Figura 5: Fluxograma de determinações.

3.2.1 Amostragem da água na Lagoa e no Canal de Marapendi

Foram efetuadas 2 campanhas de amostragem das águas da Lagoa de Marapendi, a primeira em janeiro de 2018 (verão) e a segunda em agosto do mesmo ano (inverno), com condições ambientais conforme Tabela 3. Respeitou-se um período de ao menos 48h sem precipitações para evitar uma descarga superficial de nutrientes volumosa para a Lagoa, resultando em valores analíticos incongruentes com a situação real da condição ambiental da Lagoa. Por se tratar de um ambiente muito raso e assoreado, com diversos pontos impraticáveis para navegação a motor e uma raia central de navegação de, no máximo, cerca de 1,5m, optou-se por coleta de amostras em apenas uma altura de coluna d'água, subsuperficial (cerca de 10cm), por considerar que há pouco gradiente físico-químico com a altura e para evitar turbacão dos sedimentos de fundo que descaracterizariam a amostra.

Tabela 3: Condições de amostragem.

Data	Estação	Horário	Maré	Temperatura
01.2018	Verão	10:30 – 12:00	Vazante	33°C
08.2018	Inverno	12:00 -13:30	Vazante	25°C

Estabeleceram-se 13 pontos georreferenciados (Tabela 4) de amostragem, um deles, PONTO 01, na extremidade leste da Lagoa, próximo ao Canal de Marapendi, para registro de um marco zero da água advinda superficialmente. Os demais pontos foram divididos em 6 intersectos com 2 pontos cada, um próximo a margem sul, com o cordão arenoso próximo a praia, e outro mais próximo a margem norte. Objetivou-se dividir os intersectos de forma a conseguir uma representatividade de todos os bolsões hídricos da Lagoa (Figura 6).

Tabela 4: Divisão e localização dos pontos de amostragem.

Intersecto	Distância do intersecto 0 (km)	Ponto	Latitude (Sul)	Longitude (Oeste)	Referência
0	0	P01	23°0'23.976"	43°21'58.968"	Canal de Marapendi
1	1,5	P02	23°0'36.972"	43°22'51.996"	Margem sul (oceânica)
		P03	23°0'21.996"	43°22'50.988"	Margem norte (continental)
2	2,5	P04	23°0'39.996"	43°23'22.992"	Margem sul (oceânica)
		P05	23°0'27.972"	43°23'20.976"	Margem norte (continental)
3	5,0	P06	23°0'52.992"	43°24'46.980"	Margem sul (oceânica)
		P07	23°0'36.000"	43°24'52.992"	Margem norte (continental)
4	6,5	P08	23°1'01.992"	43°25'39.000"	Margem sul (oceânica)
		P09	23°0'47.988"	43°25'41.988"	Margem norte (continental)
5	7,0	P10	23°1'04.980"	43°26'06.972"	Margem sul (oceânica)
		P11	23°0'54.972"	43°26'06.000"	Margem norte (continental)
6	8,0	P12	23°1'07.968"	43°26'27.996"	Margem sul (oceânica)
		P13	23°0'57.996"	43°26'29.976"	Margem norte (continental)

Além do georreferenciamento dos pontos, *in loco* também se determinou a temperatura e a condutividade da água. Para analisar possível influência das marés sobre os parâmetros da Lagoa, foi considerada a tábua de marés nas datas das coletas (MARINHA DO BRASIL), trabalhou-se apenas com tábuas para a região oceânica, estendendo-as para a Lagoa, uma vez que não se obtiveram dados da influência da amplitude de marés dentro do Complexo Lagunar. Atentando-se para o conhecimento dos pescadores da região, dependentes da lagoa para suprimento alimentício e fonte de renda, observou-se a direção e intensidade dos ventos (INMET), uma vez que ventos de oeste e sudoeste tem a características de revolver material sedimentado no extremo oeste da Lagoa, reconhecidamente assoreado pela literatura, sendo agravado pela baixa altura da lâmina d'água. Os ventos de alta intensidade nesse sentido também criam maior resistência à entrada de água superficial pelo Canal de Marapendi a leste (Tabela 3).

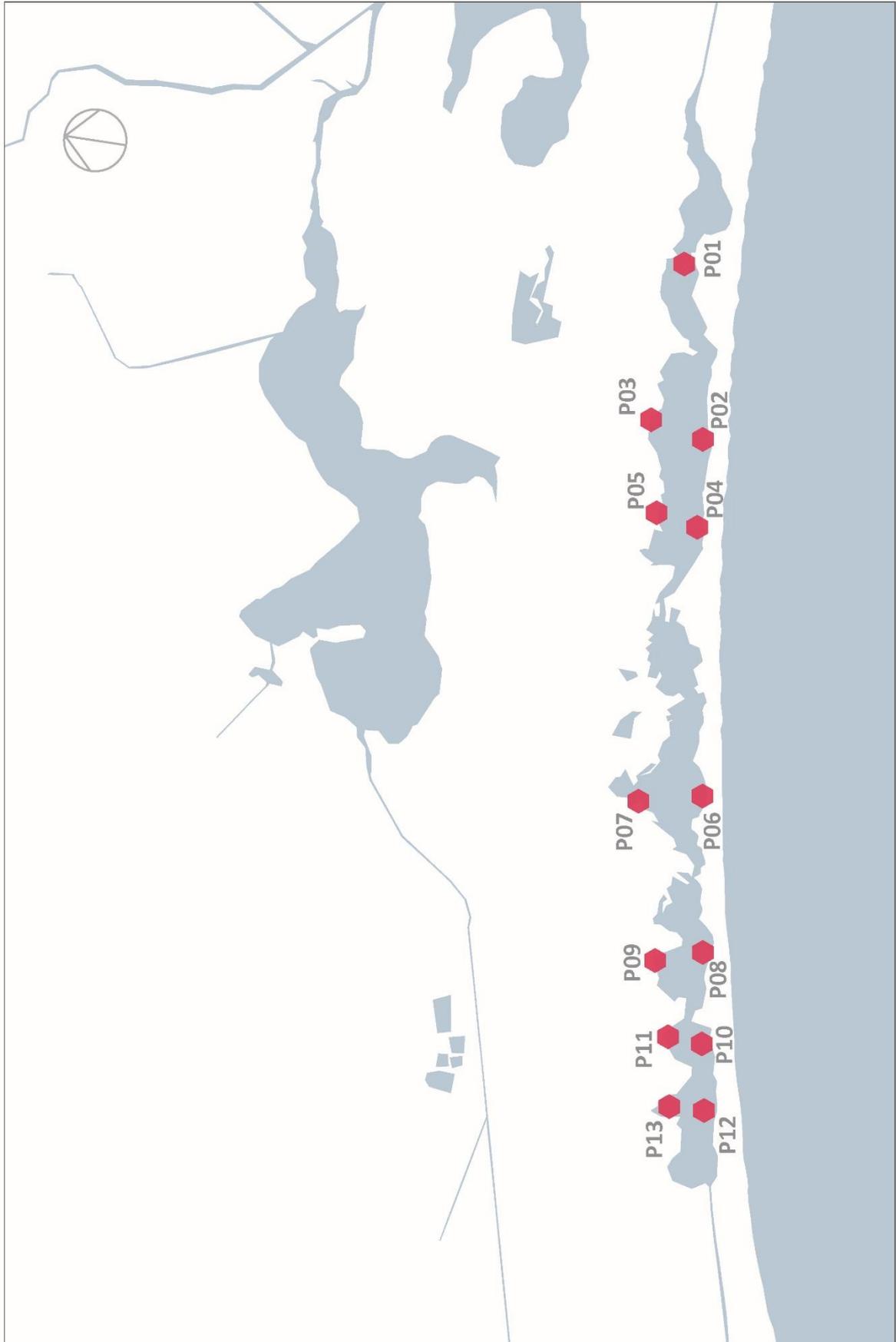


Figura 6: Mapa com a localização dos pontos de amostragem de água – P1 a P13.

3.2.2 Amostragem de água da chuva

Como um os *endmembers* na análise do balanço hídrico na Lagoa analisou-se também a água decorrente de precipitações na região hidrográfica do Sistema Lagunar e Jacarepaguá. Para tal, instalou-se um ponto de coleta de água da chuva no bairro da Barra da Tijuca, com mecanismo de tamponamento que evitasse perdas volumétricas por evaporação.

Devido a maior facilidade amostral, com menor necessidade de mobilização de recursos, para a amostragem de água da chuva, foram coletadas diversas amostras ao longo de todo o ano de 2018. Coletaram-se amostras tanto de chuvas mais intensas quanto as mais brandas e tanto de chuvas mais longas quanto das mais rápidas, a fim de possuir um banco de dados maior que pudesse ser cruzado com as informações pluviométricas retiradas do INMET.

A retirada de amostras do coletor de água da chuva não respeitava necessariamente a observação de um evento de precipitação logo, a retirada de amostras por vezes contemplava a mistura de dois ou mais eventos de precipitação, todos devidamente registrados.

3.2.3 Amostragem de água subterrânea

Como um dos objetivos do trabalho consiste na determinação da passagem de água do mar através do cordão litorâneo para a Lagoa de Marapendi, fez-se necessário analisar a composição desta água. Em uma primeira consideração optar-se-ia pela coleta de água do mar, contudo, devido à capacidade de filtração do solo conforme há a permeação de água do mar e a lixiviação de íons desse solo, optou-se pela coleta de água subterrânea neste cordão. Assim como na coleta de água na Lagoa respeitou-se o intervalo de ao menos 48h sem precipitações, uma vez que esta chuva poderia aumentar o volume de água no lençol, aumentando a pressão hidrostática do mesmo e impedindo entrada de água marinha.

Para escolha do ponto de coleta de água subterrânea nesse cordão foram feitas visitas a diversas edificações na área, contemplando quiosques de comércio na praia, edificações de apoio a estacionamentos, residências e clubes recreativos. Em muitas dessas edificações, os responsáveis relatavam não possuir poços por preocupação em declarar-se numa situação ilegal, uma vez que não possuíam autorização ambiental, outorga de recursos hídricos ou outro documento

equivalente junto ao INEA – Instituto Estadual do Ambiente e a ANA – Agência Nacional de Águas. Em outras edificações foi relatado já terem possuído poços, mas devido ao pouco uso para água salgada e a problemas de incrustações, optou-se pela desmobilização e tamponamento desses. Outra edificação mostrou o poço e permitiu a coleta, mas era poço em sistema antigo, confeccionado em manilha de concreto com tampa plástica na superfície que não impedia a entrada de água da chuva e de restos vegetais, descaracterizando a água subterrânea que o trabalho objetivava.

Por fim, foi utilizado na amostragem um “poço” sem bombeamento em um clube recreativo (Figura 7) onde a água emerge em uma estrutura de mureta de pedra e escoava superficialmente formando um pequeno lago para ornamentação paisagística dotado de alguns peixes e aves de voos curtos inseridos artificialmente. Este afloramento, denominado de S01, está inserido entre os pontos de amostragem 08 (240 m) e 10 (560m), com coordenadas geográficas (SIRGAS2000) conforme Tabela 5.

Tabela 5: Georeferência do ponto de afloramento natural

Ponto	Latitude (Sul)	Longitude (Oeste)
S01	23°1'2.388"	43°25'41.448"



Figura 7: Fotografias da zona de afloramento do lençol.

3.2.4 Sistema de amostragem de Ra

Considerando que se esperava um aporte difuso de Ra para a Lagoa ao longo de todo o cordão litorâneo, com pontos de maior ou menor descarga, e com o intuito de possuir uma amostra mais rica em Ra afim de facilitar a contagem de atividade em laboratório, optou-se pela utilização de um sistema de concentração de Ra através de uma fibra seletiva, em detrimento a análise de Ra diretamente na água..

A concentração do Ra utilizou dois métodos distintos, em um deles, por exposição, inseriu-se a Fibra-Mn na Lagoa com a retirada dias depois, no outro retirou-se um volume conhecido da Lagoa e este foi percolado pela Fibra-Mn

Para preparo da Fibra-Mn, uma solução de permanganato de potássio - KMnO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é aquecida a 70°C e, posteriormente, a fibra acrílica é completamente submergida nesse banho. As fibras são retiradas e seca em estufas a 40°C , ao adquirirem coloração preta lustrosa considera-se que estão completamente impregnadas com dióxido de manganês - MnO_2 (MOORE,1976 e MOORE,1978(concessão de patente)).

Este método tem sido amplamente empregado na extração de radionuclídeos em amostras de água. KRISHNASWAMI (1972), já propunha o uso da fibra acrílica, impregnada com óxido/hidróxido de ferro, na remoção de silício, Ra, tório e chumbo, posteriormente, MOORE (1973), otimizou a remoção, focando em Ra, com a substituição do óxido/hidróxido de ferro pelo de manganês, que garantiu maior razão massa de óxido/massa de fibra. Em 1976, MOORE redesenhou o processo de impregnação das fibras, diminuindo seus passos e reagentes requeridos, deixando conforme descrito no parágrafo anterior, e recebendo patente em 1978. As colunas de fibra-Mn apresentam uma eficiência de extração relativamente alta para a remoção de tório, Ra e actínio, atingindo-se valores próximos a 100%, se o volume percolado for elevado (DIAS, 2014). Na Figura 8 podemos ver a Fibra-Mn.



Figura 8: Fotografia da Fibra-Mn

3.2.4.1 Amostragem de Ra por exposição

No método por exposição na Lagoa fabricou-se um suporte para a Fibra-Mn. Este é constituído por uma rede plástica com abertura suficiente para reter toda a fibra e permitir a máxima circulação de água, 20g de uma fibra acrílica impregnada com MnO_2 , uma chumbada de pesca na parte inferior para garantir a ancoragem na altura desejada e uma linha de *nylon* na extremidade superior para amarração em píeres, tábuas de nível e raízes aéreas afim de facilitar, posteriormente, o encontro e retirada. A Fibra-Mn acondicionada em seu suporte pode ser observada na Figura 9.



Figura 9: Fotografia do sistema de amostragem Ra por exposição

Em uma primeira amostragem de Ra, coincidente com a segunda campanha de amostragem de água na Lagoa, foram dispostos seis - com dois deles não sendo possíveis de recuperar – Fibras-Mn de Ra ao longo da margem sul. Observou-se uma distância de cerca de 1 metro da margem e uma altura não superior a 50cm. Na segunda amostragem de Ra as Fibras-Mn foram deixadas em quatro pontos, sendo dois pontos coincidentes com a primeira amostragem e dois pontos novos. Todos os pontos da segunda amostragem foram feitos em locais de fácil acesso por terra, em áreas marginais de uso privativo, para evitar perda das Fibras-Mn. As Fibras-Mn foram depositadas em maré baixa para garantir que não deixariam de ficar submersos devido as oscilações diárias das marés. Foram deixadas em contato com a água da Lagoa por cerca de 100h.

Após serem retirados da Lagoa foram individualmente depositados em sacos plásticos para não terem contato entre si. Foram levados para o Laboratório de Análises Ambientais do IRD, lavados separadamente por imersão em béquer com cerca de 100mL de água destilada para retirada de sólidos e diminuição da concentração salina. Em seguida o sistema de amostragem foi desfeito, com a retirada das Fibras-Mn da rede plástica. As fibras perderam parte de sua umidade nas condições ambientais do laboratório com utilização sutil de papel absorvente para agilizar o processo sem comprimir demasiadamente as fibras. As fibras umedecidas eram pesadas constantemente e parou-se o processo de secagem

quando cada uma passou a pesar, aproximadamente, 30g, ou seja, um teor de umidade de cerca de 50%.

Os pontos onde foram colocados as Fibras-Mn bem como suas distâncias até a entrada do canal podem ser observados na Figura 10 e tabela 6.

Tabela 6: Distância das Fibras-Mn para o início da Lagoa

Ponto	Distância do canal (Km)
Ra 1	1,5
Ra 2	5,0
Ra 3	6,0
Ra 4	6,5
Ra 5	7,0
Ra 6	8,0

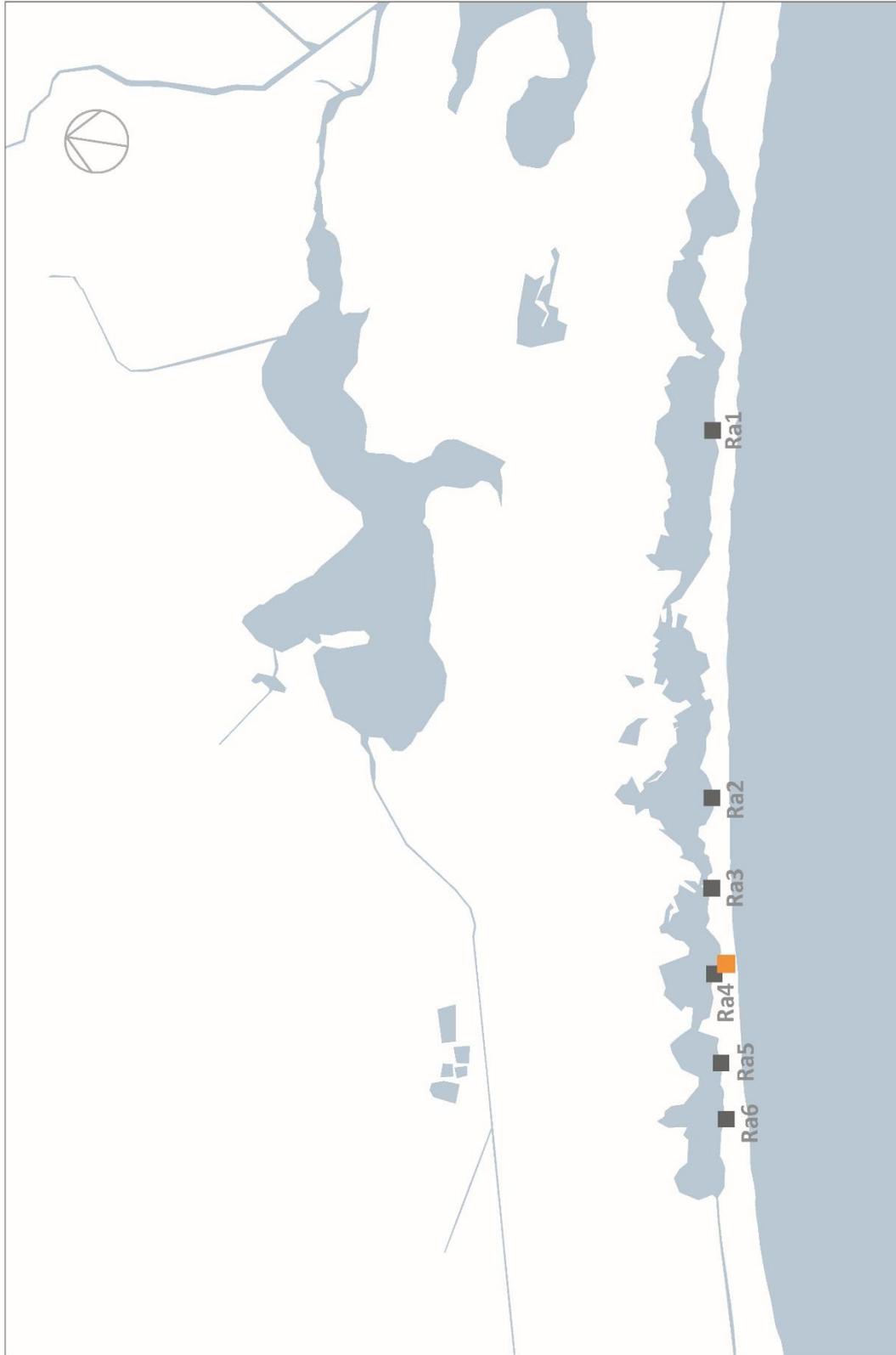


Figura 10: Mapa das Fibras-Mn.

3.2.4.2 Amostragem de Ra por percolação

Este método foi usado posteriormente em amostragem própria para ele em janeiro de 2019. Preferiu utilizá-lo pois nele se conhece todo o volume que foi percolado, permitindo uma abordagem quantitativa. Utilizam-se fibras-Mn produzidas de maneira igual as utilizadas no método por exposição, que fica em contato direto com a Lagoa. É retirada, com ajuda de uma bomba, 20L de água da Lagoa que são vertidos para um galão. Em seguida, faz-se um sistema unindo o galão ao cilindro acrílico contendo a fibra-Mn através de uma mangueira. Deixa-se o galão em uma superfície mais alta que o cilindro e faz-se vácuo na outra extremidade do cilindro com ajuda de uma seringa. A diferença de altura deve ser tal que permita que a percolação seja feita com vazão inferior a 1 L/min. Devido a poluição da lagoa colocou-se uma camada de algodão hidrofóbico antes da fibra para conter partículas sobrenadantes (Figura 11). Após a percolação o cilindro acrílico é aberto, retirado o filtro de algodão e a fibra é pesada. Em seguida inicia-se um processo de deixar a fibra em contato com papeis absorventes, sem realizar pressão sobre ela, para retirar o excesso de umidade. Este processo demora algumas horas e constantemente é retirado o papel úmido e substituído por outro seco. Quando a massa da fibra estiver em 30g, ou seja, com 50% de umidade, ela é colocada novamente no cilindro acrílico e está pronta para ser analisada.

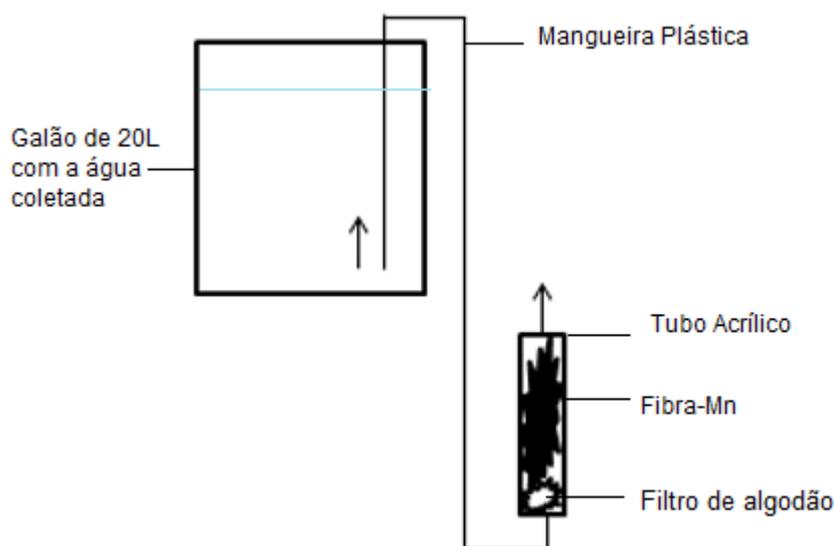


Figura 11: Esquema do sistema de percolação da fibra-Mn

3.2.4.2.1 Pontos de amostragem de Ra por percolação

Os pontos foram distribuídos em 2 intersecções. Um deles mais longo de leste a oeste, determinando pontos que iam do início da Lagoa – sob a ponte do Canal de Marapendi – até o fundo da Lagoa - em última zona onde ainda há coluna d'água suficiente à navegação, neste foram distribuídos 9 pontos com distância inicialmente pré-determinada para 1km entre cada um. O outro intersecção, bem menor, de sul a norte, determinava pontos que iam da margem próxima ao afloramento d'água até a margem oposta em linha reta, nesse se pré-determinou 5 pontos, 1 a cada 100m.

Enquanto o primeiro intersecção objetivava analisar picos de Ra paralelos a margem mais oceânica da Lagoa, o segundo objetivava avaliar a dispersão de Ra a partir do afloramento.

Os pontos do eixo Canal-fundo foram nomeados de R1 a R9, o ponto do afloramento de R10 e os pontos norte-sul foram de R11 a R14. O posicionamento e distribuição dos pontos podem ser vistos nas Tabela 7, Tabela 8 e Figura 12.

Tabela 7: Coordenadas geográficas (SIRGAS2000) dos pontos de amostragem de Ra por percolação

Ponto	Latitude	Longitude
R1	-23.006667	-43.366433
R2	-23.008883	-43.372933
R3	-23.008933	-43.385700
R4	-23.008983	-43.395550
R5	-23.012383	-43.406583
R6	-23.013017	-43.414817
R7	-23.014483	-43.424567
R8	-23.015817	-43.433683
R9	-23.017617	-43.442750
R10	-23.017799	-43.427318
R11	-23.016383	-43.427783
R12	-23.015867	-43.428000
R13	-23.013611	-43.428333
R14	-23.012617	-43.428567

Tabela 8: Distâncias dos pontos de amostragem de Ra por percolação para pontos de interesse.

Ponto	distância canal (Km)	distância margem (Km)
R1	0	-
R2	1	-
R3	2	-
R4	3	-
R5	4	-
R6	5	-
R7	6	-
R8	7	-
R9	8	-
R10	6.5	0
R11		0,01
R12		0,1
R13		0,3
R14		0,5

3.2.5 Amostragem de sedimentos

A fim de melhorar a estimativa de contribuição subterrânea era de fundamental importância a determinação da atividade de Ra obtida por difusão dos sedimentos. Para tal foram coletados sedimentos da Lagoa em 5 pontos (Sed1 a Sed5) ao longo da margem sul (litorânea). Esta coleta deu-se em campanha própria, em dia exclusivo para isso. O material foi coletado com o auxílio de uma pequena draga manual de Van Veen confeccionada em aço inox com capacidade para 2,5L. Do material coletado retirou-se pedras, conchas, resíduos de lixo urbano, lodo, restos animais e restos vegetais por catação manual simples e por peneiramento. Os pontos de coleta de sedimentos podem ser observados na Figura 13.

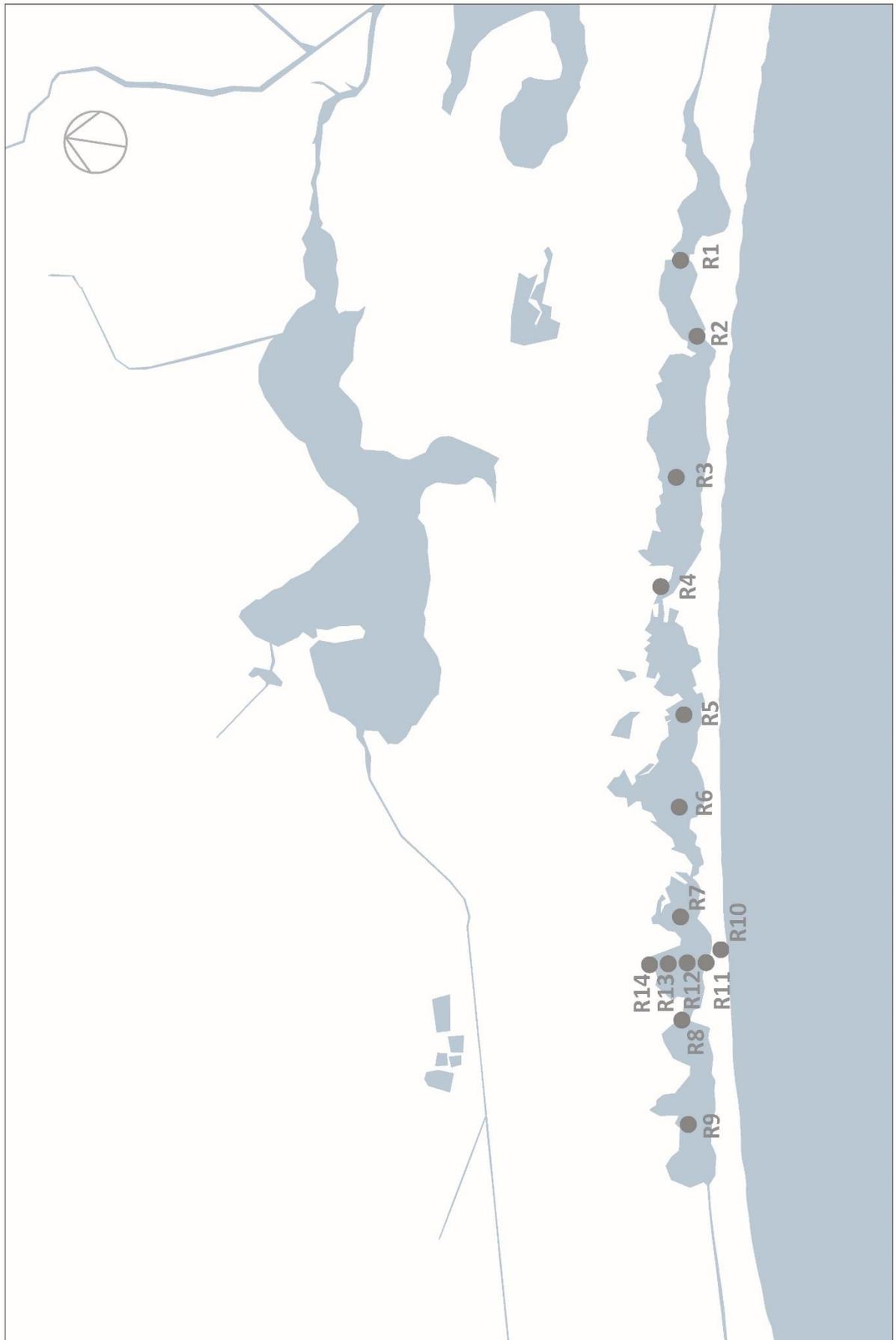


Figura 12: Mapa com os pontos de amostragem de Ra por percolação.

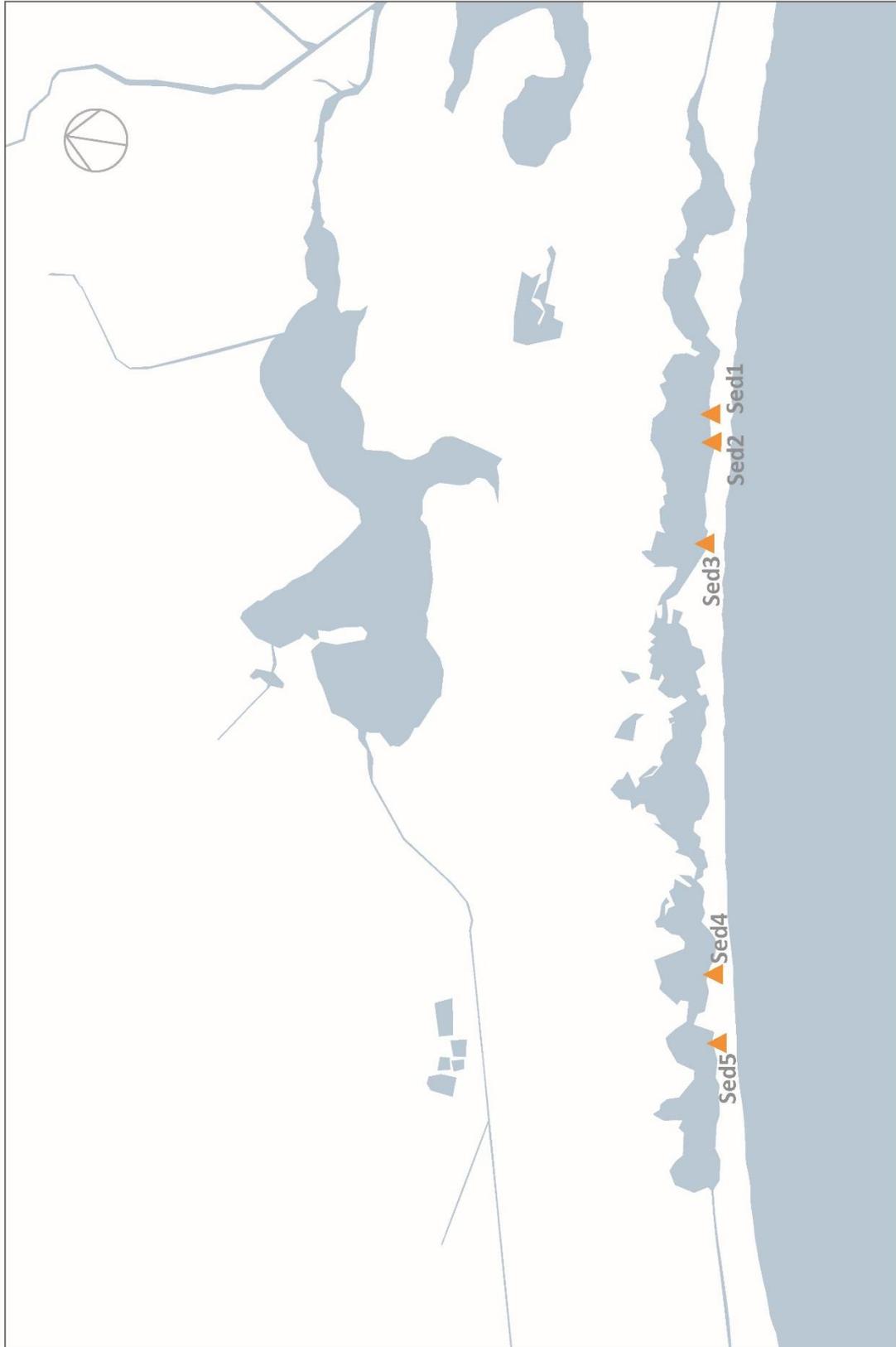


Figura 13: Mapa com os pontos de amostragem de sedimentos

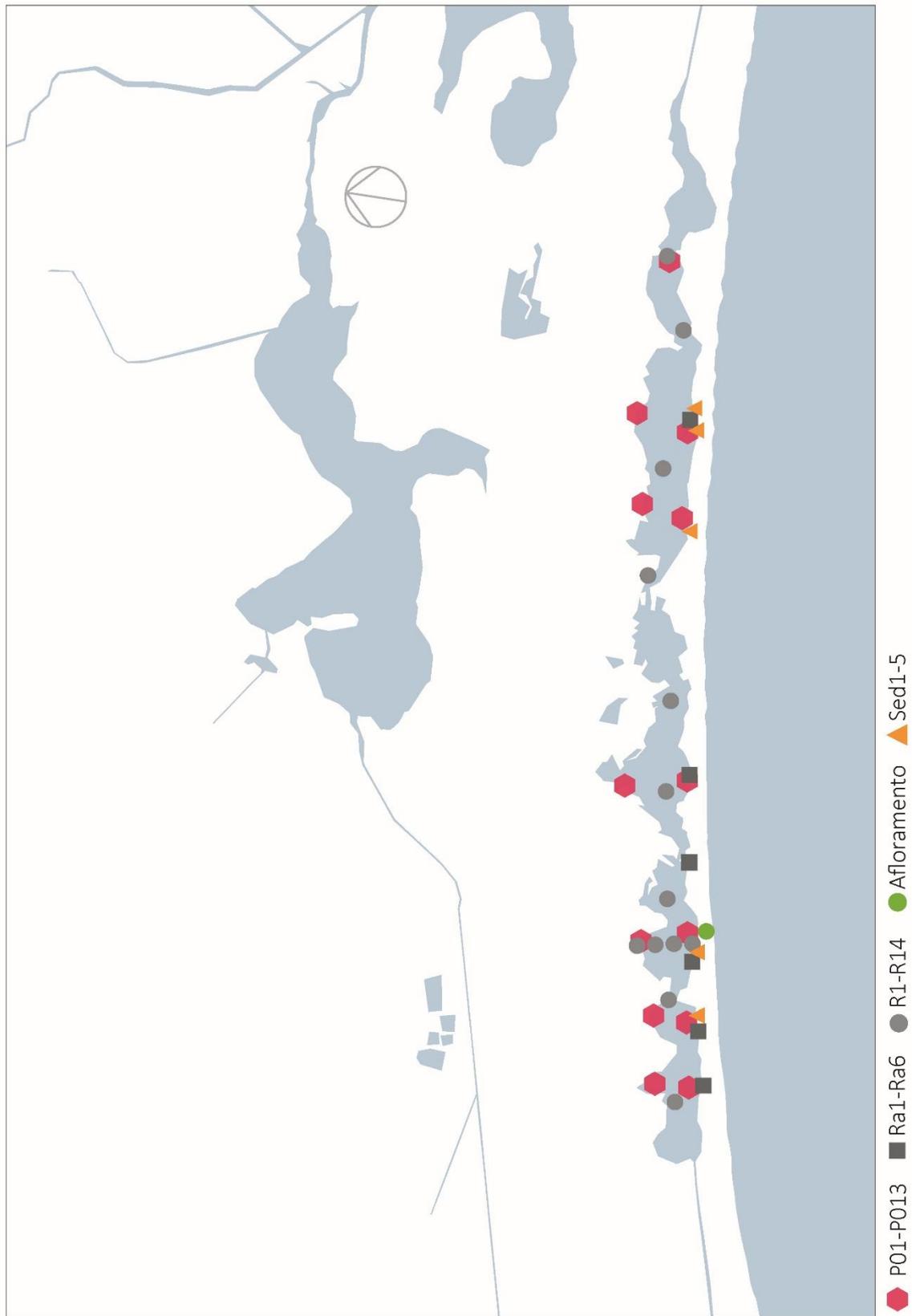


Figura 14: Mapa com as diferentes tipologias de pontos de amostragem

3.3 Determinações analíticas

As metodologias analíticas utilizadas no presente trabalho são listadas abaixo na Tabela 9. As determinações elementares e de íons majoritários foram feitas na Central Analítica Padre Leopoldo Hainberger (CAPLH) da PUC-Rio. As determinações de atividade de Ra e espectrometria gama foram feitas com o apoio do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). Os demais métodos foram integralmente realizados no Laboratório de Caracterização de Águas (LAB-ÁGUAS) da PUC-Rio.

Tabela 9: Metodologias analíticas

Ensaio	Método	Metodologia
Salinidade	Potenciométrico - padrão K15 com curva de calibração em condutivímetro (inoLab 740)	ASTM D1125-95
pH	Potenciométrico com eletrodo seletivo (inoLab 740)	ASTM D1293-12
Oxigênio Dissolvido	Titulométrico	Winkler (1888)
Amônia	Colorimétrico (Merck MQuant 110024)	-
As, B e Sr	Espectrométrico por ICP-MS (Agilent 7500ce)	EPA 200-8
Cátions majoritários	Cromatografia de íons (Dionex ICS-5000)	ASTM D6919-09
Ânions majoritários	Cromatografia de íons (Dionex ICS-5000)	ASTM 4327-11
δ (D) e δ (^{18}O)	Espectrometria a laser em cavidade ressonante – CRDS (Los Gatos Research modelo:912-0008-1001)	-
^{223}Ra e ^{224}Ra	RaDeCC - Radium Delayed Coincidence Counter	Moore (1996)

3.3.1 Determinação de isótopos de ^{223}Ra e ^{224}Ra por Radium Delayed Coincidence

Os isótopos de Ra de meia vida curta, ^{223}Ra e ^{224}Ra , foram determinados através de equipamento específico, um sistema RaDeCC - *Radium Delayed Coincidence Counter* – modelo 612 (Figura 15), em parceria com o Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD, vinculado a Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, que disponibilizou o equipamento e suas dependências. O RaDeCC possui as especificações equivalentes às do adotado inicialmente por GIFFIN et al. (1963) e adaptadas para as medidas de ^{223}Ra e ^{224}Ra por MOORE et al. (1996) (GOMES, 2010).

Nesse sistema, uma coluna de amostragem concentração com amostra recebe a circulação de hélio em um sistema fechado com uma célula de Lucas acoplada com uma unidade fotomultiplicadora. ^{223}Ra e ^{224}Ra sofrem decaimento alfa originando, respectivamente, ^{219}Rn ($T_{1/2}=3,96\text{s}$) e ^{220}Rn ($T_{1/2}=54,6\text{s}$), estes, por serem gases, são facilmente carreados pelo hélio por todo o circuito. Esses isótopos de radônio decaem, respectivamente, em ^{215}Po ($T_{1/2}= 1,76\text{ms}$) e ^{216}Po ($T_{1/2}=0,15\text{s}$). O método de coincidência com retardo (*delayed coincidence*) consiste na abertura de duas “janelas” temporais. Onde uma contagem alfa na primeira janela significa uma contagem alfa procedente do ^{219}Rn e no intervalo da segunda janela do ^{220}Rn .

São realizadas três contagens para cada uma das amostras. A primeira, realizada logo após a amostragem, visa a determinação do ^{224}Ra (3,6 dias), que possui meia-vida mais curta; A segunda, realizada após 10 dias, visa a determinação do ^{223}Ra (11 dias), uma vez que com esse período o ^{224}Ra já possui uma contagem inferior a 25% da original (2 meias vidas) e; A terceira, 30 dias após a primeira, visa a correção da determinação de ^{224}Ra a partir da consideração de uma situação de equilíbrio radioativo com o ^{228}Th (GOMES, 2010).

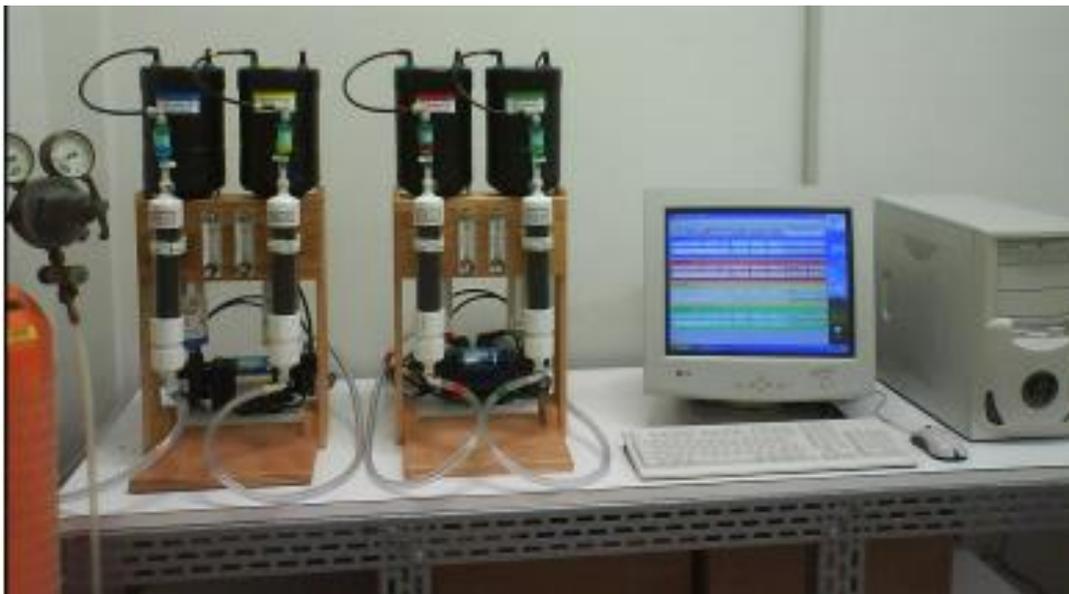


Figura 15: Sistema RaDeCC

3.3.1.1 Determinação da eficiência de contagem

A eficiência de contagem do sistema de *Delayed Coincidence* se dá pela contribuição de diferentes fatores: (i) a eficiência da Célula de Lucas, descrita originariamente por LUCAS (1957) como 86% e, como o sistema baseia-se na contagem de dois eventos sucessivos, têm-se $0,86^2 = 0,74$, (ii) os decaimentos fora da janela temporal programada e (iii) decaimentos fora da célula de Lucas (MOORE,2013), resultando em uma eficiência global na ordem de 0,40 para ^{223}Ra e 0,50 para ^{224}Ra (SCHOLTEN,2010).

Contudo uma eficiência de contagem baixa não é um problema analítico desde que essa eficiência possa ser determinada. Para tal utilizou-se uma fonte de ^{228}Th efetuou-se a contagem. A eficiência de contagem pode ser facilmente determinada pela Fórmula 1.

$$\text{eff} = \text{medida} / \text{esperada para a fonte}$$

Fórmula 1: Eficiência de contagem

3.4 Cálculo de contribuição da descarga subterrânea

Para a determinação da contribuição da descarga subterrânea do lençol para a Lagoa têm-se que primeiro dimensionar a Lagoa, isso é, saber seu volume. Para tal foram utilizadas duas ferramentas: (1) Para determinação da altura da lâmina d'água utilizou-se uma fita métrica dotada de um peso em sua ponta para submergir na raia central da Lagoa, área mais funda. Essa medição de altura foi

feita em 9 pontos ao longo da extensão leste-oeste; (2) Para determinação da área da Lagoa utilizou-se uma imagem de satélite sendo tratada em ArcGis.

Utilizou-se a concentração de ^{224}Ra no ponto de coleta junto a ponte sobre o Canal de Marapendi como representativo da contribuição oriunda do Canal e considerou-se este como a linha de base da Lagoa. Os demais pontos tiveram seus excessos medidos frente a este ponto. Com isto pode se ter também um excesso médio.

Logo, têm-se a atividade em excesso (Bq/L), o volume da Lagoa (L) e, considerando as premissas de que todo o excesso é proveniente do lençol e de que toda a contribuição do lençol será próxima ao valor do afloramento trabalhado, têm-se também a atividade no afloramento (Bq/L). Sendo assim é possível determinar a contribuição em volume do afloramento para a Lagoa.

Exc. ^{224}Ra (Bq/L) * Volume Lagoa (L) = afloramento (Bq/L) * Contribuição (L)

Fórmula 2: Cálculo de contribuição

3.5 Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra nos sedimentos

Após a coleta das amostras de sedimentos estas foram dispensadas em grandes bandejas onde removeu-se dessas amostras restos animais e vegetais, fragmentos minerais de tamanho elevado e lixos antrópicos, tanto por catação simples quanto por peneiramento, que também visava assegurar similaridade de granulometria para melhor comparação dos resultados (a granulometria influencia na porosidade que tem sua contribuição demonstrada através de equação em Martens (1980)). Em seguida os sedimentos foram secos em estufas a 150°C por 48h e, após isto, foram postos em recipientes de volumes iguais e pré-determinado para o equipamento e foram pesados, a massa das amostras variou de 250 a 350g.

A determinação de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de sedimentos foi realizada por espectrometria gama, empregando-se detectores de germânio intrínseco de alta resolução, com 40% de eficiência relativa, e um tempo de contagem de 4h. Para determinação de ^{226}Ra analisou-se os resultados de ^{214}Pb ($E=351,5\text{keV}$) e para ^{228}Ra os de ^{228}Ac ($E=911,1\text{keV}$).

4 Resultados e discussão

Os resultados analíticos foram coordenados a distribuição espacial dos pontos de amostragem, uma vez que a localização de aportes de lençol para a Lagoa é um objetivo do trabalho.

Trabalhou-se os resultados analisando possíveis gradientes analíticos em dois eixos principais: o eixo leste-oeste, com aporte marinho superficial pelo Canal de Marapendi em direção ao fundo da Lagoa – observação inicialmente esperada - e, o eixo sul-norte, com aporte marinho subterrâneo pelo lençol em direção a margem mais continental da Lagoa – observação objetivada no trabalho.

Analisou-se, para cada par de parâmetros, como os pontos de amostragem no interior da Lagoa interpolavam-se entre os resultados analíticos para a água de poço do cordão arenoso e para a água da chuva afim de mensurar, através de modelo de mistura, a participação desses dois *endmembers*.

4.1 Determinação de salinidade

A salinidade foi determinada a partir da diluição de um padrão preparado de salinidade 35 com suas condutividades medidas. Em seguida mediu-se a condutividade dos pontos. A salinidade foi inicialmente correlacionada com a distância dos pontos na Lagoa (Tabela 10 e Gráfico 1), demonstrando excelente linearidade, apontando um processo de diluição da água do mar e não satisfazendo como um indicador de outros aportes. A salinidade, devido a correlação com distância, serviu de base para correlação com os demais traçadores propostos adiante.

Também, não foi possível observar, em ambas as coletas, uma variação significativa entre a salinidade dos pontos situados nas margens norte e sul, reforçando a inadequação desse parâmetro no atingimento dos presentes objetivos.

Tabela 10: Valores de salinidade

Intersecto	Ponto	d canal (Km)	Salinidade	
			coleta1	coleta 2
0	P1	0,0	17,1	23,0
1	P2	1,5	13,7	21,8
	P3	1,5	13,4	21,0
2	P4	2,5	13,3	21,3
	P5	2,5	12,8	20,5
3	P6	5,0	8,7	20,1
	P7	5,0	8,7	17,4
4	P8	6,5	7,0	15,0
	P9	6,5	6,5	13,3
5	P10	7,0	6,1	14,2
	P11	7,0	5,8	14,0
6	P12	8,0	5,4	15,0
	P13	8,0	5,6	15,0

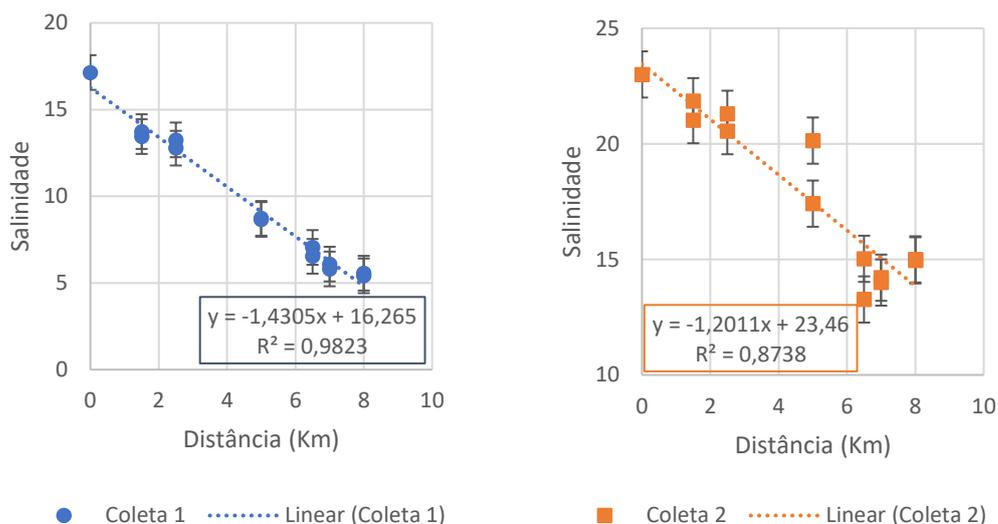


Gráfico 1: Correlação da salinidade com a distância do canal.

4.2 Determinação de contaminantes ambientais

Os objetivos principais do trabalho estavam no rol de questões hidrológicas, de determinação de contribuições hídricas para um ambiente lagunar, no entanto, em se tratando de amostras ambientais de uma importante região da cidade e de um corpo hídrico utilizado para transporte, pesca e recreação sem e com contato direto, há sempre a responsabilidade de aproveitar as amostragens para registro de parâmetros ambientais de qualidade da água e, simultaneamente, avalia se estes também poderiam contribuir na análise da influência da água marinha pelo cordão

arenoso. Sendo assim analisou-se uma série de parâmetros e comparou-os frente a CONAMA 357 de 2005. Para comparação considerou-se a Lagoa como um corpo hídrico de água salobra de Classe 1, uma vez que há recreação com contato primário, proteção de comunidades aquáticas e atividades de pesca.

4.2.1 Amônia, fosfato e Oxigênio dissolvido

Dentre as análises de bancada realizadas quanto a poluentes legislados destacam-se os resultados de amônia, fosfato e OD conforme a Tabela 11 onde percebe-se que todas amostras da Lagoa estiveram fora dos limites máximos para nitrogênio amoniacal e fósforo total. Isso demonstra um problema já amplamente reconhecido para o todo Sistema Lagunar de Jacarepaguá, o excesso de despejo de esgotos sanitários domésticos e comerciais, *in natura* ou com tratamento aquém do necessário. Além desses parâmetros as amostras também apresentavam coloração entre amarelo e marrom claros e odor intenso e desagradável. Na mesma Tabela 11 observa-se que também foram analisados os níveis de oxigênio dissolvido – OD (este parâmetro somente nas amostras mais próximas do mar), no entanto não comparou-se com os critérios de enquadramento de água salobra classe I da CONAMA 357 por nesta o valor estar de forma absoluta como 5mg/L de O₂, o que não é a melhor forma de tratar os dados de oxigênio dissolvido, uma vez que se trata de um ambiente de salinidade fortemente variável (5 a 23) e temperatura da água na faixa de 20 a 33°C, considerou-se o parâmetro saturação de oxigênio, levando em conta a temperatura e salinidade de cada ponto e assim comparando o valor de oxigênio dissolvido medido com o valor máximo que ele poderia ter nesse ambiente.

Tabela 11: Resultados de amônia, fosforo e OD.

Padrão:	NH3	P total	OD	% Saturação OD
Critério(mg/L):	0,40	0,124	5	
P01	1,57	0,50	2,63	40%
P02	1,11	0,40	2,23	34%
P03	1,16	0,44	*ND	*ND
P04	1,53	0,45	3,1	47%
P05	1,34	0,50	*ND	*ND
P06	1,86	0,56	3,1	46%
P07	2,43	0,50	*ND	*ND
P08	2,75	0,75	3,08	44%
P09	3,04	0,73	*ND	*ND
P10	2,34	0,86	5,25	75%
P11	2,21	0,98	*ND	*ND
P12	2,67	0,59	1,55	22%
P13	2,38	0,64	*ND	*ND

*ND: Não determinado

*Pontos em vermelho estão acima dos critérios para a classe segundo a

CONAMA 357

Os valores de OD também demonstram um ambiente fortemente impactado pelo despejo de esgoto doméstico. De um modo geral, verifica-se que a qualidade da Lagoa se deteriora em direção ao seu fundo, devido a dois fatores, a entrada de água do mar pelo Canal de Marapendi e de esgoto através do Canal das Taxas.

O parâmetro de porcentagem de saturação de OD possui um valor consideravelmente mais elevado para o ponto P10, 75%. Este ponto é próximo ao afloramento e valores elevados de oxigênio nas proximidades corroboram a influência do afloramento no local sobre a Lagoa. Durante as campanhas de amostragem na Lagoa diversos pescadores relatavam maior população de peixes nesse local, o que foi compreendido com o resultado para saturação de OD.

4.2.2 Determinações elementares

Por ICP-MS foram determinados diferentes elementos, legislados ou não, a fim de contribuir para uma análise complementar de qualidade ambiental da Lagoa e determinar se dentre esses era possível observar algum que se correlacionava com a água marinha de alguma forma.

Alguns dos elementos determinados que são elencados na CONAMA 357 ficaram bem abaixo do limite máximo de dispositivo legal e, até mesmo, abaixo dos limites de detecção do aparelho, foram eles: cromo (valor limite 0,05mg/L) resultados <0,01mg/L, níquel (0,025) <0,01mg/L e chumbo (0,01) <0,01mg/L.

Dentre os elementos de toxicidade mais altas destacou-se o arsênio que possui como valor limite pela CONAMA 357 0,01mg/L e, no entanto, apresentou 0,30mg/L no P13 (ponto mais ao fundo da Lagoa) na primeira coleta. Na segunda coleta este ponto comportou-se como os demais e ficou abaixo do limite de detecção, <0,01mg/L. A zona mais ao fundo da Lagoa, por ter menos influência do canal, tem águas mais lentas e, conseqüentemente, maior deposição de sedimentos. A turbação desses sedimentos, pela biota, por influência dos ventos uma vez que a lâmina d'água tem baixa altura ou por influência de remos e motores de embarcações, pode, facilmente, causar uma desmobilização desses metais e resultados analíticos consideravelmente mais elevados em algumas coletas que não se reproduzem em outras.

Analisando as determinações elementares percebem-se dois elementos com concentrações bastante variáveis ao longo da Lagoa em ambas as coletas, boro e estrôncio (Tabela 12). Boro não é naturalmente encontrado em quantidades elevadas em águas doces. Há para ele duas fontes conhecidas, água marinha e esgoto sanitário, ambas estão presentes na Lagoa e para avaliar se a concentração de boro poderia ser vinculada somente à água do mar relacionou-se a concentração com a salinidade (Gráfico 2). O estrôncio, por sua vez, também é bastante correlacionável a água do mar, em geral é o quinto elemento catiônico de maior presença nesse meio, ficando atrás apenas dos chamados cátions majoritários: sódio, potássio, magnésio e cálcio. Sendo assim, também se relacionou este com a salinidade (Gráfico 3).

Tabela 12: Determinação de boro e estrôncio

Pontos	B (mg/L)		Sr (mg/L)		salinidade	
	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2
P1	0,86	2,9	3,3	7,4	17,1	23,0
P2	0,48	1,5	2,6	4,3	13,7	21,8
P3	0,49	1,5	2,5	4,3	13,4	21,0
P4	0,41	1,3	2,5	4,1	13,3	21,3
P5	0,40	1,3	2,4	4,1	12,8	20,5
P6	< 0,01	1,3	1,6	4,0	8,7	20,1
P7	< 0,01	0,96	1,6	3,5	8,7	17,4
P8	< 0,01	0,88	1,3	3,3	7,0	15,0
P9	< 0,01	0,60	1,2	2,8	6,5	13,3
P10	< 0,01	0,49	1,2	2,7	6,1	14,2
P11	< 0,01	0,17	1,1	2,2	5,8	14,0
P12	< 0,01	0,45	1,0	2,7	5,4	15,0
P13	< 0,01	0,52	1,1	2,8	5,6	15,0

Na primeira coleta o boro apresentou boa parte de seus valores abaixo do limite de detecção do ICP-MS e traçou-se a reta do Gráfico 2 com menos pontos (5). Na segunda coleta, tanto para boro quanto para estrôncio, exclui-se o P1 por não representar a condutividade existente na entrada da Lagoa, possivelmente por, na hora e altura da coleta, o ponto estar com predominância de água de saída da Lagoa.

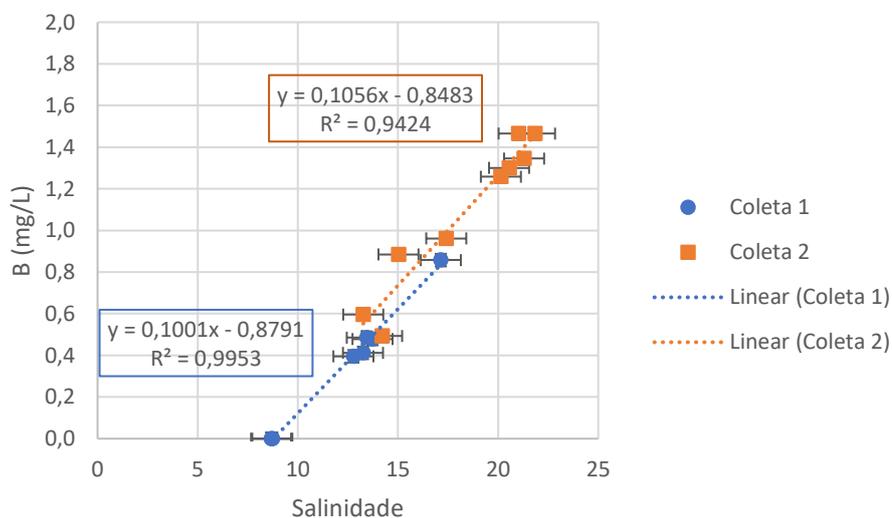


Gráfico 2: Correlação de boro e salinidade

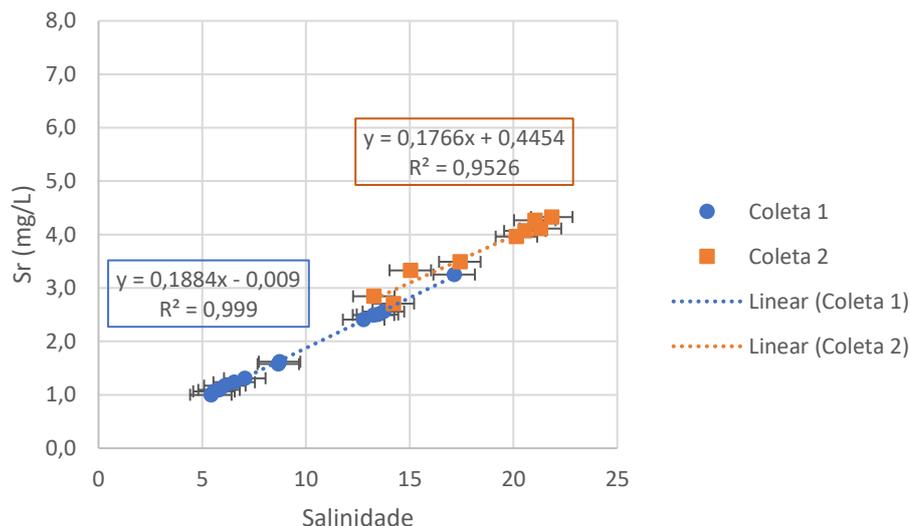


Gráfico 3: Correlação de estrôncio e salinidade

Avaliando a análise elementar frente a CONAMA 357 tem-se, de uma forma geral valores mais elevados para os pontos mais próximos ao Canal. Considerando a precisão do método e do padrão pode-se afirmar que o ponto P01, exatamente na entrada do Canal, esteve fora dos padrões quanto aos parâmetros boro e arsênio. O ponto P13, ponto mais ao fundo da Lagoa e em sua margem continental, apresentou-se fora dos padrões para arsênio, o que gera suspeitas de despejos no local.

4.3 Determinação de cátions e ânions majoritários

Outras determinações analíticas executadas foram as dos íons majoritários – por cromatografia de íons - denominação dada aos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} e ânions Cl^- , Br^- e SO_4^{2-} , por serem comumente encontrados em diferentes matrizes de amostras e conferirem boa parte da salinidade dos meios, pelo princípio de proporção iônica da água do mar estes oito íons representam cerca de 99,5% de toda a contribuição salina. Os valores para cátions majoritários encontram-se na Tabela 13 e para ânions majoritários na Tabela 14. Em seguida podem ser vistos correlacionados com salinidade nos Gráficos 4,5,6 e 7, para Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , respectivamente, e nos Gráficos 8,9, e 10, para Cl^- , Br^- e SO_4^{2-} , respectivamente. Novamente foi excluído P1 da coleta 2 para os gráficos.

Tabela 13: Cátions majoritários

	Na ⁺ (mg/L)		K ⁺ (mg/L)		Ca ²⁺ (mg/L)		Mg ²⁺ (mg/L)		Salinidade	
	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2
P1	4928	10440	314	418	250	388	573	1340	17,1	23,0
P2	3825	5610	192	256	196	230	459	738	13,7	21,8
P3	3978	5470	247	249	177	227	447	724	13,4	21,0
P4	3651	5280	245	242	177	220	409	697	13,3	21,3
P5	3426	5250	226	237	189	219	393	694	12,8	20,5
P6	2498	5130	169	229	124	213	234	673	8,7	20,1
P7	1762	4480	150	205	127	192	265	593	8,7	17,4
P8	1629	4270	141	198	111	184	185	564	7,0	15,0
P9	1811	3630	132	168	114	161	180	476	6,5	13,3
P10	1400	3420	132	156	114	155	172	451	6,1	14,2
P11	1440	2670	134	126	115	129	161	351	5,8	14,0
P12	1084	3350	131	152	93	153	118	441	5,4	15,0
P13	1131	3590	123	164	100	163	138	474	5,6	15,0

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1713249/CA

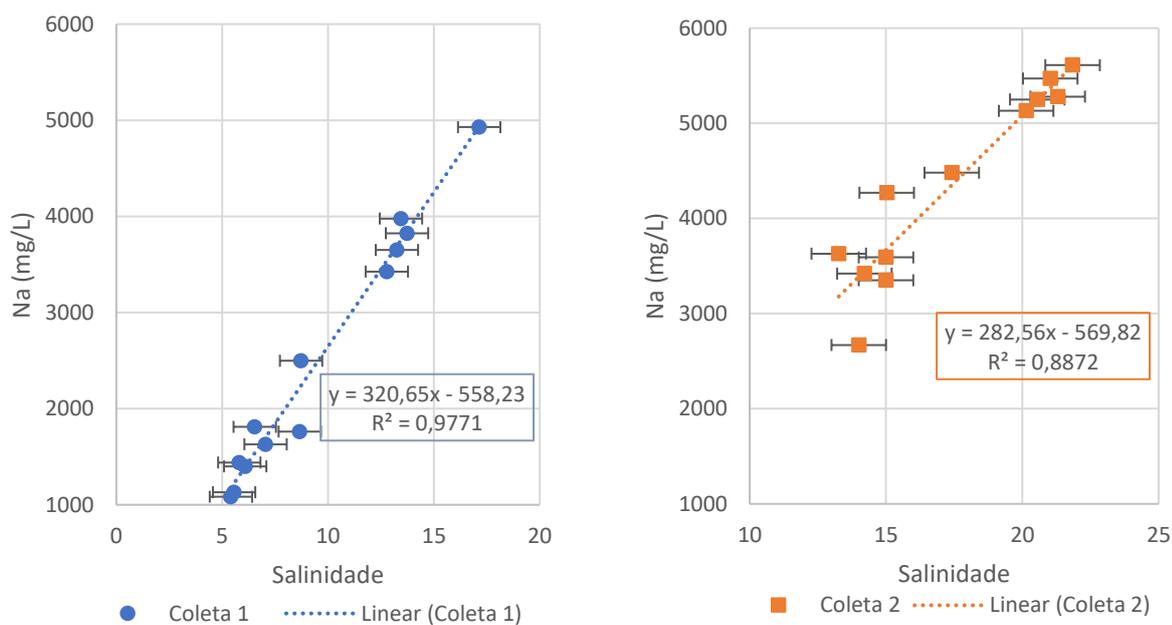


Gráfico 4: Correlação entre a concentração de sódio e a salinidade

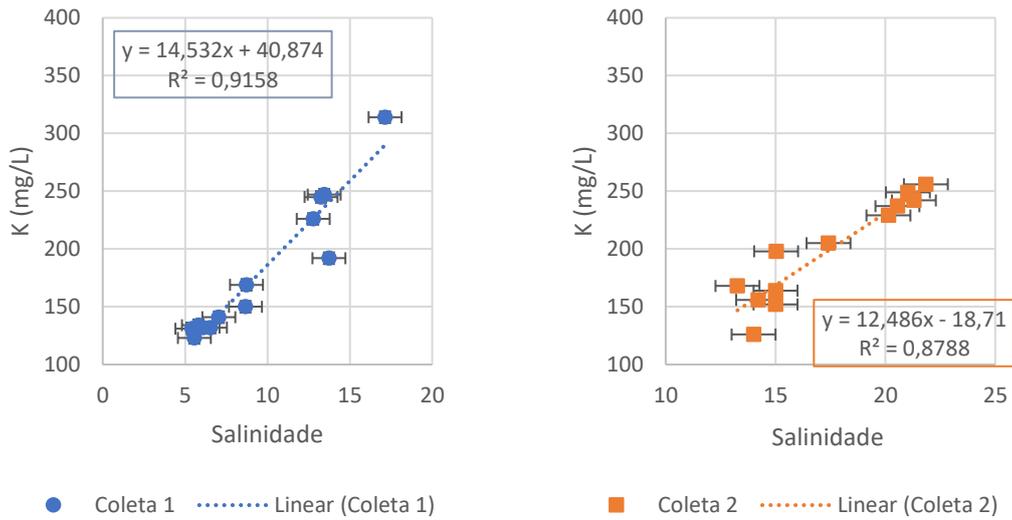


Gráfico 5: Correlação entre a concentração de potássio e a salinidade

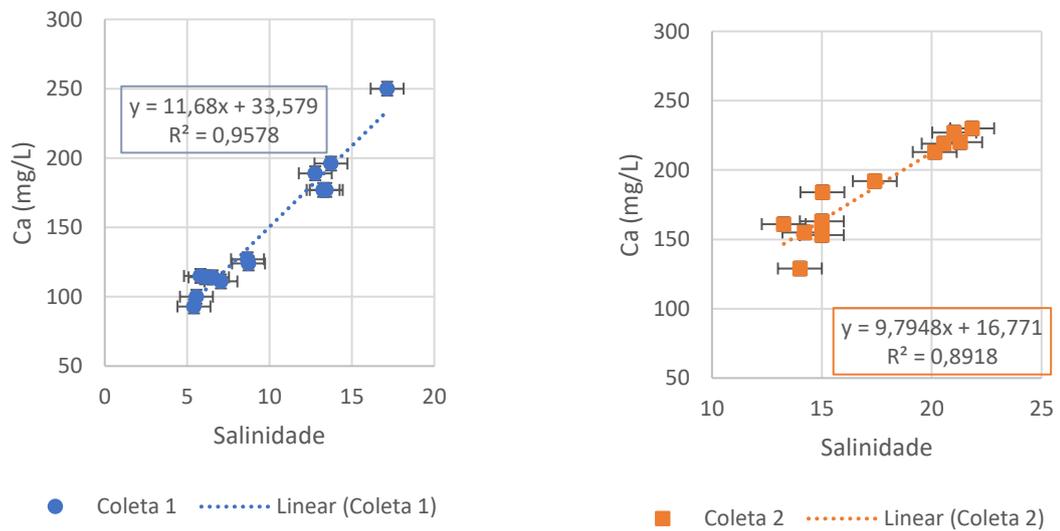


Gráfico 6: Correlação entre a concentração de cálcio e a salinidade

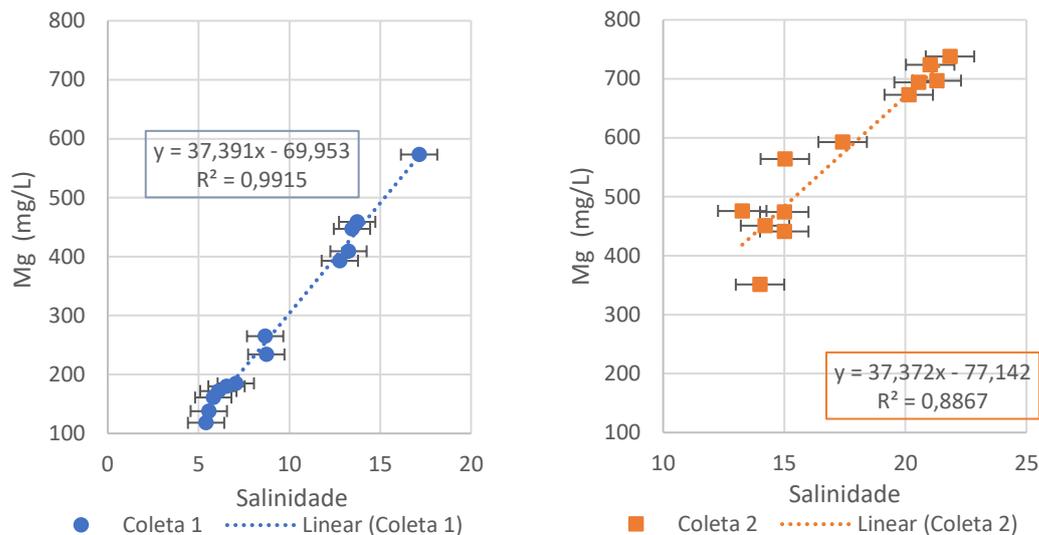


Gráfico 7: Correlação entre a concentração de magnésio e a salinidade

Tabela 14: Ânions majoritários

	Cl ⁻ (mg/L)		Br ⁻ (mg/L)		SO ₄ ²⁻ (mg/L)		salinidade	
	coleta 1	Coleta 2	coleta 1	Coleta 2	coleta 1	Coleta 2	coleta1	coleta 2
P1	7767	19143	26,4	53,3	1314	3246	17,1	23,0
P2	5973	10947	27,6	34	1117	1709	13,7	21,8
P3	5886	11969	21,6	36,4	1094	1559	13,4	21,0
P4	5530	13571	25,9	29,2	1071	1893	13,3	21,3
P5	8024	13379	24,7	31	1321	1866	12,8	20,5
P6	4189	11412	13,3	31,3	713	1720	8,7	20,1
P7	3714	18942	21,3	26,9	552	1576	8,7	17,4
P8	3268	10726	10,2	24,8	450	1750	7,0	15,0
P9	3049	8800	9,54	21,7	426	1637	6,5	13,3
P10	2844	7056	8,66	21,8	404	1050	6,1	14,2
P11	2652	6103	8,53	18,2	383	765	5,8	14,0
P12	2387	6061	8,05	20	358	944	5,4	15,0
P13	2377	8119	8,29	20,4	368	1428	5,6	15,0

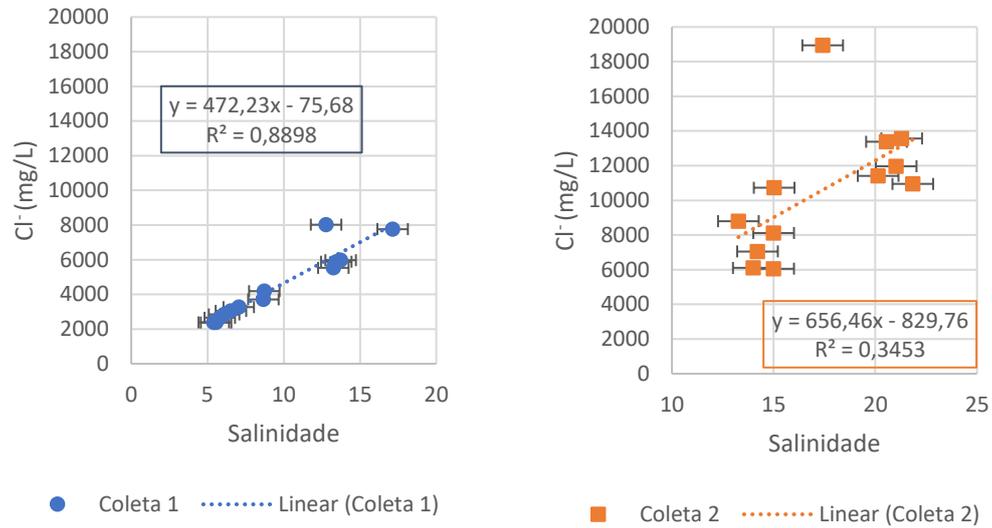


Gráfico 8: Correlação entre cloreto e salinidade

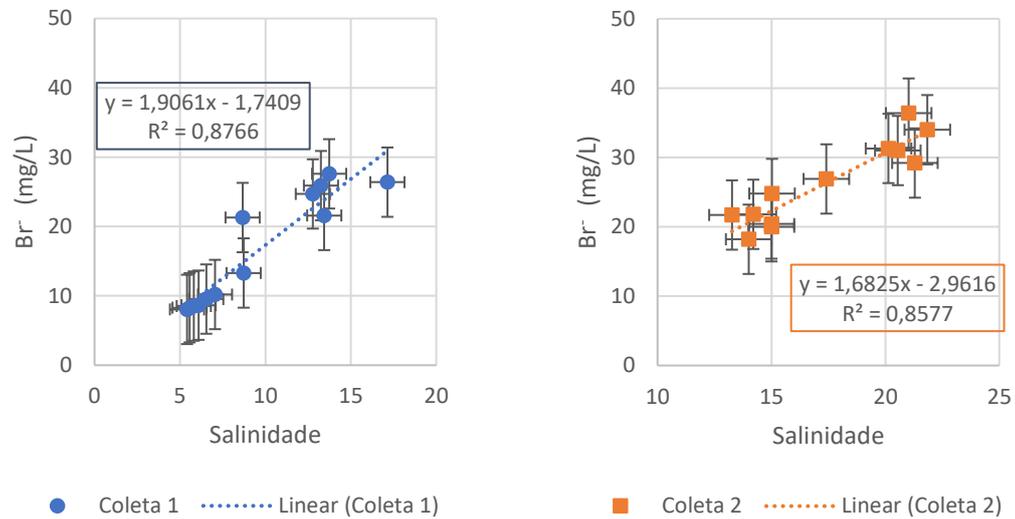


Gráfico 9: Correlação entre brometo e salinidade

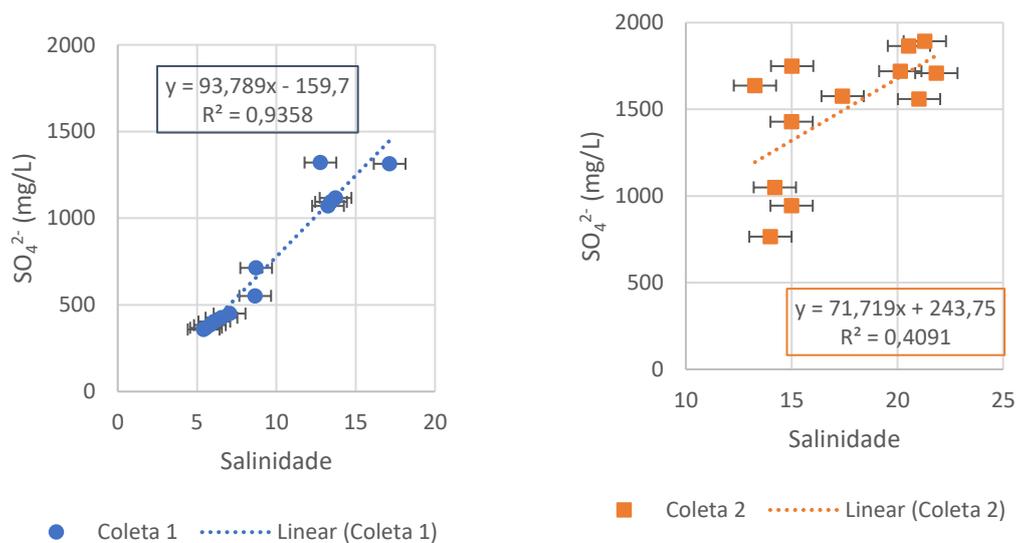


Gráfico 10: Correlação entre sulfato e salinidade

Pode ser observado, na primeira coleta, uma boa correlação entre salinidade e ânions e cátions principais. Entretanto, essa relação é prejudicada na segunda coleta, em função das suas duas extremidades, Canal de Marapendi e Canal das Taxas.

Nota-se que os gráficos correlacionando os ânions majoritários com a salinidade na coleta 1 possuíram excelente linearidade tal qual os gráficos de cátions majoritários visto anteriormente. Para os gráficos da coleta 2, a relação de brometo com a salinidade tem perfil de comportamento similar aos gráficos de cátions. Cloreto e sulfato possuem valores que oscilam muito, não demonstrando uma forte tendência.

4.3.1 Comparação das razões dos íons majoritários com o esperado na água marinha

Além da utilização direta dos íons majoritários como traçadores, trabalhou-se com as razões entre esses íons, baseando-se em uma aproximação às proporções constantes de Marcet. As razões trabalhadas foram as catiônicas Na^+/K^+ e $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, e as aniônicas Cl^-/Br^- e $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$. A comparação das razões encontradas com as razões descritas na Lei de proporções constantes pode ser vista na Tabela 15.

Tabela 15: Razões entre as concentrações dos principais íons majoritários.

	Razão Na^+/K^+		Razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$		Razão Cl^-/Br^-		Razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	
	Razão esperada	27	Razão esperada	3,1	Razão esperada	289	Razão esperada	7,1
	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 1	Coleta 2
P1	16	25	2,3	3,5	294	359	5,9	5,9
P2	16	22	2,4	3,2	216	322	5,3	6,4
P3	20	22	2,4	3,2	273	329	5,4	7,7
P4	15	22	2,3	3,2	214	465	5,2	7,2
P5	15	22	2,1	3,2	325	432	6,1	7,2
P6	15	22	2,1	3,2	315	365	5,9	6,6
P7	12	22	1,9	3,1	174	704	6,7	12,0
P8	13	22	1,6	3,1	320	433	7,3	6,1
P9	12	22	1,7	3,0	320	406	7,2	5,4
P10	11	22	1,4	2,9	328	324	7,0	6,7
P11	11	21	1,5	2,7	311	335	6,9	8,0
P12	9	22	1,4	2,9	297	303	6,7	6,4
P13	9	22	1,3	2,9	287	398	6,5	5,7

Quanto a determinação das razões e seu comparativo com a razão esperada pode-se observar que magnésio/cálcio foi a que ficou mais próxima ao esperado, obtendo resultados excelentes para a coleta 2, quando as salinidades foram maiores. Cloreto/sulfato também apresentou bons resultados para as duas coletas, aproximando-se do valor esperado, em muitos pontos. Sódio/potássio apresentou, na segunda coleta, razões constantes para quase a totalidade dos pontos. Para cloreto/brometo os resultados foram bastante distantes entre si e, na maioria dos pontos, muito superior a razão esperada. Não foi possível estabelecer uma hipótese para os valores não conservativos de brometo – uma vez que os valores de cloreto estão bem correlacionados com sulfato – embora os valores tenham sido verificados, pode ter havido alguma não conformidade na interpretação dos sinais analíticos durante a determinação.

Desvios na razão esperada de cloreto/sulfato podem ser explicados pela presença de esgoto sanitário na Lagoa e por redução do sulfato, considerando que o ambiente de fundo da Lagoa é bastante anaeróbico. Desvios nas razões sódio/potássio e magnésio/cálcio também podem estar relacionados a outras contribuições como chuvas, esgoto ou o Canal das Taxas.

4.3.2 Variações das razões dos íons majoritários com a salinidade

Para uma melhor visualização do uso das razões dos íons majoritários como traçadores, plotaram-se-se as razões de sódio/potássio, magnésio/cálcio e cloreto/sulfato frente a salinidade nos gráficos 11, 12 e 13, respectivamente.

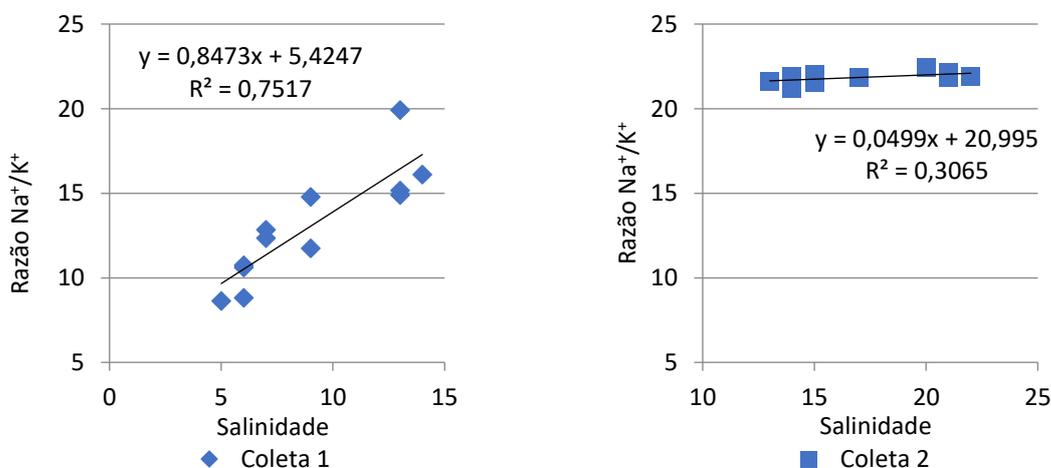


Gráfico 11: Correlação da razão sódio/potássio com a salinidade.

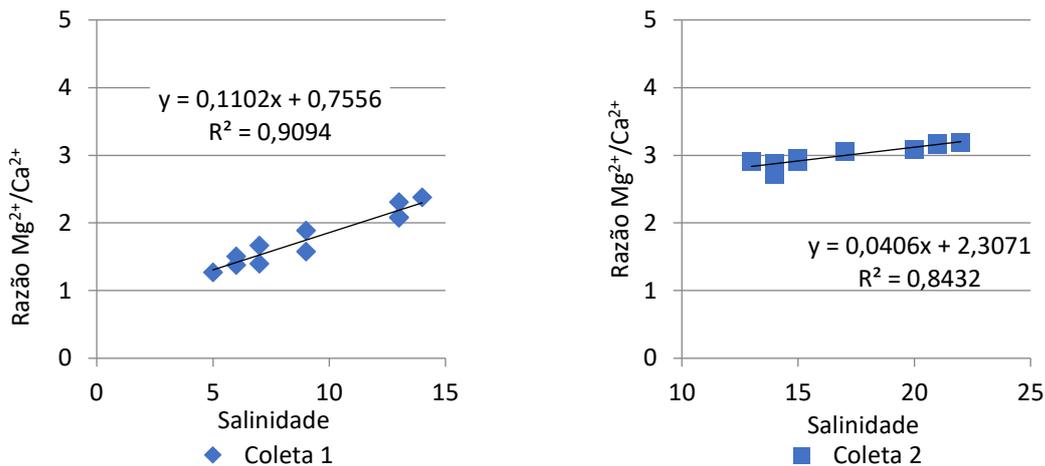


Gráfico 12: Correlação da razão magnésio/cálcio com a salinidade

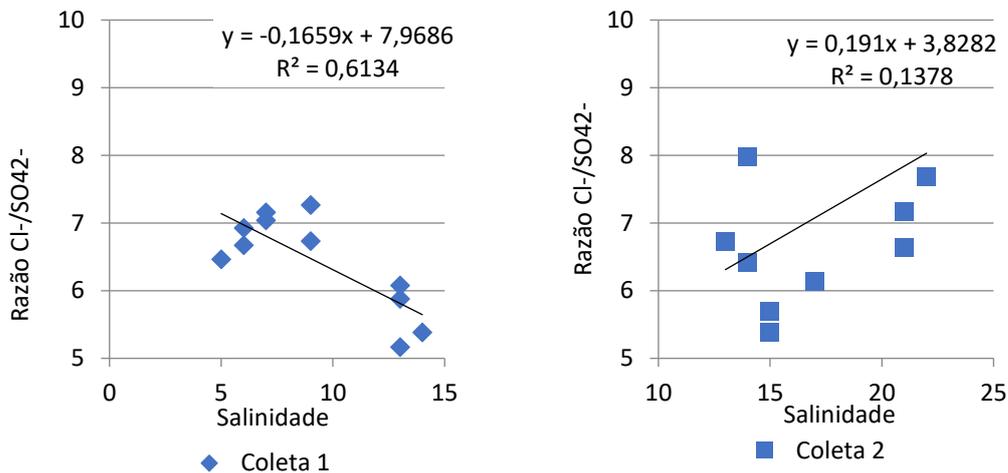


Gráfico 13: Correlação da razão cloreto/sulfato com a salinidade

Observando-se a variação das principais razões com a salinidade percebe-se que na coleta 1, justamente a de menor salinidade houve maior linearidade entre os resultados.

O uso das razões características, sódio/potássio, magnésio/cálcio, cloreto/brometo e cloreto/sulfato, pode auxiliar na identificação da existência de outros aportes. Caso não haja outros aportes, e a água do mar seja a única fonte significativa desses íons, não deve haver uma correlação dessas razões com a salinidade, pois as razões devem permanecer constantes. Esse comportamento é observado para sódio/potássio e magnésio/cálcio na segunda coleta

Por outro lado, na primeira coleta, quando a influência da água do mar foi menor, há a evidência de outros aportes, tendo a água da parte final da Lagoa uma característica distinta daquela próxima ao Canal de Marapendi.

4.4 Variações entre as margens para íons majoritários e suas razões

Uma das primeiras abordagens utilizadas foi observar variações entre as duas margens. A margem sul, do cordão arenoso que subterrâneas tangencia o mar e a margem norte, mais continental, que tangencia áreas residenciais urbanas.

Nesta observação a linha de ambas as margens partiu do mesmo ponto P1, de início da Lagoa, os pontos pares de P2 a P12 são da margem sul e os pontos ímpares de P3 a P13 da margem norte. Para melhor representatividade dos dados os pontos, em pares, formam 6 intersectos e, em cada um deles, os 2 pontos estão equidistantes de P1.

Podemos observar os resultados para a diferença entre as concentrações dos cátions para as duas margens nos gráficos 14, 15 e 16, para sódio, potássio e magnésio, respectivamente, e as diferenças entre as concentrações dos ânions nos gráficos 17, 18 e 19, para cloreto, brometo e sulfato, respectivamente.

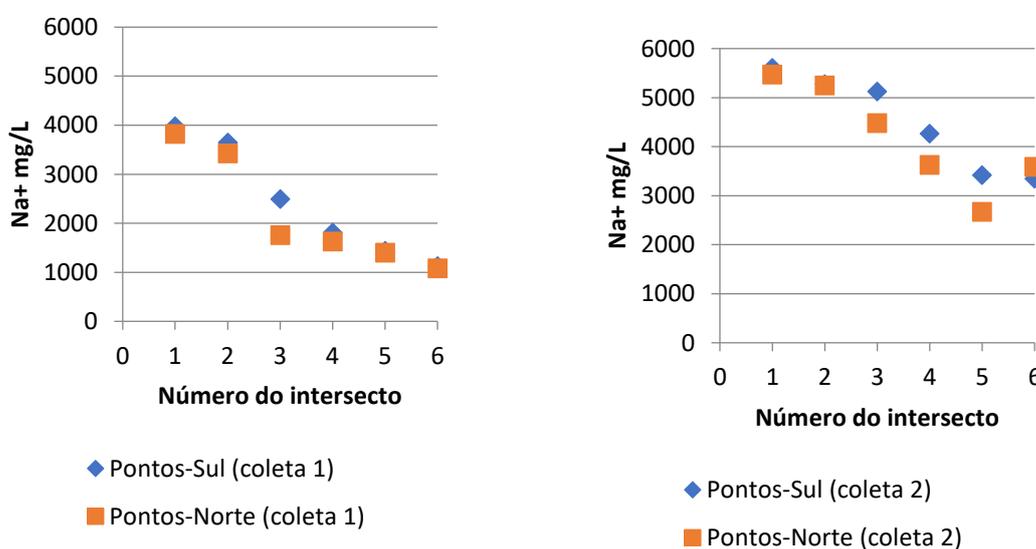
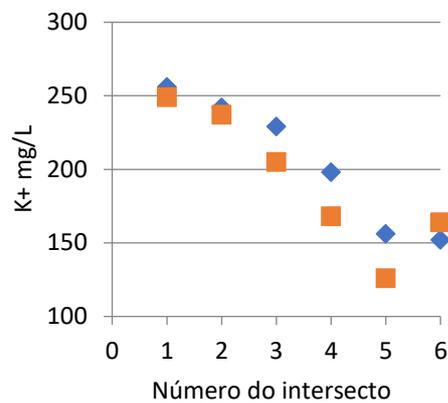
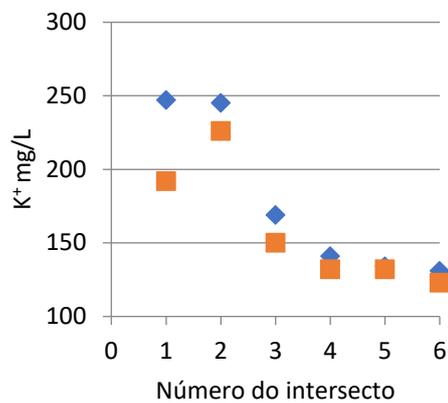


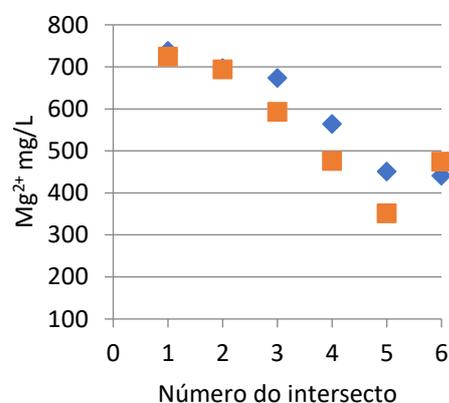
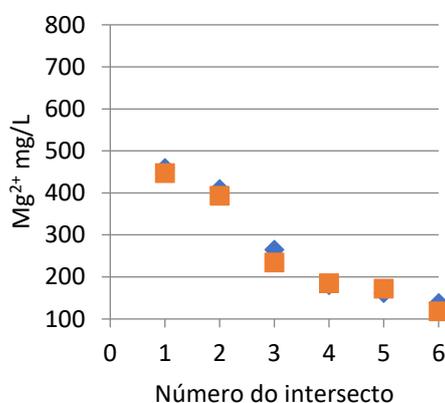
Gráfico 14: Diferença entre as margens para sódio.



◆ Pontos-Sul (coleta 1)
 ■ Pontos-Norte (coleta 1)

◆ Pontos-Sul (coleta 2)
 ■ Pontos-Norte (coleta 2)

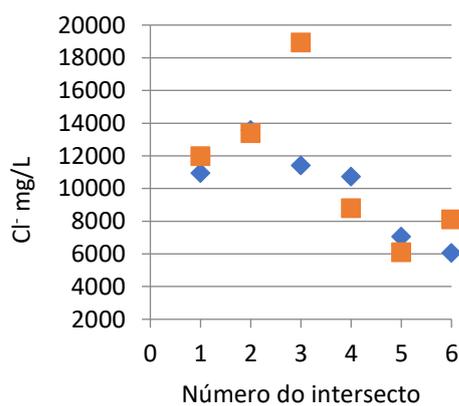
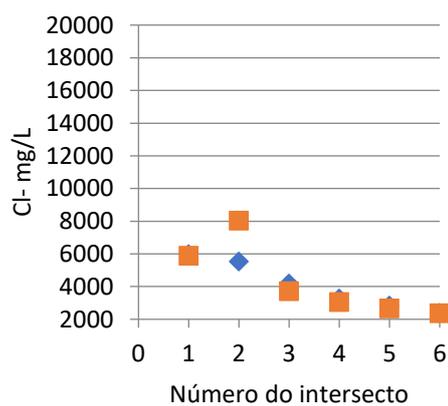
Gráfico 15: Diferença entre as margens para potássio.



◆ Pontos-Sul (coleta 1)
 ■ Pontos-Norte (coleta 1)

◆ Pontos-Sul (coleta 2)
 ■ Pontos-Norte (coleta 2)

Gráfico 16: Diferença entre as margens para magnésio



◆ Pontos-Sul (coleta 1)
 ■ Pontos-Norte (coleta 1)

◆ Pontos-Sul (coleta 2)
 ■ Pontos-Norte (coleta 2)

Gráfico 17: Diferença entre as margens para cloreto.

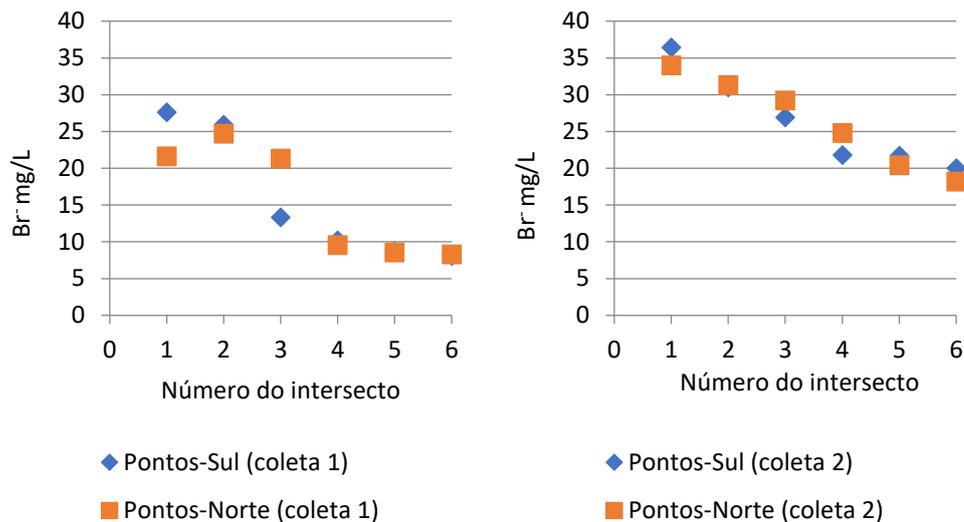


Gráfico 18: Diferença entre as margens para brometo.

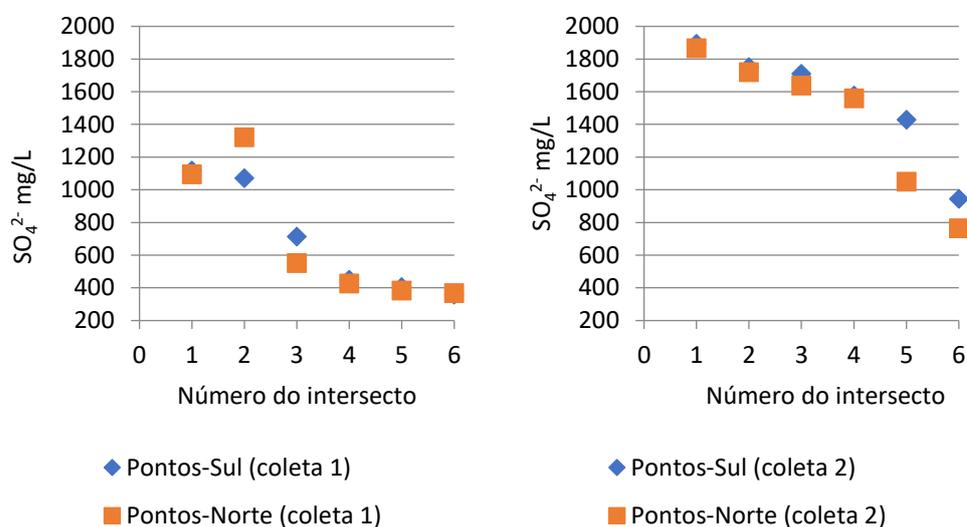
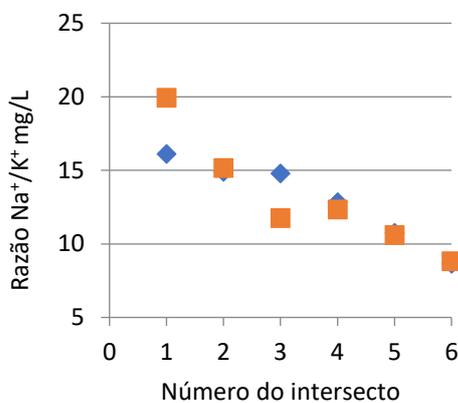


Gráfico 19: Diferença entre as margens para sulfato.

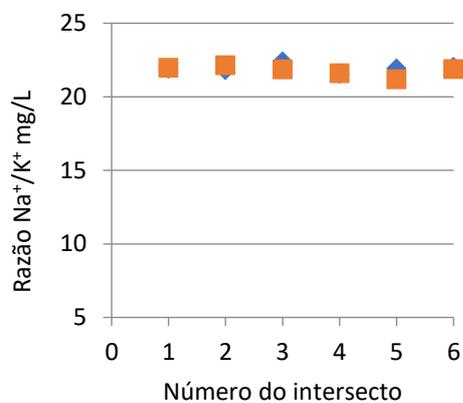
A despeito da forte influência do aporte marinho via Canal de Marapendi, a comparação entre os resultados obtidos par/par nas margens norte-sul da Lagoa pode, também, auxiliar na identificação de outros aportes de água. Na primeira coleta, com algumas poucas exceções, os valores das margens não diferem muito entre si. Já na segunda coleta parece haver uma tendência, para maiores valores de cátions, no sentido norte-sul nos intersectos 3, 4 e 5.

Na segunda coleta, para os cátions e para cloreto, houve um aumento das concentrações na margem norte no intersecto 6 quando comparado ao 5, isso pode estar relacionado a acúmulo no fundo da Lagoa ou indicativo de um aporte subterrâneo.

Em seguida, analisou-se as diferenças entre as margens a partir das razões entre os íons majoritários. Os resultados podem ser observados nos gráficos 20, 21, 22 e 23, respectivamente para sódio/potássio, magnésio/cálcio, cloreto/brometo e cloreto/sulfato.

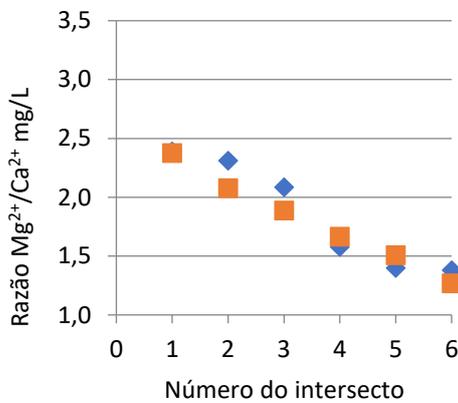


◆ Pontos-Sul (coleta 1)
 ■ Pontos-Norte (coleta 1)

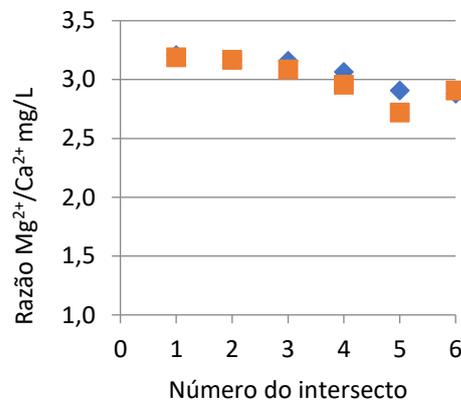


◆ Pontos-Sul (coleta 2)
 ■ Pontos-Norte (coleta 2)

Gráfico 20: diferença entre margens para a razão sódio/potássio



◆ Pontos-Sul (coleta 1)
 ■ Pontos-Norte (coleta 1)



◆ Pontos-Sul (coleta 2)
 ■ Pontos-Norte (coleta 2)

Gráfico 21: diferença entre margens para a razão magnésio/cálcio

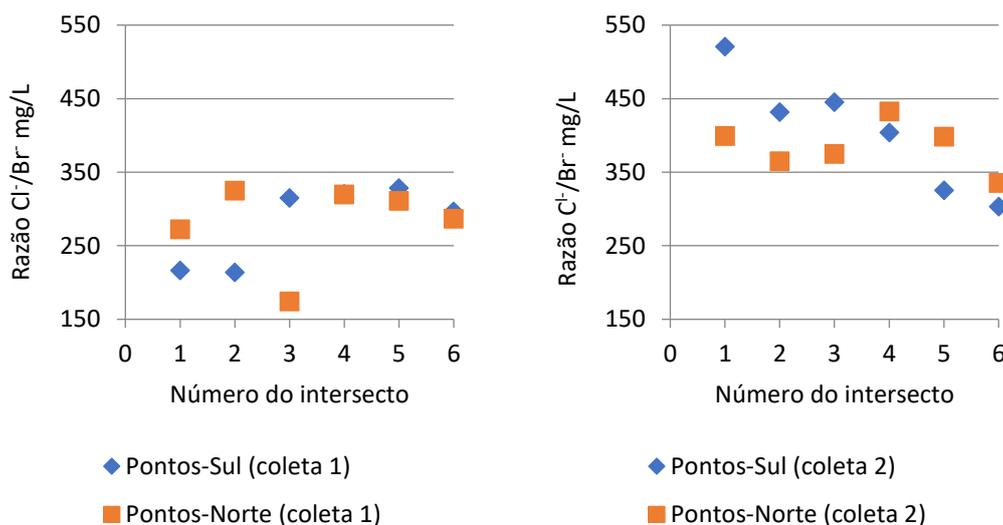


Gráfico 22: diferença entre margens para a razão cloreto/brometo

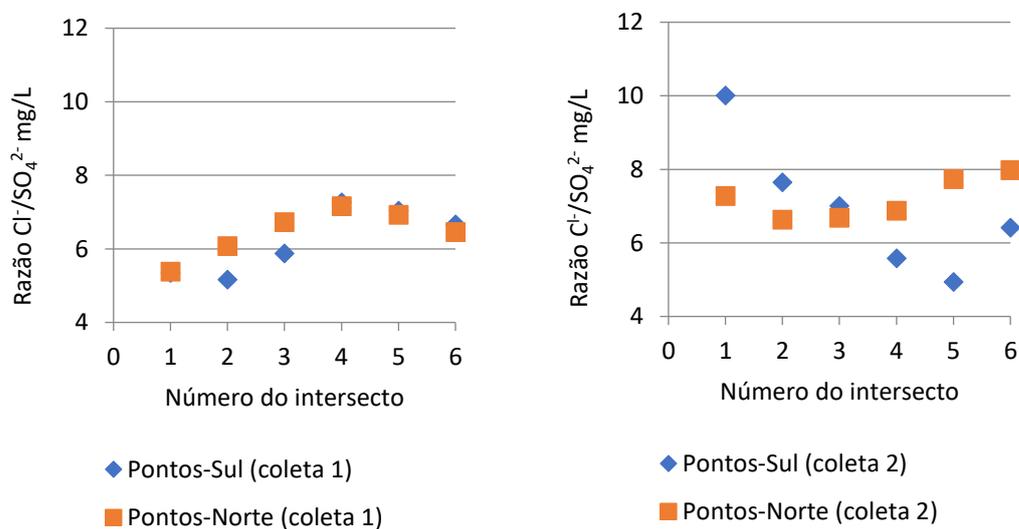


Gráfico 23: diferença entre margens para a razão cloreto/sulfato

Quando se realiza uma comparação entre as razões características sódio/potássio e magnésio/cálcio nas margens norte/sul, em ambas as coletas, verificam-se poucas variações, indicando que a água marinha é a única fonte significativa. Em relação a razão cloreto/brometo e cloreto/sulfato, nota-se uma diferença muito grande entre as duas coletas: Na 1ª coleta foram pequenas as variações entre as margens, com pouca tendência entre elas, enquanto na 2ª coleta esta razão muda marcadamente entre os dois extremos da Lagoa, inicialmente (intersecto 1) há diferença entre as margens, com maior valor para a razão da margem sul, essa diferença vai gradativamente diminuindo e é invertida no intersecto 4.

4.5 Análise isotópica da água

Um dos tratamentos de dados primordiais nos estudos hidrológicos que se utilizam de isótopos estáveis é a análise da correlação entre δ (D) e δ (^{18}O) - em partes por mil (Gráfico 24). Observa-se que os pontos de amostragem no interior da Lagoa estão interpolados na reta que tem por extremos os *endmembers* água da chuva – mais empobrecido devido a sua formação por evaporação da água – e a água do poço (semelhante a água do mar) – menos empobrecida.

Diante desta interpolação pode-se concluir que não há grandes aportes (em volume) de um possível terceiro membro, com composição diferente da chuva ou do mar, como alimentação de água para esse sistema. No entanto, para a água de poço na região foi observado valores similares a composição da água do mar e, sendo assim, aportes deste lençol seriam mascarados e iriam compor um aumento da participação do *endmember* da água do mar.

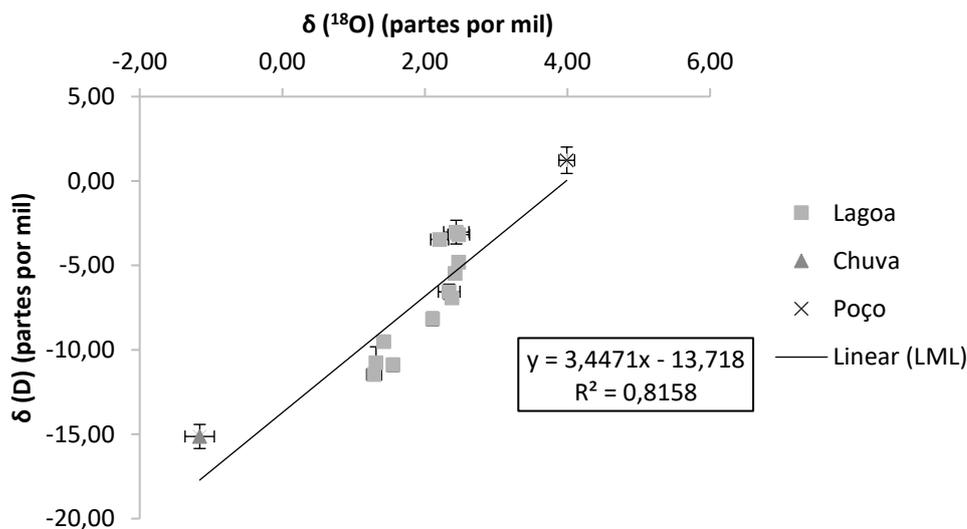


Gráfico 24: Correlação de isótopos estáveis.

4.6 Isótopos estáveis e contribuição de endmembers

A partir (1) dos valores de δ (D) e δ (^{18}O) nas amostras no interior da Lagoa; (2) dos valores de δ (D) e δ (^{18}O) nas amostras de chuva e mar; e (3) da consideração de que a participação da água da chuva e do mar em cada ponto somam 1 (100%), pode-se estabelecer o modelo de mistura em cada ponto. O esquema de equações pode ser observado no Quadro 1 e os resultados para participação de cada *endmember* na Tabela 16.

Quadro 1: Esquema e modelo de mistura para cálculo de contribuição.

$$C + M = 1$$

$$\delta (D)_X = \delta (D)_C * C + \delta (D)_M * M$$

$$\delta (^{18}O)_X = \delta (^{18}O)_C * C + \delta (^{18}O)_M * M$$

Onde C = contribuição da chuva

M = contribuição do mar

Tabela 16: Contribuição dos endmembers na composição da Lagoa com cálculo a partir da variação de $\delta (D)$

Ponto	Distância do canal (Km)	Mar	Chuva
2	1,5	0,74	0,26
4	2,5	0,63	0,37
6	5,0	0,59	0,41
8	6,5	0,43	0,57
10	7,0	0,26	0,74
12	8,0	0,27	0,73

Com esta avaliação, percebe-se que há influência da água marinha em praticamente toda a extensão da Lagoa (aproximadamente 9 km). Nos primeiros quilômetros a água marinha que advém pelo Canal é a principal contribuinte da Lagoa, por volta do quilometro 6 acontece uma equiparação da participação das duas fontes e, nos quilômetros seguintes (fundo da Lagoa) a chuva torna-se o principal contribuinte. No Gráfico 25 pode-se observar uma excelente correlação linear entre a contribuição da água do mar e a distância no eixo leste-oeste (a partir do canal), o que demonstra que uma contribuição do mar pelo lençol teria uma vazão consideravelmente menor que a advinda pelo Canal, logo, para determinar e quantificar essa contribuição deveria se utilizar outro método que não a utilização da análise de isótopos estáveis.

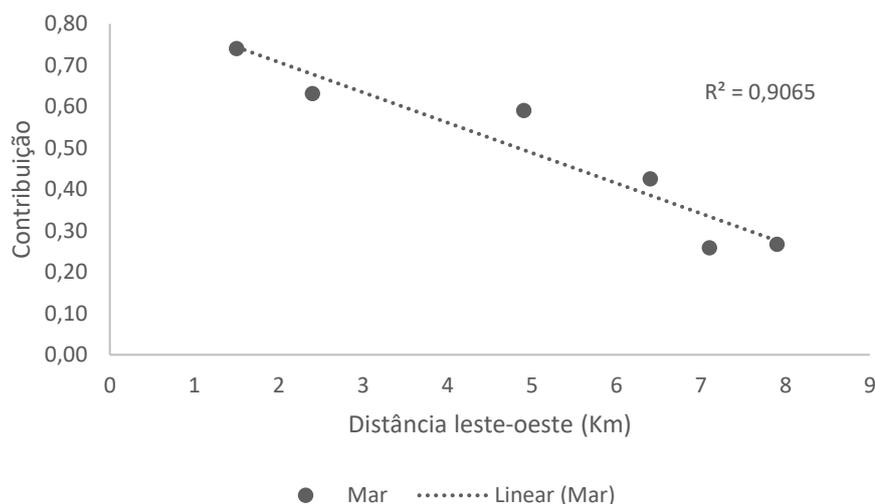
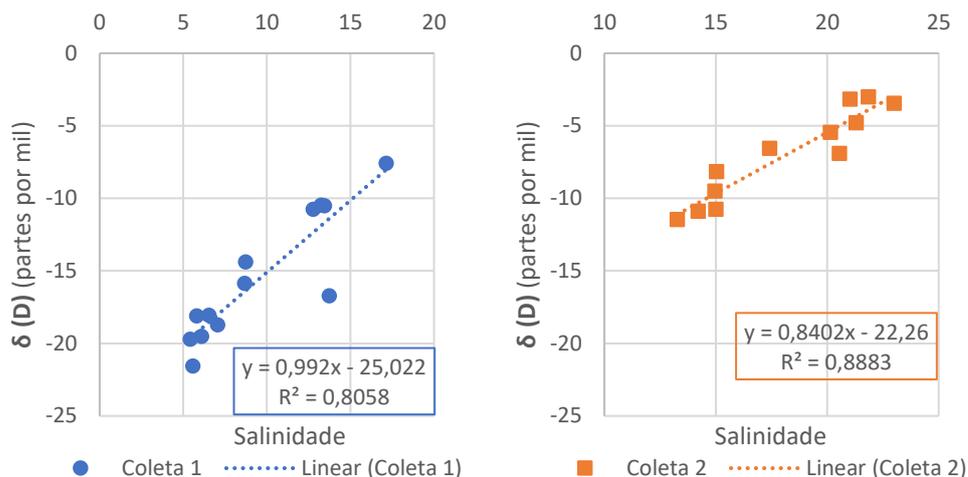


Gráfico 25: Contribuição da água do mar no eixo leste-oeste.

Outra abordagem utiliza-se da correlação entre isótopos estáveis e a condutividade elétrica da água (Gráfico 26). Tendo em vista que águas com maiores concentrações salinas possuem maior condutividade, essa correlação busca aproximar-se de uma melhor visualização de algum ponto onde ocorra um afastamento da linearidade, indicando uma possível contribuição do lençol nesse ponto. Contribuição esta que não seria perceptível em um gráfico que correlacionasse apenas os isótopos entre si ou apenas a condutividade elétrica com a distância do canal.

Optou-se por correlacionar o δ (D) com a salinidade por este isótopo ter, entre os pontos analisados, maior variação de valores. Os resultados de δ (^{18}O) foram muito próximos, dificultando uma boa observação. Analisando o gráfico percebe-se que há uma boa linearidade em ambas as coletas e equações da reta muito próximas. A primeira coleta teve δ (D) menores que a segunda, isto deve-se ao fato que na primeira coleta a temperatura era bastante superior a da segunda, 33°C contra 25°C .

Gráfico 26: Correlação de δ (D) com salinidade

4.7 Determinação da atividade de ^{223}Ra e ^{224}Ra

4.7.1 Determinação do background para o RaDeCC

Inicialmente avaliou-se o *background* (linha de base) do aparelho. Para tal utilizou-se o mesmo sistema de mangueiras, conexões e tubo de acrílico usado posteriormente nas análises. O tubo foi preenchido com fibra de manganês de mesma massa que as quais foram utilizadas para a amostragem (20g), porém sem contato com nenhuma água ou outra fonte de Ra. Foi feita uma avaliação de background para cada uma das duas células de Lucas de trabalho e considera-se os valores absolutos obtidos para o canal ^{220}Rn e ^{219}Rn . Este valor de background foi então descontado quando da determinação da eficiência do RaDeCC e na análise das amostras. Os valores podem ser observados na tabela 17.

Tabela 17: Background das células do RaDeCC

	Canal ^{219}Rn (Bq)	Canal ^{220}Rn (Bq)
Célula 2	0,0000	0,0011
Célula 4	0,0000	0,0009

4.7.2 Determinação da eficiência de medição do RaDeCC

A fonte utilizada foi de ^{228}Th que possui meia vida de 1,91 ano e tem como filho o ^{224}Ra , a partir de um decaimento alfa. Sendo assim a calibração da eficiência é feita apenas para o canal de ^{220}Rn e estendida ao canal de ^{219}Rn .

A fonte de Th utilizada na determinação da eficiência de medição do RaDeCC era o mesmo utilizado antes de cada nova série de ensaios no equipamento. Para calcular a eficiência de medição confronta-se o valor medido frente o esperado, considerando a desintegração da fonte desde sua última análise, o que leva em conta seu tempo de meia vida e o tempo total de entre as duas análises. A calibração foi feita para cada uma das duas células de Lucas utilizadas e o resultado pode ser observado na tabela 18.

Tabela 18: Determinação da eficiência do RaDeCC

	Célula 2	Célula 4
Atividade inicial (Bq)	3,6216	3,4824
Data inicial	08/06/2012	05/02/2012
Data final	24/05/2018	
Tempo (anos)	5,96	6,30
Taxa de desintegração (/ano)	0,36	
Atividade corrigida (Bq)	0,4166	0,3539
Taxa de contagem obtida (Bq)	0,1369	0,1560
Background (Bq)	0,0011	0,0009
Eficiência de contagem	0,33	0,44

A partir destes valores percebe-se que, em ambas as células, a eficiência obtida foi inferior a esperada. Como já dito a eficiência nominal da célula de Lucas (1957) é de 0,86 e a coincidência de contagem de dois eventos em seu interior a levaria para 0,74. O trabalho de Scholten (2010) apresenta outros fatores que contribuem para a diminuição da eficiência e caracteriza esta com um valor esperado de 0,50 para o ^{224}Ra . A célula 4 apresenta um valor próximo ao esperado enquanto para célula 2 a eficiência é consideravelmente menor. Baixa eficiência pode ser relacionada com o fato de o equipamento estar fora de operação há cerca de dois anos, o que pode ter levado a uma degradação das células ou variações das janelas temporais utilizadas no detector. Entretanto, baixos valores de eficiência de contagem não são um empecilho para análises uma vez que, sendo quantificados, podem ser facilmente utilizados como um fator de correção das contagens.

4.7.3 Resultados de ^{223}Ra e ^{224}Ra por exposição na Lagoa

Uma vez que a partir da análise de condutividade e de isótopos estáveis observou-se uma boa linearidade no eixo leste-oeste indicando apenas as contribuições do canal superficial e da chuva, pensou-se em duas hipóteses para leitura de tal resultado analítico: (1) Efetivamente não há entrada de água do mar à Lagoa por permeação no cordão arenoso ou (2) Tal permeação tem volume bastante inferior

ao do canal e não gera interferência significativa nos parâmetros analisados. Sendo assim, afim de dirimir quaisquer dúvidas se optou pela análise de isótopos de Ra de meia vida curta (^{223}Ra e ^{224}Ra), uma vez que seriam mais sensíveis à determinação de aportes, mesmo que pequenos, oriundos de águas subterrâneas.

O Ra não tem origem marinha, mas seu emprego nesse trabalho justifica-se no fato de que a permeação da água marinha pelo cordão arenoso, carregaria consigo marcadores específicos, entre eles o Ra, que poderia ser observado as margens da Lagoa, sendo seu maior sinal analítico justamente em zona onde ocorra a emergência da água do lençol.

Os resultados para determinação de ^{223}Ra e ^{224}Ra podem ser observados na Tabela 19. Estes valores já estão subtraídos do background e divididos pela eficiência de contagem determinadas para cada célula.

Na primeira amostragem optou-se por deixar as fibras na água por barco. Deixando-as em locais de tipologia variada: atracadouros, raízes aéreas, régua de nível e placas de localização. Durante a colocação não houve contato com nenhum dos atores diariamente envolvidos com a Lagoa, sejam pescadores, barqueiros, moradores ou empresários e, na estrutura montada utilizou-se “chumbadas”, pesos de pescaria. Durante a retirada das fibras, duas das seis estruturas haviam desaparecido e das quatro restantes, duas tiveram parte da linha cortada e suas chumbadas haviam sumido.

Com isso, na segunda amostragem optou-se por realizar a colocação via terrestre. Parando em localidades que tinham algum tipo de atracadouro de uso privativo e conversando com seus responsáveis, deixando as fibras em local de fácil acesso por terra.

Tabela 19: Resultados de ^{223}Ra e ^{224}Ra para amostragem por exposição

Coleta:	Distância do canal (km)	^{224}Ra (mBq)		^{223}Ra (mBq)		Razão $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$	
		1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Ra 1	1,5	901±45	580±29	49±3	23±1	18,3±1,3	24,9±1,8
Ra 2	5,0	661±33	**n.a.	39±2	**n.a.	16,9±1,2	**n.a.
Ra 3	6,0	*n.a.	213±11	*n.a.	19±1	*n.a.	11,2±0,8
Ra 4	6,5	*n.a.	1290±65	*n.a.	46±2	*n.a.	28,0±2,0
Ra 5	7,0	2033±102	734±37	42±2	35±2	49,0±3,5	20,9±1,5
Ra 6	8,0	2050±0103	**n.a.	50±3	**n.a.	41,0±2,9	**n.a.

*n.a.: Não amostrado por não ter sido possível a retirada da fibra da Lagoa.

**n.a.: Não amostrado por não haver atracadouro disponível nas cercanias do ponto.

A atividade de ^{223}Ra além de bem baixa, tem pouca variação entre as amostras, demonstrando uma oscilação que está dentro do erro relativo a medida e torna esse parâmetro menos recomendado para uma interpretação do cenário. Sendo assim, trabalhou-se com a interpretação dos resultados do isótopo ^{224}Ra . Apesar das perdas na primeira amostragem, verifica-se que as maiores concentrações de ^{224}Ra são observadas na parte final da Lagoa, em particular, na região dos pontos Ra4 e Ra5, próximos ao afloramento observado. Para melhor expressão dos resultados, onde o interesse é muito mais qualitativo do que quantitativo, optou-se por fazer uma normatização de todos os valores de ^{224}Ra frente ao valor mais baixo encontrado, valor este ao qual atribui-se a unidade, conforme Tabela 20. Para favorecer a visualização confrontou-se essa normatização com o mapa da região conforme Figura 16.

Tabela 20: Resultados de ^{224}Ra para análise de exposição

Amostragem:	Distância do canal (Km)	^{224}Ra normalizado	
		1 ^a	2 ^a
Ra 1	1,5	1,4±0,1	2,7±0,3
Ra 2	5,0	1,0±0,1	-
Ra 3	6,0	-	1,0±0,2
Ra 4	6,5	-	6,0±0,6
Ra 5	7,0	3,1±0,4	3,4±0,3
Ra 6	8,0	3,1±0,4	-

Com base nos dados de atividade de ^{224}Ra é possível concluir que efetivamente há um afloramento de água subterrânea a partir do cordão arenoso. Também é possível concluir que esse afloramento não é uniforme, tem uma característica difusa, mais pontos de maior afloramento. Também foi possível observar que o ponto principal está próximo a Ra4, para onde as evidências visuais já nos apontavam. A quantificação dessa contribuição, no entanto, não foi possível, uma vez que não foi coletado um volume conhecido e forçado a passar pela fibra.

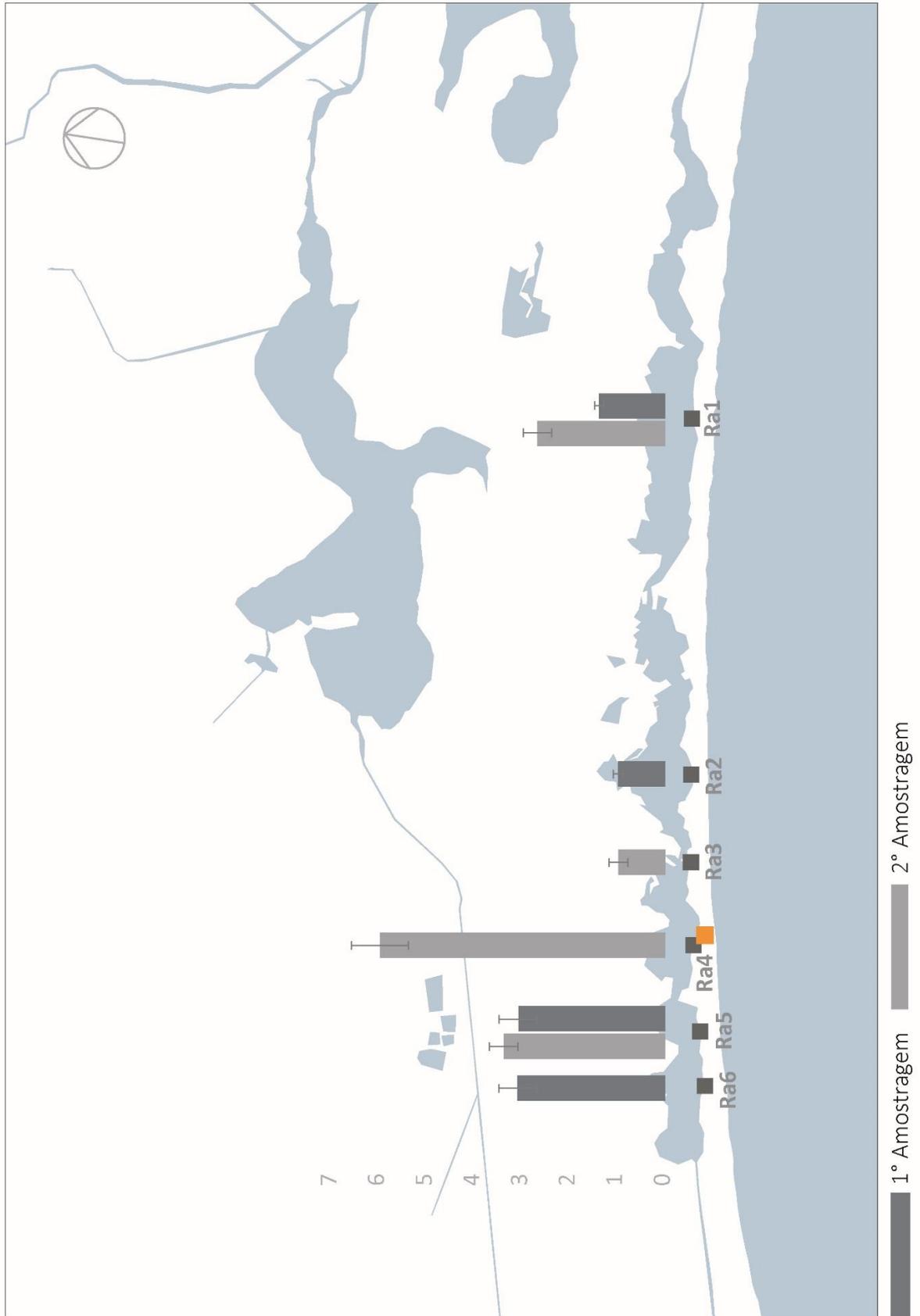


Figura 16: Resultados de ^{224}Ra por exposição distribuídos espacialmente (Google Maps)

4.8 Resultados de ^{223}Ra e ^{224}Ra por percolação e cálculo da contribuição da água subterrânea

A determinação da profundidade média na raia principal registrou um valor de aproximadamente 1,5m. O tratamento em ArcGis para cálculo da área da Lagoa, conforme Figura 17 obteve um resultado de cerca de 3,4km².

Com isto estimou-se um volume de 524 milhões de litros para a Lagoa no momento da amostragem de Ra. A partir dele e do excesso de atividade de ^{224}Ra obtém-se a contribuição da descarga de água subterrânea para a Lagoa, conforme Tabela 21.

A partir da mesma premissa pode-se também determinar qual seria a contribuição da descarga subterrânea em cada um dos pontos analisados. Os valores de Excesso ^{224}Ra são reapresentados ponto a ponto na Figura 18.

Tabela 21: Resultados de ^{224}Ra para amostragem por percolação.

Ponto	^{224}Ra (mBq/L)	Excesso ^{224}Ra (mBq/L)	Excesso médio (mBq/L)	Contribuição de aportes subterrâneos (%)
R1	17±1	0	29±3	11,19%
R2	18±1	0		
R3	22±1	6±1		
R4	32±2	15±2		
R5	58±3	41±3		
R6	43±2	26±2		
R7	51±3	34±3		
R8	41±2	25±2		
R9	61±3	44±3		
R10 Afloramento	258±13	-		
R13	56±3	40±3		

Na análise gráfica observa-se uma tendência de acréscimo da participação da água subterrânea no fundo da Lagoa, região de menor espessura do cordão arenoso e onde poderia se identificar, visualmente, a existência desse tipo de aporte.

No gráfico é possível observar o ponto R5 em 4 km de extensão da Lagoa, acredita-se que ali possa ser uma zona de elevada descarga subterrânea, talvez até com afloramento superficial. No entanto a área não é de fácil acesso, e não foi possível executar essa avaliação.

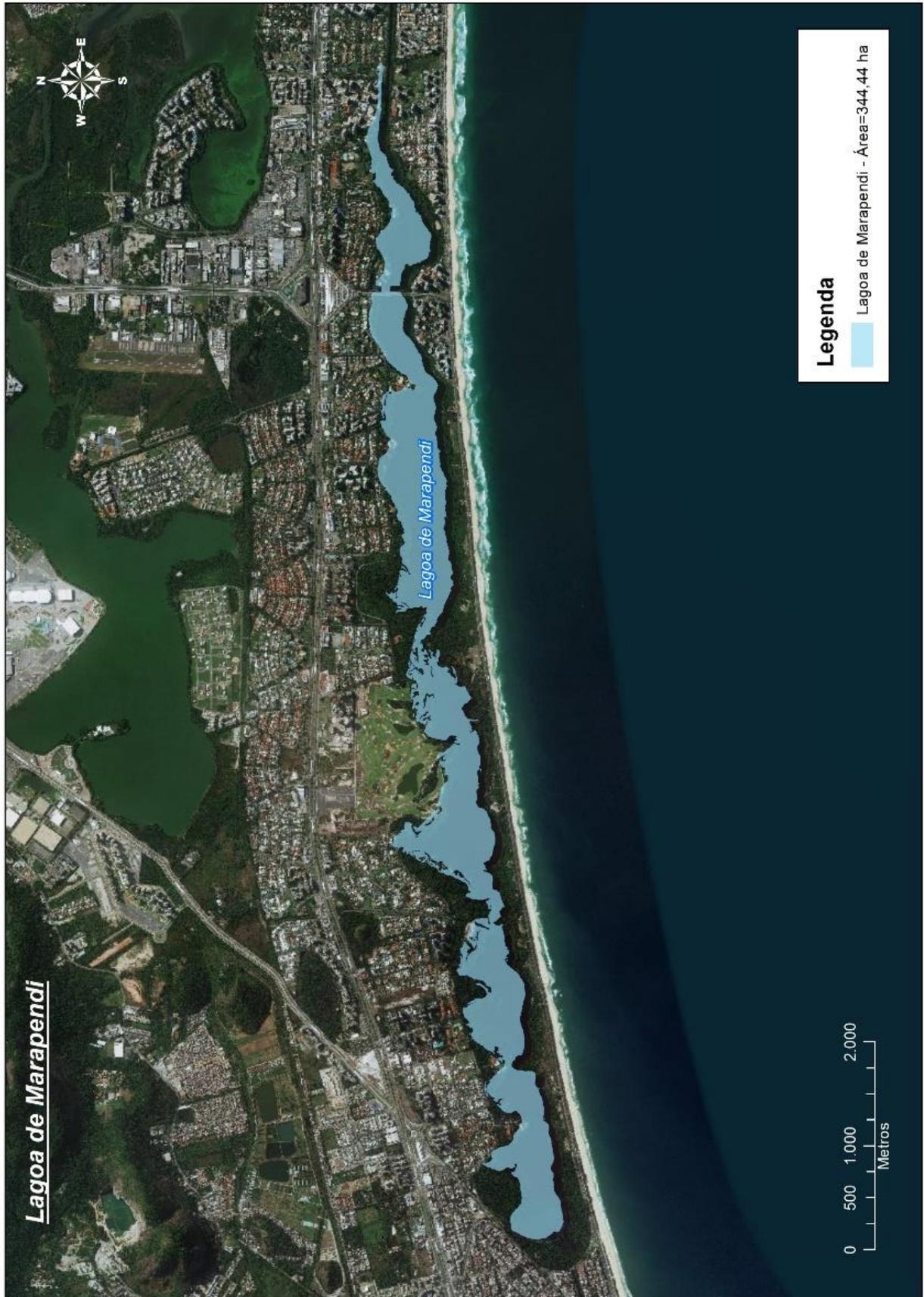


Figura 17: Mapa com o cálculo da área da Lagoa (Google Earth e ArcGis)



Figura 18: Correlação entre o excesso de ^{224}Ra e a distribuição geográfica.

4.8.1 Avaliação da influência da profundidade na atividade de ^{224}Ra

A comparação da atividade de ^{224}Ra com a profundidade (Tabela 22) objetivava comprovar que, apesar de os pontos terem sido amostrados em zonas de diferentes profundidades, a maior profundidade ainda é consideravelmente rasa para um estudo ambiental (3,5m) e não há uma condição de estratificação ao longo da coluna d'água. Essa ausência de relação entre atividade de ^{224}Ra e profundidade pode ser observada no Gráfico 27.

Tabela 22: atividade de ^{224}Ra frente a profundidade

Ponto	Profundidade (m)	^{224}Ra (mBq/L)
P1	0,5	17
P2	3,5	18
P3	1,5	22
P4	2,5	32
P5	1,0	58
P6	1,3	43
P7	1,2	51
P8	1,2	41
P9	1,4	61
P11	1,6	49
P12	1,5	45
P13	1,6	56
P14	1,5	52

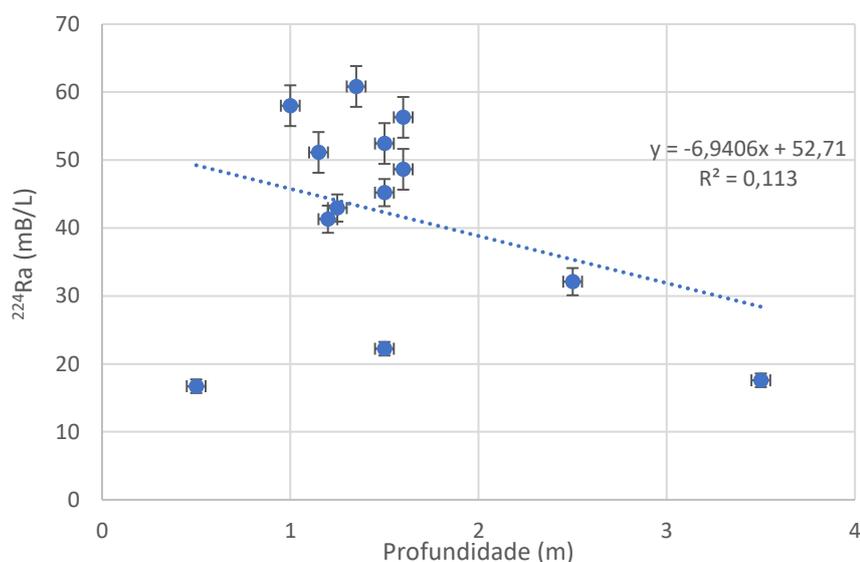


Gráfico 27: Correlação entre atividade de ^{224}Ra e profundidade

4.8.2 Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra por difusão dos sedimentos

Com a determinação de atividade dos isótopos de meia-vida curta de Ra na água coletada da Lagoa pode-se estimar que a contribuição da água advinda do lençol era de cerca de 11% do volume da Lagoa. Contudo este resultado poderia ser mascarado por difusão simples de Ra dos sedimentos do leito da Lagoa para água. Os resultados correspondentes à concentração de ^{226}Ra e ^{228}Ra , em amostras de sedimentos da Lagoa, podem ser vistos na Tabela 25. Após a determinação de atividade de Ra nos sedimentos utilizou-se como comparativo o trabalho de Rodellas (2012) onde são apresentadas as atividades para o sedimento e atividade relativa à taxa de difusão a partir de um sistema montado. Em nosso caso, foi feita interpolação direta entre a atividade do sedimento e a taxa de difusão obtidos por ele. Utilizou-se a maior atividade dentre as 5 amostras como referência para o cálculo pois ela conferiria a contribuição máxima do sedimento (Tabela 24).

Tabela 23: Atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nos sedimentos da Lagoa.

	^{226}Ra (Bq/kg)	^{228}Ra (Bq/kg)
Sed1	3,2±1,5	10,3±4,2
Sed2	4,24±1,8	<8,0
Sed3	14,2±3,8	<6,9
Sed4	3,9±1,3	<2,5
Sed5	4,1±1,7	<3,1

Tabela 24: Determinação da taxa de difusão nos sedimentos.

	Atividade sedimentos (Bq/kg)	Taxa máxima de difusão (Bq/m ² d)
(Rodellas,2012)	10	1,2
Marapendi	10,3±4,2	1,2±0,5

O cálculo interpolado do sistema de determinação da taxa de difusão dá-nos uma atividade com relação a área e dia. Para determinação dessa taxa em uma referência volumétrica divide-se o valor obtido pela altura média da lâmina d'água da Lagoa. Utilizou-se o valor de 1,5m, o mesmo trabalhado para determinação do volume total da Lagoa. Sendo assim, pode-se estimar que a contribuição máxima de atividade de Ra por difusão a partir dos sedimentos é de $0,8 \pm 0,4$ mBq/L.d. Ao compararmos esse valor com o menor valor obtido nas amostras de água da Lagoa, que foi no ponto P1 que utilizamos como linha de base, com valor igual a 17mBq/L, vemos que a atividade advinda da difusão através dos sedimentos é de apenas 4,7% do valor da linha de base, ou seja, não exerce grande influência sobre a Lagoa e pode ser desconsiderada.

5 Conclusões

Confirmação visual no início do trabalho pôde comprovar que a hipótese de trabalho estava correta, realmente havia aporte subterrâneo através do cordão arenoso. No entanto, frente aos objetivos do trabalho, ainda era necessário saber se este aporte ocorria em outros pontos e quantificá-lo frente ao volume total da Lagoa.

Com a utilização de diferentes traçadores foi possível observar o quanto cada um deles era, no nosso escopo de estudo, sensível para as determinações analíticas que objetivávamos e que informações poderiam ser extraídas de cada um.

Ao analisarmos a qualidade ambiental da Lagoa de Marapendi foi possível observar que o ponto frente ao afloramento conhecido possuía valores bastante elevados de oxigênio dissolvido. Considerando a temperatura e condutividade no local, a saturação de OD chegava a valores de 75%, muito superior ao resto da Lagoa, sendo o primeiro indicativo de que afloramentos subterrâneos na Lagoa possuíam volume suficiente para promover uma troca hídrica com a água do mar – com menor demanda de oxigênio, que melhorava a condição ambiental local. A melhor condição da água também era relatada por pescadores que apontavam a região do afloramento como excelente para pesca.

As determinações de B, Sr e dos íons majoritários demonstraram com eficiência a participação da água do mar advinda do Canal de Marapendi sobre a Lagoa e seu processo de diluição. Para boro e estrôncio demonstraram-se excelente para avaliar a influência da água marinha superficial, mesmo o boro tendo também como fonte reconhecida os efluentes de esgoto domésticos e a Lagoa ser um ambiente reconhecidamente poluído por este tipo de lançamento, não foram detectadas participações que aportavam à água do mar.

Nas determinações dos íons majoritários pode-se observar uma boa correlação com a salinidade ao longo do eixo leste-oeste, principalmente para os cátions. Demonstrando-os excelentes para observações da influência marinha superficial, mas não sendo uma análise tão boa para aportes secundários.

Ao avaliarmos as razões marinhas principais, com base na lei de proporções constantes, constatou-se grande proximidade com a razão da literatura para as relações Na^+/K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$. Ao correlacionarmos as razões com a salinidade vemos que houve pouca variação das razões Na^+/K^+ , e $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ com

a salinidade, indicando que não havia contribuições significantes além da marinha.

Ao compararmos os valores das determinações de íons majoritários das duas margens (sul e norte) observou-se pouca diferença, o que indica que esta abordagem possa ter maior eficiência em outros ambientes lagunares costeiros mas não responde tão bem quanto o esperado ao nosso objeto de estudo devido a uma sobreposição de especificidades como entrada de água em regime lento pelo Canal, pouca distância entre as duas margens, baixa altura de lâmina d'água, forte mobilização de massas d'água com o vento e acidentes no percurso de interiorização na Lagoa como ilhotas provocadas por assoreamento.

Contudo, pode-se observar para a análise de cátions (coleta 2) e da razão magnésio/cálcio (coleta 2) que há, sistematicamente, uma diferença entre as margens nos intersectos centrais (3 a 5), com predomínio de maiores valores para a margem sul (oceânica). Para as razões cloreto/brometo e cloreto/sulfato (ambas na coleta 2) e para a razão de magnésio/cálcio (coleta 1), considerando a diferença entre as margens, demonstrou-se uma inversão dos valores ao longo da Lagoa, com forte variação entre os valores, tendo a margem sul tendo valores mais altos, no intersecto 1, diminuição constante dessa variação nos intersectos seguintes e inversão dos valores, com maiores resultados para a margem norte, a partir do intersecto 4.

saída da Lagoa.

A utilização de isótopos estáveis foi eficiente para demonstrar a contribuição de dois endmembers ponto-a-ponto em toda a extensão da Lagoa, a água da chuva e a água marinha. Contudo, a água marinha não pôde ter sua origem diferenciada entre Canal ou aporte subterrâneo por isótopos estáveis uma vez que, devido ao baixo tempo de residência, ambas as contribuições apresentavam os mesmos valores. Logo, os isótopos estáveis também não se qualificavam como o melhor parâmetro para a investigação de um aporte sob o cordão arenoso, apesar de muito eficientes em demonstrar a porcentagem de água marinha em cada localidade.

Ao utilizarmos a atividade de ^{223}Ra e ^{224}Ra obtidas com Fibra-Mn por exposição foi possível observar um pico de atividade em frente ao afloramento conhecido e na zona ao final da Lagoa. Este método serviu para estipular zonas potenciais de aportes em uma atividade preliminar de estudo, mas tinha algumas limitações

como o não conhecimento do volume que teve real contato com a fibra-Mn e possíveis variações das condições ambientais ao longo do tempo de amostragem. Utilizando a amostragem de ^{223}Ra e ^{224}Ra por percolação na fibra-Mn ganhou-se com o fato de conhecer o volume que teve contato com a fibra em cada ponto e assim poder trazer uma medida de atividade por volume em um momento exato com condições ambientais aproximadamente iguais em cada ponto.

Neste método observaram-se três picos de atividade, um ao fundo da Lagoa, um em frente ao afloramento conhecido e outro no meio da Lagoa. O perfil do gráfico de atividade de ^{224}Ra frente a distância na Lagoa mostra que não há forte tendência de aumento à medida que se aproxima do fundo da Lagoa e que, de fato, há pontos de descarga subterrânea em zonas determinadas do cordão arenoso. A determinação de ^{224}Ra por percolação na água oriunda do afloramento obteve valor muito mais elevado que os pontos no interior da Lagoa.

Para calcular a contribuição do aporte de água subterrânea para a Lagoa utilizou-se o valor obtido para o afloramento, um valor de excesso de ^{224}Ra em cada ponto – que foi calculado frente ao ponto de menor valor – e o volume da Lagoa que foi determinado a partir de medição da altura d'água na Lagoa no momento da amostragem de Ra por percolação e a determinação de sua área por uso de ArcGis. O valor determinado para a contribuição geral do aporte subterrâneo sob o cordão arenoso litorâneo foi de 11%, no entanto não se encarou esse valor como absoluto uma vez que uma parte dele pode ser proveniente da difusão Ra pelos sedimentos.

A fim de excluir a possibilidade de grande parte do valor calculado para contribuição subterrânea ser, na verdade, de difusão pelos sedimentos de fundo da Lagoa utilizou-se duas abordagens. Na primeira plotou-se as atividades de ^{224}Ra frente a profundidade e observou-se não haver grande tendência. Na segunda fez-se a determinação de ^{228}Ra para os sedimentos da Lagoa, considerou-se esta atividade como a de ^{224}Ra . Aplicou-se uma correlação entre atividade de sedimentos e taxa de difusão descrita em Rodellas (2012) e achou-se o valor para contribuição oriunda da difusão que era de apenas 5% do valor de P1, ponto de atividade mais baixo, em função dos quais os demais pontos foram normalizados. Sendo assim conclui-se que a atividade por difusão é desprezível e a contribuição pelo lençol é de 11% do volume da Lagoa.

Espera-se com este trabalho fomentar a perspectiva da importância que a Reserva de Marapendi e toda a faixa reconhecida como Praia da Reserva tem para a Lagoa de Marapendi além do reconhecimento clássico de Faixa Marginal de Proteção – FMP.

O reconhecimento dessa importância deve ser demonstrado, pelo poder público ou entes privados em atos delegados por ele, levando-se em conta o aporte sob o lençol quando dos estudos de impactos ambientais de projetos de construções de médio e grande porte na área que possam necessitar de rebaixamento de lençol ou de projetos de canais artificiais mar-Lagoa.

6 Referências bibliográficas

ALMEIDA, M.S.S et al. **Estudo Técnico da Lagoa da Tijuca e Disposição dos seus Rejeitos**. Rio de Janeiro: SMAC/COPPETEC, 1998. 4 v.

ALVES, T.L. **Estudos da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. 2006. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências dos Materiais e Metalurgia, PUC Rio, Rio de Janeiro, 2006.

ANDRADE, Carlos Francisco Ferreira de. et al. **Fluxos de nutrientes associados às descargas de água subterrânea para a Lagoa Mangueira (Rio Grande do Sul, Brasil)**. Química Nova, v. 35, n. 1, p. 5-10, 2012.

ARAÚJO, D. S. D. **As comunidades vegetais das margens das lagoas da Baixada de Jacarepaguá**. Cadernos FEEMA, 3. 1978. 1-35.

ARAÚJO, D.S.D.; HENRIQUES, R.P.B. **Análise florística das restingas do estado do Rio de Janeiro**. In: LACERDA, L.D. 1984

ARAÚJO, D.S.D.; CERQUEIRA, R.; TURCQ, B. (Orgs.). **Restingas: origem, estrutura e processos**. Niterói-RJ: CEUF, 1984. p.159-193

ARAÚJO, D.S.D. **Restingas: síntese do conhecimento para a costa sul-sudeste brasileira**. In Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul-Sudeste Brasileira (S. Watanabe, coord.). ACIESP, Cananéia, v.1,1987. p.333-347.

ARAÚJO, D.S.D.; LACERDA, L.D. **A natureza das restingas**. Ciência Hoje, v.6, p.42-48, 1987

ARAÚJO, D. S. D. **Preservation of "Restinga" ecosystems**. In: FIGUEIREDO, M. R. C.; CHAO, N. L.; KIRBY-SMITH, W. Proceedings of the International Symposium on Utilization of Coastal Ecosystems: Planning, Pollution and Productivity. Durham: Duke University Marine Laboratory, 1989. p. 89-98.

ARAÚJO, D. S. D.; MACIEL, N. C. **Restingas fluminenses: biodiversidade e preservação**. Boletim FBCN 25, 1998. 27-51.

ARAÚJO, D.S.D. **Análise florística e fitogeográfica das restingas do Estado do Rio de Janeiro**. 2000. 169p. Tese (Doutorado) - Departamento de Ecologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

AZEVEDO NETO, J.M. **Novos conceitos sobre eutrofização**. Revista Dae, São Paulo, v. 151, n. 48, p.22-28, jun. 1988.

BEJANNIN, S. et al. **Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline.** Journal Of Hydrology: Regional Studies, v. 13, p.72-90, out. 2017

BJERRUM, N. **Bjerrum's Inorganic Chemistry**, 3rd Danish ed., Heinemann, London. 1936.

BROWN, D.; WORDEN, J.; NOONE, D.. **Comparison of atmospheric hydrology over convective continental regions using water vapor isotope measurements from space.** Journal Of Geophysical Research, [s.l.], v. 113, n. 15, 15 ago. 2008. American Geophysical Union (AGU).

CARRITT, D.E.; CARPENTER, J. H. **The composition of sea water and the salinity chlorinity-density problems**, 1959. p. 67-68. In Physical and chemical properties of sea water, Natl. Acad. Sci. Publ, 600.

CASTIGLIA, M. C.; BARBOSA, M. C. **Análise Geotécnica e Hidrodinâmica da Alternativa de Disposição Subaquática dos Rejeitos de Dragagem do Complexo Lagunar de Jacarepaguá - Rio de Janeiro.** In: XIV COBRAMSEG., 2008, Búzios.

CEDAE. **Estações de Tratamento de Alegria e Barra: A Estação Barra da Tijuca.** Disponível em: <<https://www.cedae.com.br/ETE>>. Acesso em: 21 jun. 2019.

CONAMA. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CORBETT, D. R. et al. **A multiple approach to the determination of radon fluxes from sediments.** Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, [s.l.], v. 236, n. 1-2, p.247-253, out. 1998. Springer Science and Business Media LLC.

COX, R. A.; CULKIN, F.; RILEY, J. P. **The electrical conductivity/chlorinity relationship in natural seawater.** Deep-Sea Res., 14.1967. pp. 203-220.

CYPRIANO, E. F., **Distribuição Espacial de Mercúrio nos Sedimentos do Complexo Lagunar da Baixada de Jacarepaguá (RJ).** Monografia de Bacharelado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Geociências. Rio de Janeiro/RJ, 2009.

DIAS, T. H. **DISTRIBUIÇÃO DE ISÓTOPOS NATURAIS DE Ra NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.** 2014. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Sistemas Costeiros e Oceânicos, Ufpr, Pontal do Paraná, 2014.

DITTMAR W., **Report on researches into the composition of ocean water**, collected by HMS Challenger, Challenger Rep., Ph ys. Chem., 1, 1984. 1-251.

DUFFUS, J. H. "**Heavy metals**" a meaningless term? (IUPAC **Technical Report**). Pure And Applied Chemistry, [s.l.], v. 74, n. 5, p.793-807, 1 jan. 2002. Walter de Gruyter GmbH

FEEMA. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Cadernos Feema. **Quadro da situação Ambiental da Baixada de Jacarepaguá**. Rio de Janeiro, 1984. 107p.

FEEMA. **Reservatórios e lagos do estado do Rio de Janeiro II**. Diagnósticos Ambientais, 12. Sistema Lagunar de Jacarepaguá. Rio de Janeiro, 1998. 45 p.

FORCH. C.; KNUDSEN, M.; SORENSEN, S.P. **Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen**. København, Bianco Lunos Bogtr.1902. 151p.

FONDRIEST ENVIRONMENTAL (Estados Unidos). Dissolved Oxygen: Calculating DO from % Air Saturation. Disponível em: <<http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/dissolved-oxygen/>>. Acesso em: 21 jun. 2019.

GOMES, F.M.C. **ESTUDO DA DISPERSÃO DE RADIONUCLÍDEOS NA BAÍA DA ILHA GRANDE – RJ**. 2010. 155 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Nuclear, Coppe, Ufrj, Rio de Janeiro, 2010.

GONÇALVES JUNIOR, A.C.; PESSOA, A.C.S. **Fitodisponibilidade de Cádmi, Chumbo e Crômio, em soja cultivada em argilossolo vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais**. Scientia Agrária, Curitiba, v.3, n.1-2, p.19-23, jan./dez. 2002.

GOOGLE. **Earth**. Disponível em < <https://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>> Acesso em: 21 jun. 2019

GOOGLE. **Maps**. Disponível em < <https://www.google.com.br/maps/>> Acesso em: 21 jun. 2019

GOOGLE. **My Maps**. Disponível em < <https://www.google.com/intl/pt-BR/maps/about/mymaps/>> Acesso em: 21 jun. 2019

GRANT, R. e GRANT, C. (Eds.). **Grant and Hackh's Chemical Dictionary**, McGraw-Hill, New York.1987.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **REFERENCE SHEET FOR INTERNATIONAL MEASUREMENT STANDARDS**. 1 ed. Viena. 2017. 8 p.

IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico - PNSB**. 2008. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/multidominio/meio-ambiente/9073-pesquisa-nacional-de-saneamento-basico.html?=&t=destaques>>. Acesso em: 21 jun. 2019.

INMET. **Rede de Estações**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/porta1/>>. Acesso em: 21 jun. 2019

IUPAC. **“HEAVY METALS” - A MEANINGLESS TERM?** 74. ed. Edinburgo. 2002. 15 p. (IUPAC Technical Report).

JOINT PAINEL ON OCEANOGRAPHIC TABLES AND STANDARDS, **International oceanographic tables**. UNESCO Publications Center, New York, 1966. 118p.

KNUDSEN, M., **Hydrographische Tabellen**. Hamburg; Williams & Norgate, London; 1901, 63pp.

KRISHNASWAMI, S., et al., **Silicon, radium, thorium and lead in sea-water. In situ extraction by synthetic fiber**, Earth Planet. Sci. Lett. 16 (1972) 84.

LAMEGO, A. R. O homem e a restinga. In: RIO DE JANEIRO. IBGE. (Org.). **Setores da Evolução Fluminense**. Rio de Janeiro: Serviço Gráfico do Ibge, 1946.

LANGMUIR, D. **Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits**. Geochim. Cosmochim., Acta, v.42, p.547-69, 1978.

LEE, Kitack et al. **Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans**. Geophysical Research Letters, [s.l.], v. 33, n. 19, p.1-1, 5 out. 2006. American Geophysical Union (AGU).

LIBES, S.. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 2. ed. Burlington: Academic Press, 2009.

MARCET, A. **On the Specific Gravity, and Temperature of Sea Waters, in Different Parts of the Ocean, and in Particular Seas; With Some Account of Their Saline Contents**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 109, 1819.161–208.

Marinha do Brasil. **Dados de Maré**. Disponível em: <<https://www.marinha.mil.br/chm/dados-do-segnav/dados-de-mare-mapa>>. Acesso em: 21 jun. 2019

MARTENS, C. S.; KIPPHUT, G. W.; KLUMP, J. V.. **Sediment-Water Chemical Exchange in the Coastal Zone Traced by in situ Radon-222 Flux Measurements**. Science, [s.l.], v. 208, n. 4441, p.285-288, 18 abr. 1980. American Association for the Advancement of Science (AAAS)

MARTINELLI, L.A.; OMETTO, J.P.H.B.; FERRAZ, E.S.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B. & MOREIRA, M.Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo, Oficina de Textos, 2009. 144p.

MASTERPLAN Consultoria de Projetos e Meio Ambiente (Org.). **Estudo de Impacto Ambiental (EIA) das obras de prolongamento do enrocamento (molhe) existente no Canal da Joatinga e as melhorias de circulação hídrica do Complexo Lagunar de Jacarepaguá**. Rio de Janeiro, 2015

MILLERO, F. J. et al. **Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature**. Marine Chemistry, [s.l.], v. 100, n. 1-2, p.80-94, jun. 2006. Elsevier BV

MONTEIRO, M.F. **Lixo Tóxico Vira Matéria Prima**. Repórter Brasil, São Paulo, 17 de outubro de 2005. Disponível em: < <https://reporterbrasil.org.br/2005/10/lixo-toxico-vira-materia-prima/>> Acesso em 15 de maio de 2019.

MOORE, W.S., REID, D.F., **Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers**, J. Geophys. Res. 78.1973. pp. 8880-8886.

MOORE, W.S., **Sampling radium-228 in the deep ocean**, Deep-Sea Res. 23 . 1976. pp. 647-651.

MOORE, W.S., **Preparing manganese oxide coated acrylic fibers and articles**. United States Commissioner Of Patents. Washington nº 4,098,583. 1978.

MORE: Mecanismo online para referências, versão 2.0. Florianópolis: UFSC Rexlab, 2013. Disponível em: < <http://www.more.ufsc.br/> >. Acesso em: 21 jun 2019

NIEBOER, E. RICHARDSON, D. **The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions**. Environmental Pollution Series B, Chemical And Physical, Ontario, v. 1, n. 1, p.3-26, jan. 1980.

NOSTRAND, V. **International Encyclopaedia of Chemical Science**.,New Jersey.1964.

OLIVEIRA, I.P. et al. **Concentrações residuais de cobre, ferro, manganês e zinco em Latossolo Roxo Eutrófico sob diferentes tipos**

de manejo. Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia, v.31, n.2, p.97-103, jul./dez. 2001.

PARKER S.P.(Ed.). McGraw-Hill. **Dictionary of Scientific and Technical Terms**, 4th ed., McGrawHill, New York.1989.

PH MAR CONSULTORIA AMBIENTAL. **RELATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA QUALIDADE DA ÁGUA: COMPLEXO LAGUNAR DE JACAREPAGUÁ RIO DE JANEIRO – RJ.** Rio de Janeiro. 2015.

PILSON, Michael E. Q.. **An Introduction to the Chemistry of the Sea.** Cambridge: Cambridge University Press, 2012

PIMENTA, L. C.; MARQUES, J. S. **Conseqüências de uma ocupação intensa para o ambiente lagunar de Jacarepaguá: O caso das lagoas de Jacarepaguá, Camorim e Tijuca.** In: Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada, p.10, 2003, Rio de Janeiro. Anais eletrônicos... Rio de Janeiro, 2003. 9 p. Disponível em: <<http://geografia.igeo.uerj.br/xsbgfa/cdrom/eixo3/3.4/318/318.htm>>. Acesso em: 14 Jun 2019.

QGIS Development Team. **QGIS Geographic Information System.** Open Source Geospatial Foundation Project. 2019.

REBELO, L.P. **DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO COMPLEXO LAGUNAR DE JACAREPAGUÁ DE 2001 A 2015.** 2016. 129 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica, Ufrj, Rio de Janeiro, 2016.

RODELLAS, V. et al. **Quantifying groundwater discharge from different sources into a Mediterranean wetland by using ²²²Rn and Ra isotopes.** Journal Of Hydrology, [s.l.], v. 466-467, p.11-22, out. 2012. Elsevier BV.

ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; MOSCHINI-CARLOS, V.. **Meio Ambiente e Sustentabilidade.** São Paulo: Bookman, 2012. 412 p.

SANTOS, I. R. et al. **Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil.** Journal Of Hydrology, v. 353, n. 3-4, p.275-293, maio 2008.

SANTOS, I. R., et al. **Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary,** Geochim. Cosmochim. Acta. 73 (2009) 1325-1339.

SCHMIDT, Axel et al. **Groundwater sources in a permeable coastal barrier: Evidence from stable isotopes.** Journal of Hydrology, v. 406, n. 1-2, p.66-72, ago. 2011.

SCHOLTEN, Jan C. et al. **Preparation of Mn-fiber standards for the efficiency calibration of the delayed coincidence counting system (RaDeCC)**. Marine Chemistry, [s.l.], v. 121, n. 1-4, p.206-214, ago. 2010. Elsevier BV.

SEGADAS, V. F. et al. **Notas sobre a dinâmica da vegetação de restinga e roteiro de excursão à restinga do Recreio dos Bandeirantes**. In: XXVII CONGR. NAC. BOTÂNICA, Rio de Janeiro.1967.

SMAC - Secretaria Municipal de Meio Ambiente. **Informações especiais - Programa de Monitoramento dos Ecossistemas Costeiros Urbanos do Município do Rio de Janeiro**. 1998

SMAC - Secretaria Municipal de Meio Ambiente. **Manguezais do Rio de Janeiro**. 2000. 94 p.

SMAC - Secretaria Municipal de Meio Ambiente. **Mapeamento e caracterização do uso das terras e cobertura vegetal no município do Rio de Janeiro entre os anos de 1984 e 1999**. Rio de Janeiro, PCRJ/Secretaria Municipal de Meio Ambiente, 2000. 75 p.

SONDOTÉCNICA. **Estudo de Impacto Ambiental para o Projeto de Recuperação Ambiental da Macrobacia de Jacarepaguá**. Volume Dois, Diagnóstico do Meio Físico, Rio de Janeiro/RJ, 1998.

SOUZA, T. A. **Isótopos de Ra como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Puc Rio, Rio de Janeiro, 2008.

TAVARES, A. D., **Determinação de Cádmio e Chumbo em Alimentos e Bebidas Industrializados por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica**, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pósgraduação em Química, João Pessoa/PB, 2010.

TUNDISI, J.G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. Rima, IIE, São Carlos.2003 247p.

TUNDISI, J.G.; TUNDISI, T.M.. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 632 p.

UNESCO, 1981: **The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980**. UNESCO technical papers in marine science 36, 25pp.

UNESCO, 1983: **Algorithms for computation of fundamental properties of seawater**. UNESCO technical papers in marine science 44, 53pp.

VON SPERLING, M. Coleção Princípios do Tratamento Biológico de Água: **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgoto**. Belo Horizonte: Ufmg, 2014. 470 p. (1).

WANG, X.; DU, J.. **Submarine groundwater discharge into typical tropical lagoons: A case study in eastern Hainan Island, China**. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, [s.l.], v. 17, n. 11, p.4366-4382, nov. 2016

WASKA, H. et al. **An efficient and simple method for measuring ^{226}Ra using the scintillation cell in a delayed coincidence counting system (RaDeCC)**. *Journal Of Environmental Radioactivity*, Seoul, v. 1, n. 99, p.1859-1862, jan. 2008

VAN BEEK, P.; SOUHAUT, M.; REYSS, J.-I.. **Measuring the radium quartet (^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra) in seawater samples using gamma spectrometry**. *Journal Of Environmental Radioactivity*, [s.l.], v. 101, n. 7, p.521-529, jul. 2010. Elsevier BV.

XAVIER, C. F. **Avaliação da influência do uso e ocupação do solo e características geomorfológicas sobre a qualidade das águas de dois reservatórios da região metropolitana de Curitiba - Paraná**. 2005. 167p. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba., 2005.