Jéssica Rocha da Silva

Aplicação de modelos de balanço de massa, fundamentados na aquivalência, na avaliação da distribuição de metais em lagoas costeiras do município do Rio de Janeiro

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza
Coorientadora: Drª. Rachel Ann Hauser-Davis

Rio de Janeiro

Maio de 2023

Jéssica Rocha da Silva

Aplicação de modelos de balanço de massa, fundamentados na aquivalência, na avaliação da distribuição de metais em lagoas costeiras do município do Rio de Janeiro

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza
Orientador e Presidente
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Drª. Rachel Ann Hauser-Davis
Coorientadora
Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental – Fiocruz

Prof.ª Ana Paula de Castro Rodrigues
Instituto de Biologia – UFRJ

Prof. Wilson Thadeu Valle Machado
Instituto de Química – UFF

Prof. Francisco José Moura
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Drª. Nathalli Meorlluw Mello
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de Maio de 2023

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

Jéssica Rocha da Silva

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2013. Obteve o título de mestre em Engenharia Química na linha de processos químicos, petróleo e meio ambiente pelo programa de pós-graduação em Engenharia Química no Instituto de Química - UERJ em 2016.

Ficha Catalográfica

Silva, Jéssica Rocha da

Aplicação de modelos de balanço de massa, fundamentados na aquivalência, na avaliação da distribuição de metais em lagoas costeiras do município do Rio de Janeiro / Jéssica Rocha da Silva ; orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza ; coorientadora: Rachel Ann Hauser-Davis. – 2023.

143 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2023.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Modelo de balanço de massa. 3. Aquivalência. 4. Metal. 5. Lagoa Rodrigo de Freitas. 6. Complexo Lagunar de Jacarepaguá. I. Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de. II. Hauser-Davis, Rachel Ann. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, pois sem ele nada disso seria possível.

Aos meus pais, Mario José e Isabel Cristina, por todo amor incondicional que sempre tiveram por mim e por meu irmão, por todo incentivo e suporte, que sempre me encorajaram a estudar e me qualificar, por todo conforto em todos os momentos de insegurança e por serem meu porto seguro.

Ao meu irmão, Jefferson, que sempre esteve presente e disponível para me ajudar no que fosse necessário.

Ao Everton, meu companheiro, por todo amor, apoio, paciência e por estar presente em toda a jornada (desde a graduação até o encerramento desse ciclo), entendendo as cobranças, as ansiedades e todos os altos e baixos.

Aos meus amigos, em especial Fernanda e Katarina, familiares, e todos aqueles aqui não nominalmente citados por todo carinho, incentivo e por entenderem as ausências.

Ao Rodrigo, meu orientador, por todos os ensinamentos, trocas e confiança no trabalho que foi desenvolvido e por todo suporte ao longo da trajetória. À Rachel, minha coorientadora, pela disponibilidade e suporte no desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos do grupo de pesquisa Nathalli, Artur, Bruno, Guilherme e Naara por toda ajuda e por tornarem todos os encontros alegres e descontraídos.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro através do Departamento de Engenharia Química e de Materiais pela possibilidade de me especializar em uma instituição de excelência.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) e Vice-Reitoria para Assuntos Acadêmicos (VRAc/PUC-Rio) pelo suporte financeiro para o desenvolvimento dessa pesquisa.

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

Resumo

Silva, Jéssica Rocha da; de Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães; Hauser-Davis, Rachel Ann. **Aplicação de modelos de balanço de massa, fundamentados na aquivalência, na avaliação da distribuição de metais em lagoas costeiras do município do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2023. 143 p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Os modelos de balanço de massa servem como ferramenta para compreender e/ou quantificar o comportamento e destino de compostos químicos no meio ambiente, através dos diferentes compartimentos ambientais. Estes têm como finalidade principal a obtenção de um panorama geral e observação das conexões entre diversos fatores que impactam na concentração, no transporte e na transformação de compostos químicos. A Lagoa Rodrigo de Freitas e o Complexo Lagunar de Jacarepaguá, no Rio de Janeiro, são regiões costeiras que funcionam como bacias de acumulação sofrendo constantemente com problemas relacionados à poluição, por estarem situadas em regiões de alta urbanização, densidade demográfica e fluxo de veículos. Trabalhos de monitoramento realizados nas regiões apontam que as lagoas apresentam concentrações elevadas de metais, que quando liberados no meio ambiente tendem a se distribuir e acumular em diferentes compartimentos, bióticos e abióticos. Estes contaminantes apresentam persistência ambiental, estão frequentemente biodisponíveis no compartimento aquático e muitas vezes levam a efeitos tóxicos, tanto para a biota exposta quanto para os humanos. Todavia algumas regiões são de difícil monitoramento devido a questões logísticas e financeiras, e o uso desse tipo de modelagem vêm sendo empregada como uma ferramenta interessante. Neste contexto, o presente trabalho descreve os resultados da modelagem ambiental, tendo a aquivalência como critério de equilíbrio, na análise do destino e transporte de diferentes metais nas duas regiões supracitadas, através da estimativa e discussão das taxas de fluxos, regiões de acúmulo, variações locais e graus de complexidade dos modelos. Os resultados indicam que, em ambos os casos, houve um bom ajuste dos modelos para a realidade local. Na Lagoa Rodrigo de Freitas a maior remoção de metais ocorreu através do ar (89,88 %). Água e sedimento (49,11 %) foram as regiões que mais trocaram metais, sendo também a poeira urbana uma importante fonte de troca.

Sedimento, poeira urbana e emissões diretas no meio aquático contribuíram mais significativamente para o transporte de metais para a água (> 75 %). Na Lagoa de Jacarepaguá a maior remoção de metais ocorreu através do ar (49,36 %) e soterramento (28,42 %). A advecção do ar (49,39 %) e da água (44,68 %) foram as maiores vias de remoção de metais na Lagoa da Tijuca, enquanto na Lagoa de Marapendi a remoção se deu quase exclusivamente através da advecção no ar. A advecção da água e o sedimento foram as principais fontes de metais para as águas das Lagoas de Jacarepaguá e Tijuca, enquanto o ar foi o responsável por grande parte desse aporte na Lagoa de Marapendi, sendo justificado pela configuração espacial das lagoas e as premissas adotadas no modelo. As regiões com maior tendência de acúmulo de metais foram o sedimento, o solo e a poeira urbana. O maior grau de complexidade do modelo em comparação a um modelo mais simplificado e a maior quantidade/confiabilidade dos dados ambientais aumentaram a precisão das predições do modelo. Estes resultados certificam o uso desse tipo de modelagem como ferramenta auxiliar no controle, classificação e avaliação de risco e tomada de decisões pelos órgãos competentes.

Palavras - chave

Modelo de balanço de massa; aquivalência; metal; Lagoa Rodrigo de Freitas; Complexo Lagunar de Jacarepaguá.

Abstract

Silva, Jéssica Rocha da; de Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães (Advisor); Hauser-Davis, Rachel Ann (Co-Advisor). **Application of mass balance models, based on aquivalence, in the assessment of the metals distribution in coastal lagoons in the municipality of Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2023. 143p. Doctoral thesis – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Mass balance models serve as a tool to understand and/or quantify the behavior and fate of chemical compounds in the environment, across different environmental compartments. These have as main purpose to obtain an overview and observation of the connections between different factors that impact the concentration, transport, and transformation of chemical compounds. The Rodrigo de Freitas lagoon and the Jacarepaguá lagoonal complex, in Rio de Janeiro, are coastal regions that function as accumulation basins, constantly suffering from problems related to pollution, as they are located in regions of high urbanization, demographic density and vehicles flow. Monitoring work carried out in the regions indicates that the lagoons have high concentrations of metals, which when released into the environment tend to be distributed and accumulated in different compartments, biotic and abiotic. These contaminants have environmental persistence, are often bioavailable in the aquatic compartment, and often lead to toxic effects, both for exposed biota and for humans. However, some regions are difficult to monitor due to logistical and financial issues, and the use of this type of modeling has been used as an interesting tool. In this context, the present work describes the results of the environmental modeling, having aquivalence as a balance criterion, in the analysis of the destination and transport of different metals in the two aforementioned regions, through the estimation and discussion of the flow rates, accumulation regions, local variations and degrees of complexity of the models. The results indicate that, in both cases, there was a good adjustment of the models to the local reality. In Rodrigo de Freitas lagoon, the highest removal of metals occurred through air (89.88 %). Water and sediment (49.11%) were the regions that most exchanged metals, with road dust also being and important source of exchange. Sediment, road dust, and direct emissions into aquatic environment contributed most significantly to the transport of metals into water (> 75 %). In the

Jacarepaguá lagoon, the highest metal removal occurred through air (49.36%) and burial (28.42%). Air (49.39 %) and water (44.68 %) advection were the major means of metal removal in the Tijuca lagoon, while in the Marapendi lagoon removal occurred almost exclusively through air advection. The advection in water and sediment were the main sources of metals for the waters of the Jacarepaguá and Tijuca lagoons, while the air was responsible for a large part of this contribution in the Marapendi lagoon, being justified by the spatial configuration of the lagoons and the assumptions adopted in the model. The regions with the greatest tendency for metal accumulation were sediment, soil and road dust. The greater degree of complexity of the model compared to a more simplified model and the greater quantity/reliability of the environmental data increased the accuracy of the model's predictions. These results certify the use of this type of modeling as an auxiliary tool in the control, classification and risk assessment, and decision-making by the competent agencies.

Keywords

Mass balance model; aquivalence; metal; Rodrigo de Freitas Lagoon; Jacarepaguá Lagoonal Complex.

Sumário

1. Introdução 15
1.1. Contexto 15
1.2. Justificativa e relevância 16
1.3. Originalidade 17

2. Objetivos 19
2.1. Gerais 19
2.2. Específicos 19

3. Revisão Bibliográfica 21
3.1. Modelos 21
3.1.1. Aspectos gerais e uso dos modelos 21
3.1.2. Modelos baseados em fugacidade 27
3.1.3. Fundamentação teórica do modelo de fugacidade 33
3.1.3.1. Coeficiente de partição 33
3.1.3.2. Capacidade de fugacidade na fase gasosa 34
3.1.3.3. Capacidade de fugacidade na fase líquida 35
3.1.3.4. Capacidade de fugacidade na fase sólida 39
3.1.3.5. Outras capacidades de fugacidade 39
3.1.4. Modelo baseado em aquivalência 40
3.1.5. Fundamentação teórica do modelo de aquivalência 45
3.1.6. Equação geral de balanço de massa em estado estacionário 46
3.2. Metais 48
3.3. Área de Estudo 54
3.3.1. Lagoas Costeiras 54
3.3.2. Lagoa Rodrigo de Freitas 55
3.3.3. Complexo Lagunar de Jacarepaguá 58
3.4. Legislação Ambiental Brasileira 62

4. Metodologia 66
4.1. Delimitação das áreas de estudo 66
4.1.1. Lagoa Rodrigo de Freitas 66
4.1.2. Complexo Lagunar de Jacarepaguá 67

4.2. Os modelos 69
4.2.1. Modificações dos modelos 69
4.2.2. Construção dos modelos 70
4.2.3. Estratégia de resolução dos modelos 73
4.2.4. Parametrização dos modelos 74
4.3. Validação do modelo 76
4.4. Análise de sensibilidade 78

5. Resultados e Discussões 80
5.1. Estudo de Caso 1 80
5.1.1. Simulação e validação do modelo MMBAC 80
5.1.2. Destino e Transporte dos metais na Lagoa Rodrigo de Freitas 82
5.1.3. Análise de sensibilidade do modelo MMBAC 86
5.1.4. Análise de diferentes cenários no destino e transporte dos metais na Lagoa Rodrigo de Freitas 89
5.2. Estudo de Caso 2 91
5.2.1. Simulação e validação do modelo QWASI modificado 91
5.2.2. Destino e Transporte dos metais no Complexo lagunar de Jacarepaguá 96
5.2.3. Análise de sensibilidade do modelo QWASI modificado 102
5.2.4. Análise de diferentes cenários no destino e transporte dos metais no Complexo Lagunar de Jacarepaguá 107

6. Conclusões 110
6.1.1. Conclusões do Estudo de Caso 1 110
6.1.2. Conclusões do Estudo de Caso 2 111

7. Considerações finais 113

8. Sugestões para trabalhos futuros 114

9. Referências 115

10. Anexos 127
ANEXO 1 - Dados ambientais e de entrada dos modelos 127
ANEXO 2 - Memória de cálculo 141

Lista de Figuras

Figura 1 - Fatores e conceitos abordados nos modelos de balanço de massa 22

Figura 2 - Mapa de localização e de massas d'água da região da Lagoa Rodrigo de Freitas 55

Figura 3 - Mapa de densidade demográfica da região da Lagoa Rodrigo de Freitas 57

Figura 4 - Mapa de localização do Complexo Lagunar de Jacarepaguá 58

Figura 5 - Rios constituintes da bacia de drenagem do Complexo Lagunar de Jacarepaguá 60

Figura 6 - Mapa de densidade demográfica da região do Complexo Lagunar de Jacarepaguá 61

Figura 7 - Delimitação das áreas dos compartimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas 67

Figura 8 - Delimitação das áreas das lagoas constituintes do Complexo Lagunar de Jacarepaguá 68

Figura 9 - Esquema resumido dos processos de destino e transporte de metais (a) **Estudo de Caso 1** e (b) **Estudo de Caso 2** 71

Figura 10 - Comparativo entre as concentrações de metais ($mol.m^{-3}$) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas 81

Figura 11 - (a) Fluxos de remoção (%) de metais do volume de controle e (b) taxa de transporte de metais ($mol.h^{-1}$) trocadas entre os diferentes compartimentos ambientais 83

Figura 12 - Distribuição de acúmulo de massa (%) dos metais nos diferentes compartimentos 85

Figura 13 - Média das contribuições (%) de transporte de metal para a água 86

Figura 14 - Parâmetros de maior influência na análise de sensibilidade do modelo MMBAC 87

Figura 15 - Comparativo entre as concentrações de metais (mol.m^{-3}) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas para a Lagoa de Jacarepaguá 93

Figura 16 - Comparativo entre as concentrações de metais (mol.m^{-3}) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas para a Lagoa da Tijuca 94

Figura 17 - Comparativo entre as concentrações de metais (mol.m^{-3}) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas para a Lagoa de Marapendi 94

Figura 18 - Fluxos de remoção (%) de metais do volume de controle na (a) Lagoa de Jacarepaguá, (b) Lagoa de Marapendi, (c) Lagoa da Tijuca e (d) Complexo Lagunar de Jacarepaguá 97

Figura 19 - Taxas de transporte de metais (mol.h^{-1}) trocadas entre os diferentes compartimentos ambientais na (a) Lagoa de Jacarepaguá, (b) Lagoa de Marapendi, (c) Lagoa da Tijuca e (d) Complexo Lagunar de Jacarepaguá 98

Figura 20 - Média das contribuições (%) de transporte de metal para a água nas Lagoas de (a) Jacarepaguá, (b) Marapendi, (c) Tijuca e (d) Complexo Lagunar de Jacarepaguá 101

Figura 21 - Parâmetros mais influentes na análise de sensibilidade do modelo QWASI para a Lagoa de Jacarepaguá 103

Figura 22 - Parâmetros mais influentes na análise de sensibilidade do modelo QWASI para a Lagoa da Tijuca 104

Figura 23 - Parâmetros mais influentes na análise de sensibilidade do modelo QWASI para a Lagoa de Marapendi 105

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resumo adaptado dos modelos descritos no trabalho de revisão de Su e colaboradores (2019) 23

Tabela 2 - Relações empregadas para estimar as capacidades de fugacidade (Z_i, $mol.Pa^{-1}.m^{-3}$) em cada subcompartimento ambiental 40

Tabela 3 - Fontes de inserção no meio ambiente, principais órgãos humanos afetados e efeitos adversos dos metais sobre a saúde humana 51

Tabela 4 - Concentração máxima permitida para metais, pelas leis vigentes, nos diferentes compartimentos ambientais 65

Tabela 5 - Referências das concentrações de metais nas correntes advectivas de entrada 75

Tabela 6 - Valores médios de concentração de metais na água, biota, sedimento e poeira urbana para a Lagoa Rodrigo de Freitas 76

Tabela 7 - Valores médios de concentração de metais no ar, água, biota e sedimento para a Lagoa de Jacarepaguá 77

Tabela 8 - Valores médios de concentração de metais no ar e sedimento para a Lagoa de Marapendi 78

Tabela 9 - Valores médios de concentração de metais no ar, água e sedimento para a Lagoa da Tijuca 78

Tabela 10 - Comparativo entre os resultados do modelo ajustado, dos diferentes cenários simulados e da literatura 90

Tabela 11 - Comparativo entre as concentrações de metais ($mol.m^{-3}$) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas na biota para a Lagoa de Jacarepaguá 95

Tabela 12 - Distribuição de acúmulo de massa (%) dos metais nos diferentes compartimentos das lagoas do Complexo Lagunar de Jacarepaguá
100

Tabela 13 - Comparativo entre os resultados do modelo ajustado e do novo cenário simulados 108

Lista de siglas e abreviaturas

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CLJ - Complexo Lagunar de Jacarepaguá

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

DIA - desisopropil atrazina

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, *United States Environmental Protection Agency*)

EQC - Critério de equilíbrio (do inglês, *Equilibrium criterion*)

FBC - Fator de bioconcentração

HERMES - Fontes de índices ambientais de Hg em ecossistemas multimeio (do inglês, *Hg Environmental Ratios Multimedia Ecosystem Sources*)

HPAs - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

LJPA - Lagoa de Jacarepaguá

LRF - Lagoa Rodrigo de Freitas

LMA - Lagoa de Marapendi

MMBAC - Modelo de balanço de massa em estado estacionário modificado baseado no critério de aquivalência

MS - Ministério da Saúde

MTBE - Éter metil terc-butílico

PCB - Polychlorinated biphenyls

POPs - Poluentes orgânicos persistentes

PRONAR - Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar

QGIS - Quantum GIS

QWASI - Interação quantitativa de água, ar e sedimentos (do inglês, *Quantitative Water, Air, Sediment Interaction*)

TBA - Terc-butílico

LT - Lagoa da Tijuca

TRANSPEC - Modelo acoplado de transporte e especiação de metais (do inglês, *Coupled metal transport and speciation model*)

1.
Introdução

1.1.
Contexto

As lagoas costeiras são corpos d'água de transição entre o continente e o oceano, comuns em todo o mundo e capazes de refletir a situação ambiental da região em que estão inseridas (CRUZ, 2019; KJERFVE, 1986; SAMPAIO, 2008). Devido a sua posição intermediária, entre o continente e o oceano, servem como região de acúmulo de diversos compostos químicos e rápido depósito de sedimento, já que recebem todo o fluxo de água das suas bacias de drenagem e apresentam baixa energia hidrodinâmica de suas águas (LOUREIRO, 2006; LOUREIRO et al., 2009). No município do Rio de Janeiro a Lagoa Rodrigo de Freitas e o Complexo Lagunar de Jacarepaguá são exemplos de lagoas costeiras sufocadas, por apresentarem um estreito canal de ligação com o mar (KJERFVE, 1986).

A crescente urbanização do município do Rio de Janeiro aumentou não apenas as cargas de efluentes lançadas nos rios afluentes dos ambientes lagunares como também o fluxo de veículos nas malhas viárias da região, o que pode aumentar significativamente o aporte de diversos contaminantes como esgoto doméstico, metais, dentre outros (CBH-BG, 2022a; FERNANDEZ; CONTI; PATCHINEELAM, 1994; FREITAS, 2009). Entre esses contaminantes, os metais geram preocupação por apresentarem alta persistência ambiental e potential toxicidade (BELTRAME; DE MARCO; MARCOVECCHIO, 2009), podendo ser de origem natural e/ou antropogênica (BENEDETTI, 2011; DE LACERDA, 1994; EPA, 2005; NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022; RAGGI, 2020; REBELO, 2016). Trabalhos de monitoramento realizados nos dois ambientes lagunares supracitados ao longo dos anos indicam concentrações elevadas de diversos metais (FONSECA et al., 2011; LOUREIRO et al., 2012b; SEAS, 2013; SMAC, 1998; VEZZONE et al., 2019).

Atividades agrícolas, mineradoras, processos de fabricação industrial e atividades do cotidiano humano como o uso de veículos automotivos e uso de produtos e água em residências podem servir como fonte de metais para o meio

ambiente (BENEDETTI, 2011; DE LACERDA, 1994; EPA, 2005; NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022; RAGGI, 2020; REBELO, 2016). Fontes irregulares de descarte na água e escoamento superficial de água e do solo também podem contribuir com o transporte dos metais (NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022; REBELO, 2016). Ao serem lançados no ambiente, estes compostos podem migrar entre o ar, a água, superfície de regiões impermeáveis, as partículas suspensas, o solo, o sedimento, as plantas e os animais, tendendo então a se acumular em diversos compartimentos ambientais (DE LACERDA, 1994; LIU et al., 2019; LOUREIRO, 2006; NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022; REBELO, 2016).

Neste contexto, a modelagem ambiental multimeio vem sendo empregada como uma ferramenta interessante, pois através dela é possível quantificar as entradas, saídas e regiões de maior acúmulo de contaminantes nos ambientes estudados. Uma das principais vantagens desse tipo de modelagem está na visualização do cenário geral através do entendimento do destino e do transporte dos metais bem como das sua principais vias de inserção no meio ambiente utilizando condições de contorno o mais simples possível que seja capaz de descrever de maneira satisfatória o ambiente estudado (GANDHI et al., 2011; MACLEOD et al., 2010). São também adotados como uma ferramenta de apoio à tomada de decisões, bem como para o controle, avaliação de risco e classificação de produtos químicos (BUSER et al., 2012; CHEN et al., 2021; DI GUARDO et al., 2018; MACLEOD et al., 2010; SU et al., 2019).

1.2.
Justificativa e relevância

A aplicação dos modelos de balanço de massa com abordagem multimeio permite avaliar o grau de complexidade e o número de processos que impactam o destino de compostos químicos no meio ambiente, sendo possível prever a distribuição de massas e concentrações decorrente de lançamentos pontuais. Um dos principais desafios dessa abordagem está relacionado ao levantamento de dados dos compostos químicos em questão e de fatores ambientais para entrada de dados do modelo. Os trabalhos recentes aplicando modelos de balanço de massa multimeio visam a adequação dos modelos ao ambiente real, bem como a ampliação do banco de dados acerca dos fatores ambientais e dos compostos químicos (CHANG; LI, 2020; DIAMOND et al., 2000, 1994; DIAMOND, 1995;

GANDHI et al., 2011; GUNEY et al., 2021; LING; DIAMOND; MACKAY, 1993; LIU et al., 2019; WOODFINE et al., 2000).

Portanto, o interesse em utilizar a modelagem ambiental multimeio está em obter um panorama geral do meio ambiente de estudo a fim de possibilitar a previsão de diferentes situações em potencial, onde este trabalho se encaixa, assim como analisar diferentes ações mitigadoras que podem ser tomadas e investigar os impactos que essas ações podem gerar no meio ambiente, através das conexões entre diversos fatores que impactam nas concentrações, no transporte e na transformação de compostos químicos (CAHILL; MACKAY, 2003a; MACLEOD et al., 2010).

1.3. Originalidade

O modelo original desenvolvido por Chang e Li (CHANG; LI, 2020) foi recentemente desenvolvido e não existem ainda estudos na literatura aplicando a biota nesse modelo.

O modelo original de interação quantitativa para água, ar e sedimento (*Quantitative Water, Air, Sediment Interaction* - QWASI) desenvolvido por Mackay, Joy e Paterson (MACKAY; JOY; PATERSON, 1983) é mais largamente empregado, embora ainda poucos trabalhos na literatura tenham também incluído a biota, sendo essa inclusão feita de acordo com as necessidades específicas de cada modelo. Nos trabalhos de Diamond e colaboradores (DIAMOND et al., 1994) e Gandhi e colaboradores (GANDHI et al., 2007) a biota é considerada um compartimento independente, enquanto no trabalho de Guney e colaboradores (GUNEY et al., 2021) a biota é considerada somente no modelo de nível I (modelo mais simplificado) e não incluída no QWASI. Somente no trabalho de Du e colaboradores (DU et al., 2020) é que a biota é incluída como um subcompartimento da água, porém os mesmos aplicam o modelo para estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), enquanto o presente estudo é focado em metais.

Cabe ainda salientar que este tipo de abordagem, empregando modelos de balanço de massa multimeio, ainda não foi realizada para os metais alvo desse trabalho para as regiões de estudo até o momento. Visto que no trabalho de Loureiro e colaboradores (LOUREIRO et al., 2012b) foi aplicada um outro tipo de

abordagem para a realização de balanço de massa na quantificação de mercúrio (Hg) na Lagoa Rodrigo de Freitas.

2.
Objetivos

2.1.
Gerais

O presente estudo tem como objetivo, construir e aplicar modelos de balanço de massa baseado no critério de aquivalência na Lagoa Rodrigo de Freitas e Complexo Lagunar de Jacarepaguá a fim de estimar e discutir o destino e o transporte de diversos metais, cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), através dos diferentes compartimentos ambientais, bem como as suas possíveis variações locais. Para tal, foram realizadas diferentes simulações para as duas regiões de estudo.

2.2.
Específicos

- Parametrizar de forma detalhada os dados relacionados ao meio ambiente e aos metais através de pesquisa bibliográfica, a fim de construir um banco de dados das regiões e identificar quais os pontos precisam ser melhor investigados pelo grupo de pesquisa;

- Construir e modificar a estrutura dos modelos originais em programa Microsoft Excel, a fim de que os ambientes estudados sejam bem descritos, através da inclusão da biota e da adoção de premissas específicas. O intuito ao utilizar o programa Microsoft Excel é de que o modelo seja acessível a qualquer tipo de usuário;

- Validar os modelos através de uma análise comparativa das concentrações dos metais simuladas com as concentrações medidas reportadas em trabalhos bibliográficos, a fim de confirmar que os modelos estejam representando de maneira adequada o ambiente real;

- Conduzir diferentes simulações para avaliar o destino e transporte de metais em diferentes compartimentos ambientais nas regiões de estudo através da análise dos processos de remoção preferenciais, das regiões de acúmulo e das taxas de transporte entre os meios;

- Realizar uma análise de sensibilidade dos modelos, através do uso do fator de sensibilidade, a fim de verificar quais variáveis de entrada apresentam maior influência sobre as respostas dos modelos;

- Conduzir diferentes simulações modificando os possíveis cenários, em ambas as regiões de estudo, a fim de analisar possíveis variações locais e quais os impactos que essas variações podem acarretar na distribuição dos metais nos ambientes;

- Analisar comparativamente a simulação das lagoas individuais do Complexo Lagunar de Jacarepaguá com o Complexo Lagunar considerado como um único corpo hídrico, a fim de avaliar se essa simplificação alteraria significativamente os resultados da simulação, uma vez que os modelos de balanço de massa consideram os ambientes como blocos.

3.
Revisão Bibliográfica

3.1.
Modelos

3.1.1.
Aspectos gerais e uso dos modelos

O uso dos modelos de balanço de massa aplicados ao meio ambiente, também conhecida como modelagem ambiental multimeio, teve início na década de 70 e, atualmente, serve como uma poderosa ferramenta para compreender/quantificar o comportamento, transporte e o destino de produtos químicos através dos diferentes compartimentos ambientais (ar, água, solo, sedimento, dentre outros). O objetivo principal dessa modelagem é obter uma perspectiva do cenário geral, através da segmentação do meio ambiente, de forma que seja o mais simples possível de acordo com a necessidade exigida. É também adotada como uma ferramenta auxiliar no controle, avaliação e classificação de risco de compostos químicos e apoio à tomada de decisões (CHEN et al., 2021; DI GUARDO et al., 2018; GANDHI et al., 2011; MACLEOD et al., 2010; SU et al., 2019).

Estes modelos são prioritariamente modelos de balanço de massa de um determinado composto ou espécie química nos compartimentos ambientais considerados. São vistos como estruturas mais simples que tem como finalidade organizar um grande número de informações e conceitos, conforme ilustrado na Figura 1, para obter um panorama geral dos processos ambientais. Através deles, é possível observar conexões entre diversos fatores que afetam as concentrações, a transformação, o transporte e o destino dos compostos químicos no meio ambiente (MACLEOD et al., 2010).

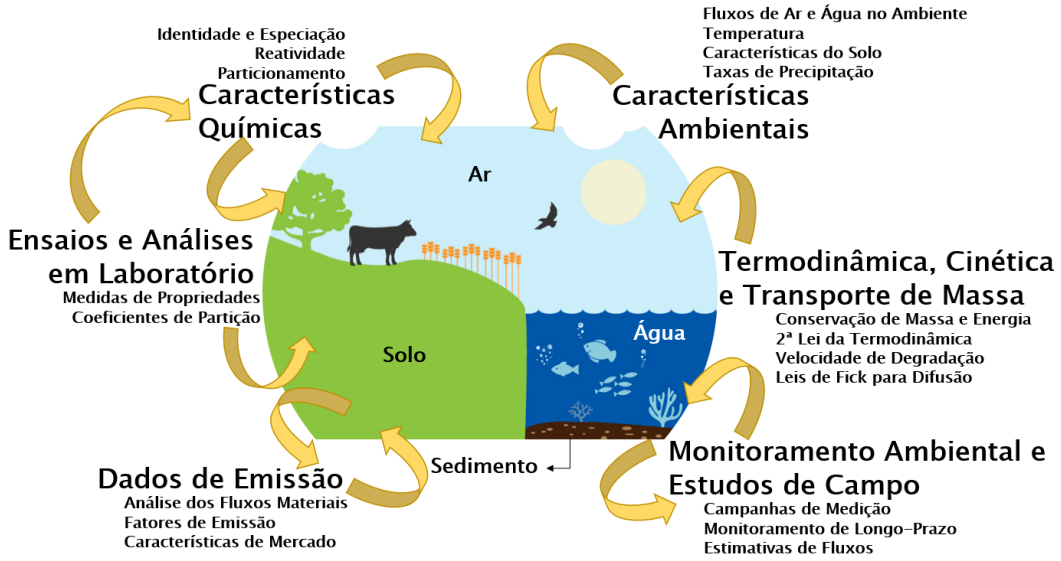


Figura 1 - Fatores e conceitos abordados nos modelos de balanço de massa

Fonte: Modificado de MACLEOD et al. (2010)

Diversos trabalhos reportados na literatura utilizam esse tipo de modelagem para estimar a concentração e/ou o destino de compostos químicos no meio ambiente (HUANG et al., 2019; KONG et al., 2016; NA et al., 2021; YENIGÜN; SOHTORIK, 1995).

Su e colaboradores (SU et al., 2019) realizaram uma extensa revisão da literatura sobre esse tema abordando os princípios, características e aplicabilidade de diversos modelos para a avaliação de produtos químicos em diferentes ambientes. Segundo eles, os modelos podem ser divididos em dois grandes grupos, a saber, modelos baseados em fugacidade (QWASI, BETR, MUM, Globo-POP, EQC, ChemRange, CliMoChem, TaPL3, CoZMo-POP, G-CIEMS e CHEMGL), e modelos baseados em concentração (SimpleBox e ELPOS), citando também dois modelos baseados em atividade (MAMI e SESAMe), sendo esses os principais critérios de equilíbrio adotados. A Tabela 1 apresenta, de maneira simplificada, um resumo de cada modelo.

Tabela 1 - Resumo adaptado dos modelos descritos no trabalho de revisão de Su e colaboradores (2019)

Modelo	Sistema	Compartimentos ambientais	Considerações
		Baseados em Fugacidade	
QWASI	Lagos e rios	Água, ar, sedimento de fundo e suspensos	Advecção, difusão e degradação
MUM	Área urbana	Ar, solo, vegetação, água superficial, sedimento e filme orgânico	Baseado no modelo de nível III de Mackay
BETR	Escala global, continental e regional	Ar (superior e inferior), vegetação, solo, sedimento e água (costeira e doce)	Emissão, transferência entre compartimentos, advecção e degradação
Globo-POP	Escala global	Diferentes zonas climáticas: Norte (Polar, Boreal, Temperado, Subtropical, Tropical) Sul (Tropical, Subtropical, Temperado e Polar	Baseado no modelo de nível III de Mackay
EQC	Escala regional	Ar, solo, água e sedimento	Baseado nos modelos de nível I, II e III de Mackay
ChemRange	Escala global	Solo, água e ar	Baseado no modelo de nível III de Mackay
CliMoChem	Escala global	Ar, água e solo. Inclui vegetação e vegetação de cobertura do solo	Baseado no modelo Globo-POP e ChemRange
TaPL3	Escala regional	Ar, água, solo e sedimentos	Baseado no modelo de nível III EQC, sem incluir advecção
CoZMo-POP	Escala regional	Inclui vegetação da copa das árvores	Baseado no modelo de nível IV de Mackay
G-CIEMS	Georeferência	Ar, rios, lagos, sedimento, copa das árvores, solo (levando em consideração os diferentes tipos), mar e sedimento de fundo	Baseado no modelo de nível IV de Mackay

CHEMGL	Região dos grandes lagos	Estratosfera, troposfera, camada limite do ar, água superficial, sedimento, solo, vegetação (folhagem e planta) e água subterrânea	Advecção, reação e transporte (difusivo e não-difusivo).
		Baseados em Concentração	
SimpleBox	Escala global, continental e regional	Ar, água (rio, lago e mar), sedimento, solo (natural, agrícola e industrial) e vegetação (natural e agrícola)	*
ELPOS	Escala continental	Ar, água, solo, sedimento e vegetação	Estado estacionário de nível III
		Baseados em Atividade	
MAMI	Escala regional e sistema de lagos	Ar, solo (natural, agrícola e outro), água (rio, lago e mar) e sedimento (água doce, mar)	*
SESAMe	Escala regional	Ar, água, solo (três tipos), sedimento e vegetação (dois tipos)	*

* Não mencionado

Fonte: Modificado de SU et al. (2019)

Cada modelo exposto na revisão de Su e colaboradores (SU et al., 2019) se apresenta de forma mais apropriada para diferentes ambientes e sistemas, uma vez que, cada modelo, apesar de utilizar o mesmo princípio base, aplica diferentes premissas, assim como expresso nos diferentes níveis de complexidade de Mackay (níveis I, II, III e IV). Esses diferentes níveis de complexidade serão explicados em detalhes no item 3.1.2 deste documento.

A aplicabilidade dos modelos não está restrita somente ao cálculo da concentração e destino de compostos químicos (MACLEOD; GOUIN; MCKONE, 2018), mas pode estar também associada a análise de risco de substâncias químicas no meio ambiente em contexto regulatório. Este é o caso do trabalho de McLachlan (MCLACHLAN, 2018), cujo foco está em demonstrar a vantagem na utilização desse tipo de modelagem para esse fim empregando como estudo a Convenção de Estocolmo, uma das ferramentas mais importantes para a regulação de poluentes orgânicos persistentes (POPs), utilizada em escala global. Os critérios de regulação (persistência, bioacumulação, transporte de longo alcance e efeitos adversos), eram antes adotados de maneira independente, podendo assim não serem satisfeitos em todos os compartimentos do meio ambiente, levando a uma classificação errônea sobre o contaminante. McLachlan afirma que somente uma abordagem integrada pode levar a classificação correta do contaminante, como POP ou não, e que os modelos de destino químico são fundamentais para tal tarefa.

Já Sadiq e colaboradores (SADIQ et al., 2003) realizaram uma avaliação do risco ecológico de arsênio (As), Cu e Pb oriundos dos resíduos da perfuração de poços de petróleo, através de um estudo probabilístico (simulações de Monte Carlo). Os autores determinaram os impactos da concentração destes metais na qualidade da água intersticial do sedimento, através de um cálculo do quociente de risco para um ambiente hipotético, aplicando um modelo de balanço de massa em estado estacionário para o cálculo da concentração de exposição.

Outros trabalhos estão diretamente relacionados a utilização dos modelos e a abordagem matemática empregada, como o trabalho de Yenigün e Sohtorik (YENIGÜN; SOHTORIK, 1995), baseado em modelos bem estabelecidos (MACKAY, 1979; MACKAY; PATERSON, 1981) para propor um novo modelo de fugacidade de nível II, com um maior grau de complexidade. Os autores aplicaram este novo modelo em um ambiente genérico para vinte inseticidas organofosforados comumente utilizados, com a finalidade de obter a distribuição

de massa, da concentração e persistência desses compostos, dividindo o ambiente em seis compartimentos, ar, água, biota, solo, partículas suspensas e sedimento.

Mackay e colaboradores (MACKAY et al., 1985) tiveram como foco principal do seu trabalho apresentar a metodologia (expondo todo o equacionamento) para um modelo de nível III. Os autores aplicaram o mesmo para quatorze diferentes compostos químicos, em sua maioria pesticidas, considerando também um ambiente avaliativo composto de ar, água, solo, sedimento, partículas suspensas e biota. Imaizumi e seus colaboradores (IMAIZUMI et al., 2018) tiveram como objetivo estimar as emissões no meio ambiente, considerando tempo e espaço, de vinte e cinco herbicidas aplicados em arrozais no Japão. Além de apresentar o equacionamento utilizado, os autores validaram os dados através de análises de campo. O modelo de destino ambiental, por eles empregado (não equilíbrio, transiente e não isolado), se baseia no modelo de fugacidade de nível IV desenvolvido por Mackay, tendo como compartimentos ambientais assumidos ar, água (rios, lagos e mar), sedimentos (rios, lagos e mar), solo e copa das árvores, estando esse estudo também atrelado a gestão de risco de pesticidas.

Macleod e colaboradores (MACLEOD; GOUIN; MCKONE, 2018) em um resumo do workshop promovido pelo Centro de Ecotoxicologia e Toxicologia de Química da União Europeia (ECETOC), em 2017, cujo tema era Avanços na modelagem de exposição: preenchendo a lacuna entre pesquisa e aplicação", citaram diversos trabalhos que se enquadram de maneira adequada a esse tema, demonstrando motivações e reflexões sobre os avanços da modelagem multimeio.

Assim, é possível verificar a importância dos modelos de destino e transporte de produtos químicos para a sociedade atual. Na última década estes modelos sofreram grandes avanço em diversos aspectos levando a progresso, segundo Di Guardo e seus colaboradores (DI GUARDO et al., 2018) a áreas diversas, como obtenção de propriedades químicas e parâmetros de entrada dos modelos, que vêm sendo criticamente mais avaliado ao longo dos anos, até a aquisição de dados de emissão. O maior monitoramento ambiental e a expansão da aplicabilidade dos modelos, seja através do aumento da complexidade pela inclusão de compartimentos ou pela adoção de premissas mais coerentes com a realidade estudada, fazem com que os modelos sejam capazes de descrever cenários cada vez mais reais. Apesar da aumento do monitoramento ambiental,

algumas regiões permanecem ainda de difícil monitoramento, e o uso dessa modelagem funciona como uma ferramenta facilitadora, auxiliando na caracterização do meio ambiente (BUSER et al., 2012). Nesse contexto, é possível observar uma forte tendência no uso dos modelos de balanço de massa atrelado a questões não apenas regulatórias como também de saúde, tanto ambiental quanto humana.

3.1.2.
Modelos baseados em fugacidade

O conceito de fugacidade foi inicialmente apresentada por Lewis em 1901 (LEWIS, 1901) como critério de equilíbrio termodinâmico mais conveniente para descrever o equilíbrio entre fases, no lugar do potencial químico (MACKAY; PATERSON, 1981). O potencial químico tem unidade de energia/quantidade de matéria, sendo conceitualmente mais complexo para se trabalhar, enquanto a fugacidade, apresenta unidade de pressão e compreende uma medida da tendência de escape de um produto químico para suas fronteiras (MACKAY; PATERSON, 1981). A fugacidade está associada à pressão de vapor do produto químico e se relaciona de maneira linear com a concentração. Especialmente em condições ambientais (1 atm e 298 K), torna-se uma ferramenta extremamente útil, visto que em baixas pressões sob condições ideais, a fugacidade pode ser igualada à pressão parcial da substância (PARNIS; MACKAY, 2020).

Os modelos baseados em fugacidade têm como referência inicial o trabalho de Donald Mackay (MACKAY, 1979), que sugeriu que o uso da fugacidade seria uma boa maneira de se avaliar o comportamento dos compostos químicos, com relação ao seu transporte, concentração e bioacumulação (MACKAY, 1979; SU et al., 2019), uma vez que o seu emprego acarreta um maior grau de ordenamento à processos extremamente complexos. Isso se dá devido a relação linear existente entre a fugacidade (f, Pa) e a concentração (C, $mol.m^{-3}$), conforme mostra a Equação 1, através da aplicação de uma constante de proporcionalidade, chamada de capacidade de fugacidade (Z_i, $mol.Pa^{-1}.m^{-3}$). Essa constante depende não apenas do composto químico, mas também da temperatura e do meio ambiente, e quanto maior o seu valor maior a tendência de uma fase em aceitar um produto químico.

$$C = Z_i f \quad (1)$$

Em seu trabalho, Mackay (MACKAY, 1979) detalhou os fundamentos do modelo de balanço de massa a fim de prever o transporte, as taxas de transformação, regiões de acúmulo e concentração de produtos químicos. Para tal, categorizou o meio ambiente em cinco compartimentos (água, ar, solo, biota e sedimento) e classificou os modelos de acordo com o grau de complexidade do sistema adotado, sendo assim por ele apresentado:

- Nível I - Considera que o sistema está em equilíbrio, é fechado, está em estado estacionário e não ocorre nenhuma reação química;

- Nível II - Considera que o sistema está em equilíbrio, é aberto, está em estado estacionário e admite reação química;

- Nível III - Considera que o sistema não está em equilíbrio, é aberto, está em estado estacionário e admite reação química;

- Nível IV - Considera que o sistema não está em equilíbrio, é aberto, está em regime transiente e admite reação química.

De maneira mais detalhada, no nível I é considerado o particionamento de equilíbrio em estado estacionário da substância química, ou seja, através dele é possível determinar a distribuição provável de um produto químico liberado no meio de estudo. No nível II há um pequeno aumento no grau de complexidade, quando comparado com o nível I, já que passa a ser inserido o conceito de advecção (pelo sistema ser aberto) e reação, e consequentemente, taxas de fluxo constante de entrada e saída. Sendo assim, informações como tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e tempo de residência (t) do produto químico no meio ambiente são essenciais para os cálculos. A partir desse nível, passa-se a inserir o conceito de persistência de produto químico.

Em um trabalho posterior, Mackay e Paterson (MACKAY; PATERSON, 1981) publicaram uma descrição que serve como um procedimento de cálculo para os modelos de nível I e II, tendo como finalidade a previsão das distribuições de concentrações em um ambiente avaliativo. Nesse trabalho eles utilizam a fugacidade como critério de equilíbrio e aplicam o modelo para dois sistemas

hipotéticos, que tiveram como premissas o sistema estar em estado estacionário e em equilíbrio.

No nível III, há um aumento significativo no grau de complexidade, quando comparado com os níveis I e II, já que passa a ser inserido o conceito de transporte entre os compartimentos, ou seja, passa a ser considerada também a difusão. Informações como coeficiente de transferência de massa e velocidade de transporte entre os meios são essenciais para a realização dos cálculos. As velocidades de transporte englobam processos como: taxa pluviométrica, deposição e ressuspensão de partículas suspensas na água, deposição de aerossóis do ar, volatilização, dentre outros.

A partir dos cálculos de nível III é possível se ter uma ideia da intensidade e do número de processos que impactam no destino de um produto químico, sendo esses modelos largamente utilizados. Ao se considerar que o processo não está em equilíbrio, ou seja as fugacidades não são iguais, passa a ser importante a informação de onde (compartimento ambiental) o lançamento ocorre.

Diamond e colaboradores (DIAMOND; MACKAY; WELBOURN, 1992) aplicam os conceitos dos modelos de nível I, II e III considerando um ambiente hipotéticos de três compartimentos (água, ar e sedimento) a fim de avaliar a interconversão de três espécies químicas hipotéticas. Segundo eles se informações como taxa de interconversão, proporção entre as espécies em cada compartimento e particionamento forem conhecidas, o problema pode ser abordado como de uma única espécie. Entretanto, essa abordagem não pode ser utilizada em situações dinâmicas, uma vez que as taxas de interconversão são lentas e dificilmente conhecidas.

Mackay e colaboradores (MACKAY et al., 1996b) desenvolveram um modelo de critério de equilíbrio multimeio (EQC) para químicos não voláteis, insolúveis em água e que se particionam em todos os ambientes, empregando cálculos de nível I, II e III, em um ambiente genérico/avaliativo. Para exemplificar, aplicaram os modelos para químicos como o pireno, um hidrocarboneto, e Pb, um metal. Huang e seus colaboradores (HUANG et al., 2019) também se basearam no modelo de fugacidade de Mackay, modelo de nível III, aplicando o modelo para descrever o destino e transporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) numa região altamente urbanizada de Xangai, na China. Além de aplicar o modelo, eles também o validaram através da análise de sensibilidade e incerteza e depois compararam os dados com os dados coletados de 2012-2020. O modelo

implementado por eles considerava seis compartimentos: ar, água, sedimento, solo, vegetação e filme. Como resultados obtiveram que, ao aplicar o modelo para 2012, os HPAs se acumulavam preferencialmente nos filmes seguidos pelos sedimentos, uma tendência similar a observada na prática, provando que o modelo descreve bem o cenário real.

Já Abbasi e Mannaerts (ABBASI; MANNAERTS, 2020) utilizaram um modelo de interação quantitativa para água, ar e sedimento (*Quantitative Water, Air, Sediment Interaction* - QWASI) para prever o destino dos resíduos dos pesticidas organoclorados no lago Naivasha (Quênia).

O modelo QWASI é uma alteração do modelo de nível III de Mackay, que foi desenvolvida para uso exclusivo em lagos e rios. Foi inicialmente desenvolvido por Mackay, Joy e Paterson em 1983 em pesquisas realizadas no Centro Canadense de Modelagem Ambiental e Química. O modelo QWASI descrito por eles (MACKAY; JOY; PATERSON, 1983) se baseia no uso da fugacidade como critério de equilíbrio entre as fases. Resumidamente, o modelo foi desenvolvido através da aplicação de equações de balanço de massa para o ar, água e sedimento em estado estacionário ou não estacionário. Desde então esse modelo vem sendo largamente utilizado na tentativa de descrever a dinâmica de poluentes em lagos em todo o mundo (GANDHI et al., 2011; GUNEY et al., 2021; WANG et al., 2020a; WOODFINE et al., 2000). Este é o caso dos trabalhos de Diamond e colaboradores (DIAMOND et al., 2000) e Gandhi e colaboradores (GANDHI et al., 2007) que aplicaram o modelo QWASI para tentar descrever a dinâmica do mercúrio (Hg) no reservatório Lahontan, em Nevada (Estados Unidos). Mais recentemente, Wang e colaboradores (WANG et al., 2020a) estudaram o comportamento de seis contaminantes emergentes em lagoas de um sistema municipal de tratamento de águas residuais, em Victoria (Austrália), e Du e colaboradores (DU et al., 2020) estudaram a transferência de HPAs entre os diferentes compartimentos ambientais na região do lago Diashan em Xangai (China).

Diferentes níveis de complexidade foram abordados no trabalho de Guney e colaboradores (GUNEY et al., 2021). Os autores empregaram três modelos com diferentes níveis de complexidade (nível I, QWASI e HERMES) para avaliar a distribuição espacial de Hg no lago Balquildak, que se encontra situado nas proximidades de uma antiga planta de cloro-alquil (Pavlodar, Cazaquistão). No primeiro modelo foram considerados os compartimentos ar, aerossol, água,

partículas suspensas, peixes, solo e sedimento, no segundo, ar, água e sedimentos e no terceiro, água e sedimentos. O modelo HERMES (*Hg Environmental Ratios Multimedia Ecosystem Sources*) é um modelo similar ao QWASI, em estado estacionário, porém que leva em consideração três diferentes formas do mercúrio (Hg^0, Hg^{+2} e MeHg). Segundo os autores, os modelos de nível I e QWASI somente consideram a forma elementar do mercúrio (Hg^0). Para o nível I, quase todo o Hg foi levado para a atmosfera, enquanto no modelo QWASI a maior parte do Hg foi encontrado na água. Já no modelo HERMES, a maior concentração foi verificada no sedimento. Os autores atribuem esses resultados às diferentes premissas adotadas nos diferentes níveis de complexidade pois, segundo eles quanto maior a complexidade do modelo maior a necessidade de uma parametrização mais detalhada.

Já no nível IV há a inserção do conceito de variação com o tempo, ao considerar sistema transiente, podendo assim analisar a variação da concentração do produto químico no ambiente ao longo do tempo, deste o seu lançamento até que o sistema atinja o equilíbrio (MACKAY et al., 1996a; WANG et al., 2020b). Devido a dinâmica desse modelo, o mesmo é bastante empregado para análise de rios.

Paraíba e colaboradores (PARAÍBA; CARRASCO; BRU, 1999), apresentaram em seu trabalho uma solução numérica para o modelo de fugacidade de nível IV a fim de calcular o tempo de sedimentação, fugacidade e concentração de três inseticidas, clorpirifós, paration metílico e triclorfon. Para tal, foi aplicado a um sistema hipotético (contínuo e dinâmico) de três compartimentos (ar, água e sedimento de fundo), explicitando todo o equacionamento. Como resultados conseguiram modelar o sistema de forma coerente com o real, observando que há maior probabilidade de encontrar o paration metílico no sedimento de fundo.

Fenner e colaboradores (FENNER; SCHERINGER; HUNGERBÜHLER, 2000) compararam a persistência de dois produtos (éter metil terc-butílico - MTBE e atrazina) calculada de forma individual (persistência primária) com a persistência simultânea (persistência secundária) dos produtos originais e seus respectivos produtos de transformação (terc-butílico - TBA e desisopropil atrazina - DIA). Foram aplicados os modelos de nível III e IV considerando três compartimentos ambientais (ar, água e solo) para diferentes cenários de emissões. Segundo os

autores, a persistência calculada é maior ao se considerar os produtos de degradação quando comparada com a persistência primária.

Cahill e colaboradores (CAHILL; COUSINS; MACKAY, 2003) desenvolveram um modelo de múltiplas espécies (padrão), através de uma extensão do modelo EQC para uma única espécie química, sendo possível simular o destino ambiental de até quatro espécies químicas que se interconvertem. Estes autores aplicaram o modelo para estudo de clorpirifós, pentaclorofenol e seus respectivos produtos de degradação. Já Cahill e Mackay (CAHILL; MACKAY, 2003b) apresentaram um modelo de alta resolução para múltiplas espécies (HR-MS), que tem como base o modelo de múltiplas espécies (padrão) e traz como alterações a estratificação do ar, do aerossol, do solo e do sedimento (em três ambientes cada), a separação do aerossol do ar e a inclusão da vegetação, totalizando assim quatorze ambientes. Eles autores aplicaram o modelo para estudo do pesticida malathion e pentaclorofenol e seus respectivos produtos de degradação, malaoxon e espécies iônicas, simulando um ambiente hipotético.

Em estudos mais recentes Cai e colaboradores (CAI et al., 2022) construíram um modelo de nível IV dependente da temperatura, para estudar a influência das variações temporais e espaciais nas concentrações de trinta e quatro antibióticos frequentemente detectados em duzentos e vinte e seis lagos chineses no decorrer de um ano. Os resultados indicam um aumento da concentração de antibióticos nos lagos com uma redução da temperatura (formação de gelo).

Modelos como o QWASI (ABBASI; MANNAERTS, 2020), EQC (MACKAY et al., 1996b), múltiplas espécies (padrão) (CAHILL; COUSINS; MACKAY, 2003), HR-MS (CAHILL; MACKAY, 2003b), e os modelos mais recentemente empregados supracitados utilizam como base os modelos de Nível I, II, III ou IV desenvolvidos por Mackay e revisado por Parnis (PARNIS; MACKAY, 2020) e são usados para descrever particionamento, transformação, transporte e destino. Apesar de apresentarem diferenças em alguns aspectos, de maneira geral, os modelos baseados em fugacidade encontrados na literatura, são alterações ou adaptações de modelos mais antigos.

3.1.3.
Fundamentação teórica do modelo de fugacidade

Um composto químico ao ser lançado no meio ambiente tende a se dividir entre uma ou mais fases que estejam em contato. No equilíbrio, as fugacidades das fases podem ser consideradas iguais. Entretanto, esse equilíbrio só é alcançado após um determinado tempo. De maneira geral essas fugacidades são diferentes para cada fase e podem ser utilizadas para avaliar uma tendência de movimento dos compostos químicos, sendo esse movimento também regido pela razão de partição da espécie química entre as determinadas fases.

Desta forma, para se fazer uso dos modelos de balanço de massa é de extrema importância que se compreenda o comportamento dos composto químicos no meio ambiente através do seu particionamento de equilíbrio. Para tal, faz-se o uso de conceitos como coeficiente de partição de substâncias entre compartimentos ambientais adjacentes e da capacidade de fugacidade de soluções em diferentes solventes. Esses conceitos, serão aqui abordados, e todo o embasamento teórico e o equacionamento apresentado se fundamenta nos livros "*Multimedia environmental models: the fugacity approach*" de Mackay e Parnis e "Introdução à termodinâmica da engenharia química" de Smith, Van Ness e Abbott (MACKAY, 2001; PARNIS; MACKAY, 2020; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

3.1.3.1.
Coeficiente de partição

A partição entre as fases é dada pela lei de distribuição de Nernst, apresentada na Equação 2, que considera que a razão entre as concentrações de dois meios distintos imiscíveis e adjacentes A e B é constante. Esses valores são obtidos experimentalmente, ao se trabalhar com meios em pares, e são função da temperatura.

$$K_{A/B} = \frac{C_A}{C_B} \tag{2}$$

O uso do coeficiente de partição é uma das maneiras de se abordar o desenvolvimento de equações para o cálculo das concentrações de substâncias químicas em diferentes fases. Empregando a relação linear entre a fugacidade e

a concentração, apresentada na Equação 1, é possível correlacionar as capacidades de fugacidades (Z_i) dos diferentes compartimentos ambientais com os seus respectivos coeficientes de partição, onde os mais comuns (Equações 3-7) são apresentados abaixo.

Ar-Água: $K_{aw} = \frac{C_i^{ar}}{C_i^{água}} = \frac{Z_{ar} f_i^{ar}}{Z_{água} f_i^{água}} = \frac{Z_{ar}}{Z_{água}}$ (3)

Octanol-Água: $K_{ow} = \frac{C_i^{octanol}}{C_i^{água}} = \frac{Z_{octanol} f_i^{octanol}}{Z_{água} f_i^{água}} = \frac{Z_{octanol}}{Z_{água}}$ (4)

Octanol-Ar: $K_{oa} = \frac{C_i^{octanol}}{C_i^{ar}} = \frac{Z_{octanol} f_i^{octanol}}{Z_{ar} f_i^{ar}} = \frac{Z_{octanol}}{Z_{ar}}$ (5)

Carbono orgânico-Água: $K_{oc} = 0{,}41 K_{ow}$ (6)

Solo-Água: $K_p = \frac{C_i^{solo}}{C_i^{água}} = y_{oc} K_{oc}$ (7)

Onde C_i é a concentração de uma substância ou composto na fase ($mol.m^{-3}$), Z_i é a capacidade de fugacidade ($mol.Pa^{-1}.m^{-3}$), f_i é a fugacidade de uma substância na fase (Pa) e y_{oc} é a quantidade de carbono orgânico ($g.g^{-1}$). Quando as concentrações das fases apresentam as mesmas unidades os coeficientes de partição são adimensionais, em geral, quando uma das fases é sólida esse coeficiente de partição tem unidade de $L.kg^{-1}$.

Cabe salientar que na interface, onde há o equilíbrio, as fugacidades entre as fases são iguais.

Devido a relação linear existente entre a concentração e a fugacidade (Equação 1), torna-se imprescindível o cálculo da capacidade de fugacidade para que seja possível aplicar os modelos de balanço de massa. Existem métodos específicos que permitem estimar os valores dessas capacidades nos diferentes compartimentos ambientais.

3.1.3.2. Capacidade de fugacidade na fase gasosa

Para soluções em fase gasosa, em termos termodinâmicos, a fugacidade de uma substância qualquer ($_i$) no ar (f_i^{ar}, Pa) pode ser descrita através da Equação 8, onde usualmente as únicas interações que ocorrem entre as moléculas são as colisões das mesmas.

$$f_i^{ar} = y_i \phi P_T \quad (8)$$

Onde y_i é a fração molar da substância na fase vapor (adimensional), ϕ é o coeficiente de fugacidade (adimensional) e P_T a pressão atmosférica total (Pa).

Considerando que a Lei dos gases ideais se aplica e que a pressão parcial de uma substância (P, Pa) é dada por $P = yP_T$, chega-se a equação 9:

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{n}{V}RT \rightarrow P = C_i^{ar}RT \rightarrow C_i^{ar} = \frac{P}{RT} \rightarrow C_i^{ar} = \frac{y_i P_T}{RT} \quad (9)$$

Tal que V é o volume (m^3), n é o número de mols total de todos os gases presentes (mol), R é a constante dos gases ideais (8,314 $Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e C_i^{ar} é a concentração de uma substância ou composto na fase gasosa ($mol.m^{-3}$).

Isolando y_iP_T na Equação 8 e substituindo na Equação 9, chega-se a Equação 10, que correlaciona a concentração com a fugacidade.

$$C_i^{ar} = \left(\frac{1}{\phi RT}\right) f_i^{ar} \quad (10)$$

Confrontando a Equação 1 com a Equação 10 obtém-se a expressão geral (Equação 11) para a capacidade de fugacidade de um produto químico no ar (Z_{ar}, $mol.Pa^{-1}.m^{-3}$):

$$Z_{ar} = \frac{1}{\phi RT} \approx \frac{1}{RT} \quad (11)$$

Cabe salientar que o coeficiente de fugacidade, em condições ambientais, raramente desvia da unidade, ou seja, somente em baixas temperaturas, altas pressões ou quando há interação química entre as moléculas de soluto $\phi \neq 1$.

3.1.3.3. Capacidade de fugacidade na fase líquida

Para soluções em fase líquida, a fugacidade de uma substância qualquer (i) na água (f_i^w, Pa) pode ser descrita se baseando na lei de Raoult (Equação 12):

$$P_i = x_i P_i^0 \quad (12)$$

Essa lei declara que a pressão parcial de uma substância (P_i, Pa) é igual pressão parcial de uma substância pura (P_i^0, Pa) multiplicado pela sua fração

molar na fase líquida (x_i, adimensional). E em termos de fugacidade pode ser escrita como a Equação 13:

$$f_i^w = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (13)$$

Onde x_i é a fração molar da substância na fase líquida (adimensional), γ_i é o coeficiente de atividade na fase líquida (adimensional) e f_i^0 é a fugacidade de referência do líquido puro (Pa).

Para chegar a expressão da capacidade de fugacidade é mais conveniente se trabalhar em termos de concentração (C, mol.m^{-3}) no lugar de fração molar (adimensional). Essa conversão pode ser feita através do uso do número de mols total da substância (n_i, mol), do volume total da solução (V_T, m^3) e do volume molar (v_w, m^3.mol^{-1}), que é o volume ocupado por 1 mol. A Equação 14 apresenta a expressão de concentração de uma substância ou composto na fase líquida (C_i^w, mol.m^{-3}), para sistemas diluídos, onde o volume total da solução pode ser considerado igual ao volume do solvente (V_w, m^3), que neste caso é a água. Isso se deve ao volume ocupado pela água ser muito superior ao volume ocupado pela substância (V_i, m^3), $V_T = V_i + V_w \approx V_w$.

$$C_i^w = \frac{n_i}{V_T} \approx C_i^w = \frac{n_i}{V_w} \quad (14)$$

Porém, considerando as Equações 15 e 16, respectivamente, que expressam o volume molar (v_w, m^3.mol^{-1}) e a fração molar (x_i, adimensional), temos:

$$V_w = n_w v_w \quad (15)$$

Onde V_w é o volume da água (m^3), n_w é o número de mols da água (mol) e v_w *é o* volume molar da água (m^3.mol^{-1}).

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \rightarrow x_i = \frac{n_i}{n_i + n_w} \approx x_i = \frac{n_i}{n_w} \rightarrow n_i = x_i n_w \quad (16)$$

Onde x_i é a fração molar da substância na fase líquida (adimensional), n_i é o número de mols da substância (mol), n_T é o número de mols total (mol) e n_w é o número de mols da água (mol). Para sistemas diluídos o número de mols total pode ser considerado igual ao número de mols da água, visto que o número de mols da água é muito superior ao número de mols da substância ($n_T = n_i + n_w \approx n_w$).

Substituindo as Equações 15 e 16 na Equação 14, chegamos a Equação 17 que expressa a concentração de uma substância ou composto na fase líquida

(C_i^w, mol.m^{-3}) em termos da fração molar da substância na fase líquida (x_i, adimensional) e do volume molar (v_w, m³.mol^{-1}):

$$C_i^w = \frac{x_i}{v_w} \rightarrow x_i = C_i^w v_w \quad (17)$$

Finalmente, podemos reescrever a fugacidade de uma substância qualquer ($_i$) na água (f_i^w, Pa), através da Equação 18, da seguinte forma:

$$f_i^w = C_i^w v_w \gamma_i f_i^0 \rightarrow C_i^w = \frac{1}{v_w \gamma_i f_i^0} f_i^w \quad (18)$$

Onde C_i^w é a concentração de uma substância ou composto na fase líquida (mol.m^{-3}), v_w é o volume molar (m³.mol^{-1}), γ_i é o coeficiente de atividade na fase líquida (adimensional), f_i^0 é a fugacidade de referência do líquido puro (Pa) e f_i^w é a fugacidade de uma substância qualquer ($_i$) na água (Pa).

Confrontando a Equação 1 com a Equação 18 obtém-se a expressão geral (Equação 19) para a capacidade de fugacidade de um produto químico na água ($Z_{água}$, mol.Pa^{-1}.m^{-3}):

$$Z_{água} = \frac{1}{v_w \gamma_i f_i^0} \quad (19)$$

Por definição a fugacidade de referência (f_i^0, Pa) é a fugacidade onde o soluto encontra-se como líquido puro, e por ter unidade de pressão pode ser igualada a pressão de vapor do soluto puro no estado líquido (P_L^S, Pa) na temperatura e pressão do sistema, conforme Equações 20 e 21:

$$f_{i,líquidos}^0 = P_L^S \quad (20)$$

$$f_{i,sólidos}^0 = \frac{P_L^S}{F} \quad (21)$$

Onde F é a razão de fugacidade (adimensional), ou seja, é a razão entre a pressão de vapor do sólido (P_S^S, Pa) e a pressão de vapor do líquido super-resfriado (P_L^S, Pa).

Quando o líquido se encontra como puro sua fração molar (x_i) é igual a 1 e consequentemente o seu coeficiente de atividade (γ_i) também. Entretanto, em sistemas reais, o coeficiente de atividade desvia da unidade, como é o caso de líquidos muito hidrofóbicos (γ_i>>>1). Desta forma, uma abordagem mais simples seria correlacionar o coeficiente de atividade (γ_i, adimensional) com a solubilidade aquosa da substância (S_i, mol.m^{-3}), ao considerá-lo como um termo inverso da solubilidade ($x_i = {}^1/_{\gamma_i}$). Essa abordagem se torna vantajosa ao se trabalhar em

sistemas diluídos, visto que substâncias muito solúveis terão baixo coeficiente de atividade.

A solubilidade aquosa da substância (S_i, mol.m^{-3}), em soluções diluídas, pode então ser expressa através das Equações 22 e 23:

$$S_{i,líquidos} = \frac{x_i}{v_s} \rightarrow S_{i,líquidos} = \frac{1}{\gamma_i v_s} \approx \frac{1}{\gamma_i v_w} \quad (22)$$

$$S_{i,sólidos} = \frac{F}{\gamma_i v_s} \approx \frac{F}{\gamma_i v_w} \quad (23)$$

Onde x_i é a fração molar da substância na fase líquida (adimensional), v_s é o volume molar da solução (m³.mol^{-1}) que pode ser aproximado ao volume molar da água (v_w, m³.mol^{-1}), γ_i é o coeficiente de atividade na fase em questão (adimensional), F é a razão de fugacidade (adimensional).

É possível então estimar a capacidade de fugacidade da água ($Z_{água}$, mol.Pa^{-1}.m^{-3}) em função da solubilidade aquosa da substância (S_i, mol.m^{-3}) e da pressão de vapor da mesma (P_L^S, Pa), substituindo as Equações 20 e 22, 21 e 23 na Equação 19, chegando assim nas Equações 24 e 25:

$$Z_{água,líquidos} = \frac{S_{i,líquidos}}{P_L^S} \quad (24)$$

$$Z_{água,sólidos} = \frac{S_{i,líquidos}}{P_L^S} \quad (25)$$

Para sistemas diluídos a lei de Henry se aplica, e a constante dessa lei é definida conforme a Equação 26:

$$H = \frac{P_i^S}{S_i} \quad (26)$$

Onde H é a constante de Henry (Pa.m³.mol^{-1}), P_i^S é a pressão de vapor da substância (Pa) e S_i é a solubilidade aquosa da substância (mol.m^{-3}). E por analogia chegamos a expressão geral (Equação 27) para a capacidade de fugacidade de um produto químico na água ($Z_{água}$, mol.Pa^{-1}.m^{-3}):

$$Z_{água} = \frac{1}{H} \quad (27)$$

3.1.3.4.
Capacidade de fugacidade na fase sólida

Para soluções em fases sólidas a abordagem mais simples para o cálculo da capacidade de fugacidade é através do uso do conceito de partição entre as fases, dado pela lei de distribuição de Nernst, podendo ser descrito pela Equação 28:

$$\mathrm{K_{sóliso,água}} = \frac{\mathrm{C_i^{sólido}}}{\mathrm{C_i^{água}}} = \frac{\mathrm{Z_{sólido} f_i^{sólido}}}{\mathrm{Z_{água} f_i^{água}}} = \frac{\mathrm{Z_{sólido}}}{\mathrm{Z_{água}}} \quad (28)$$

Entretanto, a adimensionalização do coeficiente de partição sólido-água, que tem unidade de $L.kg^{-1}$, faz-se através da multiplicação da densidade do sólido (ρ_s, $kg.L^{-1}$). Utilizando o solo como exemplo, onde no lugar de $K_{sólido,água}$ usa-se o coeficiente de partição solo-água (K_p, $L.kg^{-1}$) e substituindo K_p pela Equação 7, chega-se na expressão geral (Equação 29) para a capacidade de fugacidade de um produto químico no solo, sedimento ou partículas suspensas.

$$\mathrm{Z_{sólido}} = \mathrm{y_{oc} K_{oc} \rho_s Z_{água}} \quad (29)$$

Onde Z_i é a capacidade de fugacidade ($mol.Pa^{-1}.m^{-3}$), y_{oc} é a quantidade de carbono orgânico ($g.g^{-1}$), K_{oc} é o coeficiente de partição carbono orgânico-água ($L.kg^{-1}$) e ρ_s é a densidade do meio sólido em questão ($kg.L^{-1}$).

3.1.3.5.
Outras capacidades de fugacidade

Além das fases já descritas ainda se faz necessário descrever a capacidade de fugacidade em compartimentos como aerossóis e biota. As expressões que descrevem tais capacidades de fugacidade são apresentadas, nas Equações 30 e 31, descritas abaixo:

Aerossol: $Z_Q = \frac{6x10^6 Z_{ar}}{P_L^S}$ (30)

Biota: $Z_F = LK_{ow}Z_{água}$ (31)

Onde Z_i é a capacidade de fugacidade da fase ($mol.Pa^{-1}.m^{-3}$), P_L^S é a pressão de vapor do líquido (Pa), L é a fração de lipídios ($g.g^{-1}$) e K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água (adimensional). Especificamente para biota é mais frequentemente usado o fator de bioconcentração (FBC), definido como o

resultado da absorção, distribuição e eliminação do metal no organismo e pode ser calculado através da razão entre a concentração de metal no organismo com à água (VOIGT, 2015; WANG, 2016).

A Tabela 2 apresenta um resumo das expressões gerais usadas na estimativa das capacidades de fugacidade dos compartimentos e subcompartimentos ambientais mais comumente adotados.

Tabela 2 - Relações empregadas para estimar as capacidades de fugacidade (Z_i, mol.Pa^{-1}.m^{-3}) em cada subcompartimento ambiental

Subcompartimento ambiental	Capacidade de fugacidade (mol.Pa^{-1}.m^{-3})
Ar	$Z_{ar} = \frac{1}{RT}$
Água	$Z_{água} = \frac{Z_{ar}}{K_{aw}} = \frac{1}{H}$
Solo, Sedimento e Partículas suspensas	$Z_{sólido} = y_{oc}\mathrm{K_{oc}}\rho_s Z_{água}$
Aerossol	$Z_Q = \frac{6x10^6 Z_{ar}}{P_L^S}$
Biota	$Z_F = LK_{ow}Z_{água}$ ou FBC

3.1.4.
Modelo baseado em aquivalência

Os modelos de balanço de massa que empregam a fugacidade como variável de controle de destino ambiental, usam como referência inicial o cálculo da concentração na fase vapor. Devido a isso, o uso da fugacidade como critério de equilíbrio está restrito à produtos químicos que apresentem concentração na fase vapor mensuráveis, ou seja pressão de vapor elevada (PARNIS; MACKAY, 2020; WOODFINE et al., 2000). Para a maioria dos metais, espécies iônicas, polímeros ou químicos não voláteis, esse critério não pode ser empregado devido à pressão de vapor inexistente ou muito baixa (CSISZAR et al., 2011; MACKAY; DIAMOND, 1989; SU et al., 2019).

Para essas espécies um outro critério foi recomendado por Mackay e Diamond, análogo a fugacidade, a “concentração aquivalente” ou “aquivalência”

(MACKAY; DIAMOND, 1989). Esse critério se baseia na concentração aquosa equivalente, ou seja, usa como referência inicial o cálculo da concentração na fase líquida. A principal vantagem na utilização da aquivalência está no fato de que todo formalismo desenvolvido para o modelo de fugacidade pode ser aplicado de forma similar, fazendo apenas pequenas adaptações matemáticas (GUNEY et al., 2021).

A aquivalência (Q, $mol.m^{-3}$) substitui a fugacidade (f, Pa) no cálculo da concentração (C, $mol.m^{-3}$), conforme descreve Equação 32. Os valores de capacidade de fugacidade (Z_i, $mol.Pa^{-1}.m^{-3}$) são substituídos pelas capacidades de aquivalência dos compartimentos ambientais (Z, adimensional) que são calculados através da relação dos coeficientes de partição do produto químico entre os ambientes e a capacidade de aquivalência da água (Z_w). A capacidade de aquivalência da água é definida como base de cálculo e apresenta valor igual a 1. A capacidade de aquivalência do ar (Z_a) é negligenciável, uma vez que seu coeficiente de partição (K_{aw}) é essencialmente zero.

$$C = QZ \tag{32}$$

Mackay e Diamond (MACKAY; DIAMOND, 1989) descreveram o equacionamento desse novo critério de equilíbrio na aplicação do modelo QWASI (considerando água, ar, sedimento de fundo e partículas suspensas) e exemplificaram o uso do mesmo com bifenilas policloradas (*polychlorinated biphenyls* - PCB) e Pb. No caso dos PCB, os autores também compararam a aplicação dos modelos para os dois critérios de equilíbrio, fugacidade e aquivalência, observando uma pequena diferença entre os mesmos, demonstrando que o critério de aquivalência é bem geral e pode ser aplicado para a maioria dos produtos químicos, desde que a partição entre as fases seja conhecida.

Posteriormente Diamond e colaboradores (DIAMOND; MACKAY; WELBOURN, 1992) estenderam o conceito da aquivalência para múltiplas espécies químicas, aplicado a um modelo QWASI. Csiszar e colaboradores (CSISZAR et al., 2011) também aplicaram o conceito de múltiplas espécies. Os autores fizeram uma releitura do critério que usa o pKa para estimar as taxas de interconversão das espécies a fim de avaliar o destino de fármacos ionizáveis, na sua forma neutra e iônica, na região do porto de Hamilton, no lago Ontário, no Canadá. Para tal, a coluna d'água foi dividida em três compartimentos, enquanto o sedimento foi segmentado em dois. Esta abordagem permite o cálculo da meia

vida de degradação das espécies através do cálculo reverso do modelo. Esses trabalhos corroboram que, ao conhecer o coeficiente de partição, a matemática do problema se torna menos complexa, mesmo em situações em que múltiplas espécies químicas são consideradas.

Ling, Diamond e Mackay (LING; DIAMOND; MACKAY, 1993) também utilizaram um modelo QWASI baseado na aquivalência para descrever a fonte e o destino de Pb e Zn no mesmo porto Hamilton, reportando que as fontes de inclusão de metal no sistema seguem a seguinte ordem decrescente: emissões industriais, fontes não pontuais, influxo do lago Ontário e atmosfera. Os autores também apontam que, conforme o esperado, os metais apresentam maior tendência em se acumular no sedimento e que esse acúmulo é determinado pela taxa de soterramento e a espessura da camada de sedimento que foi considerada. Outra importante observação feita pelos autores é a de que a ressuspensão é a maior fonte de metal para a água.

No estudo de Chon, Ohandja e Voulvoulis (CHON; OHANDJA; VOULVOULIS, 2012), o sedimento também foi reportado como uma importante fonte de metais para a camada de água sobreposta ao sedimento. Os autores aplicaram um modelo de balanço de massa modificado em um trecho do rio Yare, localizado na bacia hidrográfica de *Broadland Rivers*, no Reino Unido, para avaliar o transporte de Cd, Hg, Ni e Pb. A modificação foi feita a fim considerar as influências tanto naturais quanto antropogênicas para o transporte de metais nos corpos d'água. Como resultado os autores observaram que a deposição e a ressuspensão de partículas, a mistura da superfície de sedimentos com o leito de água e o soterramento foram os principais processos de transporte de metais em um corpo de água corrente. Os autores também observaram uma diferença entre os valores medidos e os valores simulados e atribuíram essa variação ao uso de muito parâmetros generalizados da literatura, não específicos para a região de estudo.

Observação semelhante também foi relatada no trabalho de Hu, Wang e Li (HU; WANG; LI, 2016), que avaliaram o comportamento ambiental de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn em um campo petrolífero localizado na província de Heilongjiang (Daqing, China) empregando um modelo de balanço de massa em estado estacionário. Os compartimentos ambientais considerados foram ar, água, solo, sedimento e vegetação. Como principais resultados, os autores observaram que a maior troca ocorre entre sedimento-água, que o sedimento funciona como um

depósito de metais e que a maior perda de metais se dá por soterramento. Os autores utilizaram dados da literatura para validar o modelo e obtiveram um bom ajuste do mesmo (valores menores que 1 para os erros residuais dos logaritmos das concentrações) para a região. Entretanto, os autores acreditam que esta diferença possa ter sido causada devido ao fato de que os valores modelados são os valores médios, enquanto os valores medidos são valores pontuais que refletem as características espaciais da região.

Em outros dois trabalhos Diamond e colaboradores (DIAMOND, 1995; DIAMOND et al., 1994) também estudaram a distribuição de metais nas proximidades do lago Ontário. No primeiro, o modelo baseado em aquivalência foi aplicado para As, Cd, Cu e Zn na Baía de Quinte, onde o sistema foi avaliado para lagos multi-segmentados individuais interligados (sete regiões para a água e cinco para sedimento). Segundo os autores, a baía também poderia ser avaliada como um único corpo d'água (sem nenhuma segmentação), entretanto essa abordagem traria resultados muito fora da realidade, já que para o caso do As as concentrações no sedimento variaram entre 4,8-150 $g.g^{-1}$ em diferentes segmentos considerados.

Em um estudo posterior Gandhi e colaboradores (GANDHI et al., 2011) aprofundaram as pesquisas realizadas por Diamond e colaboradores (DIAMOND et al., 1994) na mesma região, para os mesmos metais. Entretanto nesse estudo a segmentação do ambiente foi somente realizada em cinco regiões de acordo com as propriedades hidrodinâmicas. Apesar de inferiores, as concentrações dos metais por eles obtidas foram bem próximas às concentrações encontradas empregando o modelo anterior. Os autores atribuem esse resultado não só a uma resposta lenta dos sedimentos às variações de carga metálica, mas também a não diferenciação de granulometria do sedimento e ao fato de não considerar a possibilidade de sequestro de metais por macrófitas.

Sommerfreund e colaboradores (SOMMERFREUND et al., 2010) aplicaram um modelo QWASI de nível III baseado em aquivalência para quantificar o destino de produtos químicos orgânicos e inorgânicos (Cu e Pb) na lagoa de Veneza, na Itália. Para tal segmentaram a área da lagoa em dez regiões, que levou em consideração o padrão de circulação hidrológica da lagoa, onde aplicaram o modelo. Segundo eles, através dessa segmentação foi possível observar não só as principais vias de transporte e as principais fontes de contaminantes, específicas para cada região, como o fluxo preferencial entre

regiões para cada contaminante. Nesse estudo, os autores utilizaram um módulo acoplado ao modelo chamado de TRANSPEC (modelo acoplado de transporte e especiação de metais), desenvolvido por Bhavsar e colaboradores (BHAVSAR et al., 2004) para calcular o coeficiente de partição para sistemas onde as espécies químicas se dissociam em diferentes fases.

Woodfine e colaboradores (WOODFINE et al., 2000) realizaram um estudo para Cu e Ni em duas lagoas conectadas em série, lagoa Baby e Alice, em Ontário, no Canadá. Nesse estudo a influência de parâmetros como as diferentes cargas de entrada e o efeito do pH na especiação dos metais foram avaliados, através da utilização de um modelo QWASI baseado na aquivalência. Os autores apontaram a necessidade de uma boa parametrização do modelo, assim como levantado nos trabalhos de Chon, Ohandja e Voulvoulis (CHON; OHANDJA; VOULVOULIS, 2012) e Hu, Wang e Li (HU; WANG; LI, 2016), também sugerindo que uma boa estratégia para a aplicação de modelos de balanço de massa seria começar com um modelo mais simples e ir ganhando confiabilidade através do aumento da complexidade do modelo. Este fato foi confirmado também nos trabalhos de Diamond e colaboradores (DIAMOND et al., 1994), Gandhi e colaboradores (GANDHI et al., 2011) e Guney e colaboradores (GUNEY et al., 2021).

Mais recentemente, os trabalhos que utilizam a aquivalência como critério de equilíbrio concentram grandes esforços na modificação dos modelos a fim de aproximá-los dos ambientes reais de estudo. Como ocorre no trabalho de Liu e colaboradores (LIU et al., 2019), que modificaram o modelo QWASI a fim de avaliar os padrões de migração do Pb e Zn no período sem gelo do lago Ulansuhai localizado na bacia de *Yellow River* (Mongólia, China). Segundo os autores, devido a rasa profundidade do lago e a mudança repentina na velocidade dos ventos, acarretaria grandes erros considerar como constantes a taxa de deposição de partículas suspensas e a ressuspensão de sedimentos. Uma outra fonte de erro seria também considerar como constantes as correntes de entrada no lago. Todos esses parâmetros foram então considerados como variáveis, resultando então em uma maior remoção apontada para advecção da água, uma maior via de troca entre o sedimento-água através da ressuspensão de sedimentos e uma maior região de acúmulo de metais no sedimento. Os resultados por eles obtidos foram validados através dos valores medidos em estudos de campo e foram similares a diversos estudos realizados em metais.

O mesmo esforço também é visto no trabalho de Chang e Li (CHANG; LI, 2020) que realizaram modificações em um modelo de nível III em estado estacionário para avaliar o destino de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em um rio em Nanjing, na China. Os autores modificaram o modelo através da inclusão de poeira urbana como um dos compartimentos ambientais, visto que, a região estudada se localiza em uma área industrializada da cidade. Os autores evidenciam que o sedimento é o compartimento ambiental que apresenta maior peso (acúmulo e perda global) de metais. Todavia eles também relatam que a poeira urbana se mostra como um compartimento de grande importância, sendo não só a terceira região de maior acúmulo de metais como também uma fonte mais significativa de metais para corpos d'água, quando comparada ao ar.

3.1.5.
Fundamentação teórica do modelo de aquivalência

A aquivalência foi sugerida como critério de equilíbrio alternativo à fugacidade a fim de suprir um gargalo da aplicação da fugacidade. É geralmente empregada em substâncias que não apresentam solubilidade no ar, mas seu uso não é restrito a esses tipos de substâncias, sendo considerado um critério mais abrangente.

A alteração do critério de equilíbrio de fugacidade para aquivalência e todo o equacionamento, que será aqui apresentado, se fundamenta nos livros *Multimedia environmental models: the fugacity approach* de Donald Mackay e J Mark Parnis (MACKAY, 2001; PARNIS; MACKAY, 2020). Esse equacionamento será apresentado para as principais fases: gasosa, líquida e sólida (neste caso representados pelo ar, água e solo) e parte do pressuposto que todas as fases estão em equilíbrio.

Tomando como partida a Equação 1, deixando a fugacidade (f, Pa) em função da concentração (C, mol.m^{-3}), e substituindo as capacidades de fugacidade (Z_i, mol.Pa^{-1}.m^{-3}) para as fases gasosa (Equação 11), líquida (Equação 24 e 25) e sólida (Equação 28), chega-se na Equação 33 para a fugacidade:

$$f = C_a RT = \frac{C_w P_L^S}{S_i} = \frac{C_s P_L^S}{S_i \mathrm{K_s}} \quad (33)$$

Onde os índices se referem: a = ar, w = água e s = solo. C é a concentração de uma substância ou composto na fase (mol.m^{-3}), R é a constante dos gases

ideais (8,314 Pa.m³.mol^{-1}.K^{-1}), T é a temperatura absoluta (K), P_L^S é a pressão de vapor do líquido super-resfriado (Pa), S_i é a solubilidade aquosa da substância (mol.m^{-3}) e K_S é o coeficiente de partição solo-água (adimensional).

A primeira modificação do critério de equilíbrio se dá ao dividir todos os termos pela pressão de vapor, a fim de eliminar esse termo, chegando a Equação 34. Sendo esse critério de equilíbrio adimensional.

$$\frac{f}{P_L^S} = \frac{C_a RT}{P_L^S} = \frac{C_w}{S_i} = \frac{C_s}{S_i \mathrm{K_s}} \tag{34}$$

Entretanto, da mesma maneira que a pressão de vapor pode não ser medida, nem sempre a solubilidade é conhecida. Desta forma faz-se uso de uma segunda modificação do critério de equilíbrio, através da multiplicação de todos os termos pela solubilidade aquosa, obtendo-se então a Equação 35:

$$\frac{fS_i}{P_L^S} = \frac{C_a RTS_i}{P_L^S} = C_w = \frac{C_s}{\mathrm{K_s}} \tag{35}$$

Desta expressão finalmente chega-se ao novo critério de equilíbrio, a aquivalência (aqui chamado de $Q = fS_i/P_L^S$), que tem unidade de concentração (mol.m^{-3}). A partir da Equação 35 pode-se chegar a correlações para estimar as capacidades de aquivalência (Z, adimensional), mas de maneira geral, Z_w é fixado como 1,0 enquanto que as outras capacidades de aquivalência são deduzidas a partir dos coeficientes de partição das fases com relação à água.

3.1.6. Equação geral de balanço de massa em estado estacionário

Todo o equacionamento que será aqui apresentado se baseia nos livros "*Multimedia environmental models: the fugacity approach*" de Donald Mackay e J Mark Parnis (MACKAY, 2001; PARNIS; MACKAY, 2020).

Para sistemas dinâmicos é usual expressar a equação de balanço de massa em termos de taxa de transporte (massa ou quantidade de matéria/tempo) (N, mol.h^{-1}). A equação geral de balanço de massa em termos de taxa é dada pela Equação 36:

$$Taxa_{entrada} - Taxa_{saída} + Taxa_{geração} - Taxa_{consumo} = Taxa_{acúmulo} \tag{36}$$

Quando o sistema se encontra em estado estacionário o termo de acúmulo é desconsiderado. Os termos $Taxa_{geração}$ e $Taxa_{consumo}$ podem ser escritos como $Taxa_{reação}$ Passando a equação a ser escrita conforme a Equação 37:

$$Taxa_{entrada} - Taxa_{saída} + Taxa_{reação} = 0 \quad (37)$$

Segundo Diamond, Mackay e Welbourn (DIAMOND; MACKAY; WELBOURN, 1992) o transporte de uma substância química pode ocorrer através de processos advectivos (caso ocorra movimento do fluido) ou difusivos e a transformação dessas substâncias pode ocorrer através de reações de degradação ou interconversão de espécies.

As taxas de transporte (N, $mol.h^{-1}$) podem ser calculadas através da multiplicação da aquivalência (Q, $mol.m^{-3}$) com o parâmetro de transporte (D, $m^3.h^{-1}$), para modelos que empregam a aquivalência como critério de equilíbrio. Esses parâmetros são referentes as quantidades transferidas em cada um dos processos ambientais considerados (difusão, deposição, resuspensão, dentre outros). Passando a equação balanço de massa em estado estacionário a ser escrita conforme a Equação 38, na sua forma mais geral:

$$E_i + \left(C_{j,i}G_i\right) + \left(\sum D_{ki}Q_k\right)_{entrada} = Q_i\left(\sum D_{ik} + D_{Ai} + D_{Ri}\right)_{saída} \quad (38)$$

Onde o subscrito $_i$ é referente ao compartimento ambiental analisado, $_j$ é referente a substância química, $_k$ é referente ao compartimento ambiental adjacente, $_A$ é referente a corrente advectiva e $_R$ é referente a reação (geralmente a taxa de degradação). Q é a aquivalência ($mol.m^{-3}$), D é o parâmetro de transporte ($m^3.h^{-1}$), E é a emissão direta ($mol.h^{-1}$). O termo advectivo (referente ao movimento do fluido) é calculado através da multiplicação da concentração prévia (C, $mol.m^{-3}$) e da vazão de fluido (G, $m^3.h^{-1}$) nas correntes advectivas de entrada.

O modelo é então construído ao se considerar cada compartimento ambiental principal como um bloco homogêneo e aplicar à cada bloco a equação geral de balanço de massa em estado estacionário (Equação 38) fazendo modificações segundo as premissas adotadas. Esse tipo de abordagem traz como uma das vantagens o entendimento da distribuição de um produto químico entre os ambientes e o seu destino final necessitando de um menor esforço computacional. Entretanto essa suposição de homogeneidade pode mascarar informações importantes que possam vir a surgir da modelagem, podendo ser necessária a divisão desses blocos em segmentos cada vez menores, a fim de melhor descrever o ambiente real (LAANE et al., 2011).

3.2.
Metais

Os metais são elementos que fazem parte da estrutura de diferentes tipos de rochas e minerais e estão presentes de maneira distinta na crosta terrestre (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961). Alguns deles, como Cr, Cu, Fe e Zn, são necessários para o funcionamento dos organismos, podendo variar desde reguladores metabólicos até componente estrutural das proteínas (Zn, Cu), sendo essenciais em funções bioquímicas e biológicas para a manutenção da vida (KUMAR et al., 2010; LAND et al., 2018; LOUREIRO, 2006; TAVARES, 2013). Apesar de presentes na crosta terrestre, até mesmo os metais necessários a manutenção da vida tem o potencial de se tornarem tóxicos quando em quantidades elevadas (TAVARES, 2013).

A definição de micropoluentes é dada como substâncias que apresentam características de toxicidade, persistência e bioacumulação, que podem acarretar efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos (AEMIG; HÉLIAS; PATUREAU, 2021). Os metais podem ser considerados micropoluentes inseridos nos compartimentos ambientais através da ação natural (fontes geológicas) ou através das atividades antropogênicas (desenvolvidas pelo ser humano) (BENEDETTI, 2011; DE LACERDA, 1994; EPA, 2005; NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022; QUINETE; HAUSER-DAVIS, 2021; RAGGI, 2020; REBELO, 2016).

Diversos tipos de atividades humanas podem liberar metais no meio ambiente, como a agricultura, mineração e processos de fabricação industrial, dentre outras. Entretanto as atividades do cotidiano também podem ser importantes fontes de inserção de metais na natureza, como uso de veículos automotivos, utilização de água em residências e de produtos que contenham metais em sua composição (detergentes, tintas), sendo de extrema importância o descarte adequado dos resíduos dessas atividades nos seus pós-uso (BENEDETTI, 2011; DE LACERDA, 1994; EPA, 2005; NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022; QUINETE; HAUSER-DAVIS, 2021; RAGGI, 2020; REBELO, 2016).

Quinete e Hauser-Davis (QUINETE; HAUSER-DAVIS, 2021) indicam em seu trabalho de revisão que As, Cd, Cr, Cu e Pb podem ser encontrados em águas para consumo humano nos níveis máximos estabelecidos pela Agência de

Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). Esses metais podem ser oriundos da lixiviação de canos ou de equipamentos presentes do sistema de distribuição de água. Nesse estudo, alguns dos trabalhos apresentados pelas autoras demonstram que a exposição a esses metais de forma crônicas através do consumo de água potável, mesmo que em baixas quantidades, podem resultar em efeitos tóxicos ao sistema imunológico.

Segundo Silva (SILVA, 2007), alumínio (Al), cálcio (Ca), Cr, Cu, Fe, potássio (K), Mn, Ni, Pb, platina (Pt), silício (Si) e Zn são os principais metais provenientes da exaustão dos veículos automotores. Cádmio, Cu e Fe também podem ser liberados no meio ambiente devido ao atrito dos pneus com as rodovias e devido ao desgaste de peças automotoras. Manganês e Pb são empregados como aditivos de combustíveis e são passíveis de serem lançados no meio ambiente através da queima de combustíveis fósseis (RAGGI, 2020).

Os metais quando liberados no meio ambiente persistem por muito tempo, por serem de difícil degradação, tendendo então a se acumular e migrar ao longo do tempo entre o ar, a água, as partículas suspensas, o solo, o sedimento, as plantas e os animais expostos, sendo de extrema importância o seu controle e mitigação de fontes de exposição (DE LACERDA, 1994; LIU et al., 2019; LOUREIRO, 2006; NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022; REBELO, 2016). Ao serem liberados no ar, os metais podem ser depositados na água, no solo ou em regiões impermeáveis. Fontes irregulares de descarte na água, escoamento superficial de água e do solo também podem contribuir com o transporte dos metais (NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022; REBELO, 2016).

Em ambientes lagunares os metais tendem a se depositar rapidamente, devido à baixa energia hidrodinâmica desses corpos d'água, sendo encontrados em maiores concentrações nos sedimentos (LOUREIRO, 2006). Essa deposição depende não somente da baixa energia hidrodinâmica das águas atrelada ao tamanho e natureza da partícula mas é fortemente influenciada pela presença ou ausência de matéria orgânica e espécies complexantes, como óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e sulfetos metálicos, onde a disponibilidade dos metais no sedimento vai depender do quão forte é essa interação (JESUS et al., 2004; VOIGT, 2015). A presença de gases tóxicos como o sulfídrico (H_2S), carbônico (CO_2) e metano (CH_4) também podem colaborar com a precipitação de metais, como Cu, Cr, Fe, Ni e Pb (SEAS, 2013).

A biodisponibilidade de metais nesses ambientes é fortemente dependente de propriedades como pH, oxigênio dissolvido, presença de substâncias orgânicas e a especiação química (DE ALMEIDA RODRIGUES et al., 2022; DE LACERDA, 1994; NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022), sendo então característica de cada metal em cada ambiente. Todavia estudos realizados, em diferentes regiões, apontam a presença de metais em diferentes organismos, como plantas aquáticas (macrófitas), crustáceos, caranguejos, lagosta, camarão e peixes (fígado, músculo e bílis) (BERALDI et al., 2019; DE ALMEIDA RODRIGUES et al., 2022; HAUSER-DAVIS et al., 2012; MAURYA et al., 2019).

O contato dos seres humanos com metais pode ocorrer através da ingestão de alimentos contaminados (carnes, frutas, mariscos, ostras, peixes e vegetais), inalação ou absorção através do contato direto, sendo a primeira a via mais comum (NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022; REBELO, 2016). Alguns metais causam sintomas leves quando a exposição é pequena, entretanto quando em quantidades elevadas podem acarretar problemas mais graves como lesões no sistema hepático, distúrbios neurológicos, cardiovasculares e até mesmo câncer (MAURYA et al., 2019; NAG; O'ROURKE; CUMMINS, 2022).

A Tabela 3 apresenta algumas das fontes de metais para o meio ambiente e os principais órgãos humanos que podem ser afetados e os efeitos que o contato por tempo prolongado ou com altas concentrações podem acarretar na saúde humana para os metais que serão o foco do estudo da presente Tese.

Tabela 3 - Fontes de inserção no meio ambiente, principais órgãos humanos afetados e efeitos adversos dos metais sobre a saúde humana

Metais	Fontes Naturais	Fontes Antrópicas	Órgãos afetados	Efeitos adversos sobre a saúde humana
Cádmio	Atividade vulcânica, erosão de rochas sedimentares e incêndios florestais.	Processos industriais (fabricação de ligas metálicas, cimento, pigmentos, estabilizantes, PVC), fabricação e reciclagem de baterias, fertilizantes agrícolas, esgotos industriais, atrito dos pneus dos veículos, como impureza em tubos de Zn galvanizado, aquecedores de água, bebedouros e torneiras.	Baixa dosagem (rins), alta dosagem (pâncreas, testículos, glândulas salivares, coração e rins) e ossos.	Pode provocar alterações neurológicas, olfativas, no sistema nervoso, no sistema visual, no sistema cardiovascular, pneumonite química, diabetes, edema pulmonar, câncer, falência de órgãos e doença de Itai-itai.
Cromo	Erosão de rochas e poeira vulcânicas.	Processos industriais (fabricação de ligas metálicas, tintas, pigmentos e curtumes), fabricação e reciclagem de baterias, preservação de madeira, mineração, queima de combustíveis fósseis, madeira e papel, despejo de esgotos e usado em: detergente, fungicida, fotografias e no controle de corrosão.	Pele, fígado e rins.	Pode provocar dermatite de contato, ulceração de pele, perfuração do septo nasal, falência renal e hemorragia no fígado.
Cobre	Erosão de rochas e erupções vulcânicas.	Mineração, fundição, queima de carvão, incineração, agricultura, fabricação e reciclagem de baterias, preservação de madeira, tratamento de esgoto, aditivos em	Fígado, rins, sistema reprodutor.	Pode provocar náuseas, vômito, dor abdominal, diarreia, letargia, dano renal e hepático, infertilidade e imunissupressão.

		alimentos, resíduo de sistemas elétricos e desgaste de peças automotoras.		
Ferro	Erosão de rochas.	Processos industriais (fabricação de aço, liga metálica, pigmentos), metalurgia, desinfetantes, aditivos de combustíveis e desgaste de peças metálicas de veículos.		*Apesar de não ser tóxico, altas concentrações podem conferir sabor às águas.
Manganês	Erosão de rochas.	Processos industriais (fabricação de liga de Fe, pilhas e produtos químicos oxidantes) e aditivo de combustíveis.	Alta dosagem (sistema nervoso central).	Pode causar euforia, impulsos, insônia, dor de cabeça, cãibras, distúrbios na fala e incapacidade em geral.
Níquel	Atividade vulcânica e erosão de rochas.	Processos industriais (produção de papel, metais não ferrosos, ligas metálicas), fabricação e reciclagem de baterias, siderurgia, galvanoplastia, indústria petroquímica, operação de sucatas e despejo de esgotos.	Pele, pulmão e tecidos nasais.	Pode causar alergia de pele, bronquite, asma, enfisema pulmonar e câncer.
Chumbo	Pouco comum.	Processos industriais (fabricação de ligas metálicas, tintas, esmaltes, vidros), baterias, inseticidas, operação de sucatas e aditivo de combustíveis.	Fígado, sangue, rins, tecido ósseo, sistema cardiovascular e sistema reprodutor.	Pode provocar anemia, fadiga, distúrbios do sono, danos à tireoide e no desenvolvimento de células ósseas, problemas neurológicos, renais, relacionados à fertilidade, aumento da pressão sanguínea e câncer.

Zinco	Erosão de rochas.	Processos industriais (fabricação de tintas, cremes, protetores solares e cimentos dentários), galvanoplastia, mineração, fertilizantes agrícolas, fabricação e reciclagem de baterias, preservação de madeira, vulcanização de pneus e despejo de esgotos.	Pele e sistema reprodutor.	Pode provocar irritação cutânea, anemia, náuseas, vômito, esterilidade e deficiência de Cu.

Fonte: Modificado de BENEDETTI (2011), DE LACERDA (1994), EPA (2005), FERNANDES; MAINIER (2014), NAG; O'ROURKE; CUMMINS (2022), QUINETE; HAUSER-DAVIS (2021), RAGGI (2020) e REBELO (2016)

3.3.
Área de Estudo

3.3.1.
Lagoas Costeiras

As lagoas costeiras são formações, oriundas da elevação do nível do mar no período do Holoceno/Pleistoceno e posterior formação de restingas arenosas (pelos movimentos marinhos), que são facilmente encontradas por todo o mundo, estando presentes em maior quantidade em regiões de baixa latitude do globo terrestre (equatorial e tropical). Ocupam cerca de 13 % da área costeira mundial e são depressões costeiras de transição entre o continente e o oceano, que apresentam como característica típica a baixa profundidade (CRUZ, 2019; KJERFVE, 1986).

Kjerfve (KJERFVE, 1994) definiu as lagoas costeiras como: “corpos d`água interiores, geralmente orientados paralelo à costa, separado do oceano por uma barreira, ligada ao oceano por uma ou mais entradas restritas que permanecem abertas pelo menos intermitentemente e têm profundidades de água que raramente ultrapassam alguns metros”, sendo essa uma definição bem aceita.

Kjerfve (KJERFVE, 1986, 1994) também classificou as lagoas de acordo com suas características geográficas, hidrológicas e oceanográficas. Segundo ele as lagoas podem ser classificadas através do tipo de ligação feita com o mar, sendo classificadas como: sufocadas, restritas ou com vazamento (aberta). A lagoa sufocada apresenta apenas um estreito canal de ligação com o mar, o que resulta em um grande tempo de residência das suas águas, em virtude da estrita ligação com o mar sofre pouca influência das marés sendo o vento a força predominante para a circulação das águas. Devido a essas características, esse tipo de lagoa apresenta características de maior estratificação e é mais impactada por variações climáticas. São exemplos de lagoas sufocadas a Lagoa Rodrigo de Freitas, o Complexo Lagunar de Jacarepaguá, ambas localizadas no Rio de Janeiro e a Lagoa dos Patos, localizada no Rio Grande do Sul.

A lagoa com vazamento apresenta vários canais de ligação com o mar, sendo considerada como praticamente aberta, o que possibilita uma grande troca com o oceano e permite que a lagoa sofra grande influência das correntes marinhas. Já a lagoa restrita é composta por múltiplos canais de ligação com o

oceano, onde a quantidade de canais ainda não é suficiente para permitir uma troca contínua. As correntes de ventos ainda são muito influentes na circulação das suas águas (KJERFVE, 1986, 1994).

Por se tratarem de regiões alagadiças intermediárias entre o continente e o oceano, acabam servindo como corpo receptor de todo o fluxo de água da sua bacia de drenagem, funcionando então como uma bacia de acúmulo de água e de rápido depósito de sedimentos (LOUREIRO et al., 2009). Essa característica permite que as lagoas costeiras sejam capazes de retratar a situação da região à que pertencem servindo como um indicador ambiental (CRUZ, 2019; SAMPAIO, 2008).

3.3.2.
Lagoa Rodrigo de Freitas

A Lagoa Rodrigo de Freitas (Figura 2), região costeira da zona sul do Rio de Janeiro (22°57'02"S; 043°11'09"W), situa-se numa área extremamente urbanizada do sudeste brasileiro próxima as praias do Leblon e de Ipanema (FONSECA et al., 2011).

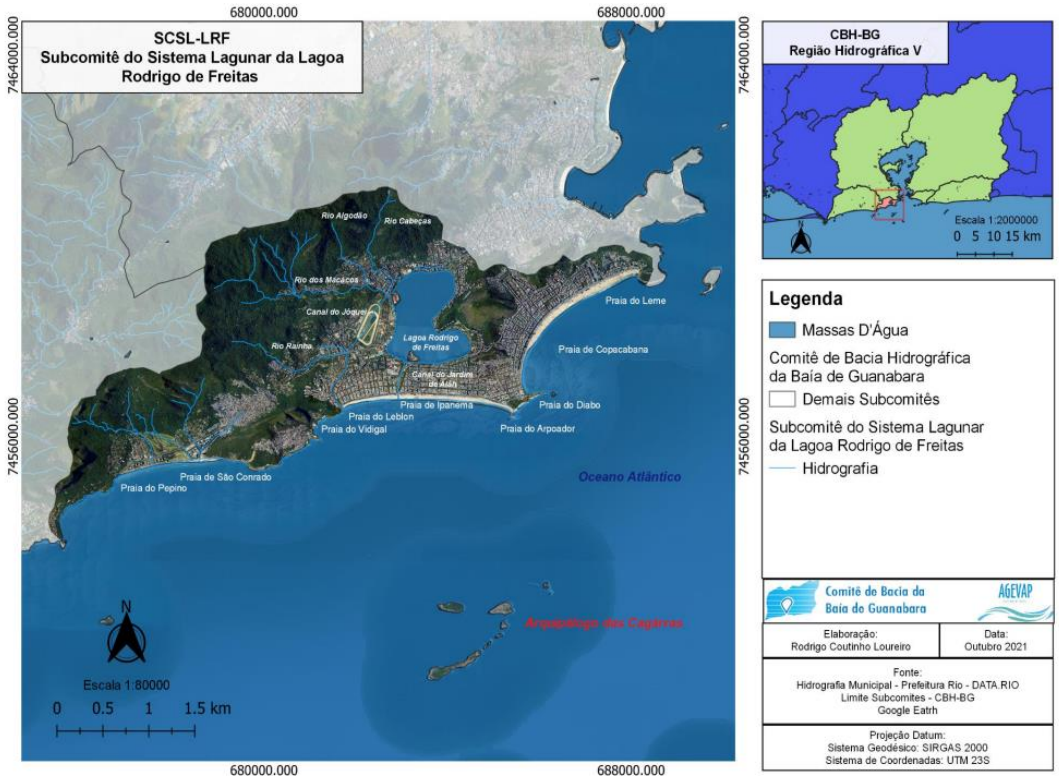


Figura 2 - Mapa de localização e de massas d'água da região da Lagoa Rodrigo de Freitas

Fonte: CBH-BG (2022b)

A região apresenta um clima tropical, quente e úmido, com épocas de chuvas abundantes (verão) e épocas de chuvas escassas (inverno), mas com média de chuvas anuais variando entre 1.000-2.000 mm, sendo a média dos últimos 20 anos de 1.511,3 mm (GEO-RIO, 2020) e com temperatura média de 26,5 °C (LOUREIRO, 2006).

A bacia hidrográfica da Lagoa compreende uma área de cerca de 32 km² (SEMADS, 2001) com ventos predominantes nos quadrantes leste-sul e oeste-norte entre 0,5 e 2,0 $m.s^{-1}$, na maior parte do ano, apresentando uma média de 1 m/s (INEA, 2020a).

A urbanização e o histórico de ocupação da região modificou o espelho d'água da lagoa reduzindo em cerca de 1/3 a sua área (LOUREIRO et al., 2009) dando lugar, em sua grande maioria, a imóveis habitacionais (CBH-BG, 2022b). Esse espelho d'água atualmente cobre uma área de $2{,}26x10^6$ m² com uma profundidade média de 2,80 m (LOUREIRO et al., 2009; SEMADS, 2001; SIGNORI; FELIZARDO; ENRICH-PRAST, 2020).

Sua bacia de drenagem abrange os bairros Alto da Boa Vista, Gávea, Ipanema, Jardim Botânico, Lagoa e Leblon, regiões de significativa densidade demográfica (Figura 3) (CBH-BG, 2022b). O complexo fluxo de águas na lagoa ocorre através da sua conexão com o mar, pelo canal do Jardim de Alah (comprimento de 800 m, largura entre 10-18 m e profundidade de 0,70 m) (SOUZA et al., 2011) e pelo deságue dos seus principais afluentes: rios Cabeça, Macacos e Rainha, que adentram na lagoa na região noroeste com fluxos de águas de 0,03, 0,03 e 0,08 $m^3.s^{-1}$, respectivamente (GONZALEZ; PARANHOS; LUTTERBACH, 2010). Entretanto o canal do jardim de Alah, em grande parte do tempo encontra-se assoreado, o que reduz a renovação das águas da lagoa para cerca de 365 dias ou mais, podendo ser classificada segundo a denominação de Kjerfve como lagoa sufocada (KJERFVE, 1986, 1994; NEVES et al., 2020; SIGNORI; FELIZARDO; ENRICH-PRAST, 2020; SOUZA et al., 2011).

A crescente população local e o intenso fluxo de veículos no seu entorno contribuíram ao longo dos anos para o aumento da poluição na região em virtude de uma maior descarga de poluentes (DA FONSECA et al., 2014), como os metais, visto que esses poluentes chegam as lagoas costeiras através de diferentes fontes, como lançamento direto, deposição atmosférica e entrada através de correntes de água.

A alta densidade demográfica da região atrelada ao lançamento de esgoto com baixo ou nenhum tratamento, a grande malha viária e o intenso fluxo veicular no entorno da lagoa e o baixo índice de troca das suas águas contribuem para o aporte de produtos químicos na lagoa que impactam diretamente, em geral de forma negativa, na qualidade da sua água (CBH-BG, 2022b).

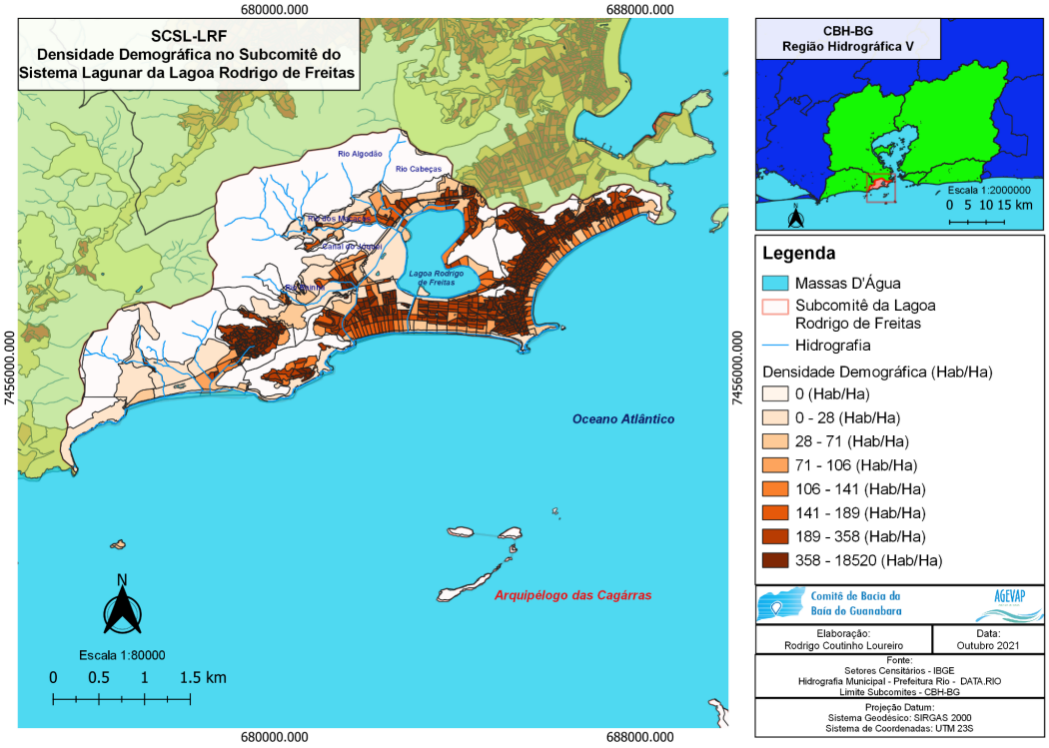


Figura 3 - Mapa de densidade demográfica da região da Lagoa Rodrigo de Freitas

Fonte: CBH-BG (2022b)

Segundo a legislação ambiental (CONAMA, 2005; RIO, 2000) suas águas são classificadas como salobras de classe 2, o que permite contato secundário como práticas esportivas, recreativas e de pesca amadora. A região além de apresentar, em seu entorno, uma grande malha rodoviária e habitacional, exibe uma colônia de pescadores que sobrevivem da pesca artesanal na lagoa (CBH-BG, 2022b).

A grande importância da lagoa não está somente em funcionar como ponto turístico. Ela também serve como fonte de alimento para população local, através das atividades pesqueiras desenvolvidas na região, e como palco de diferentes práticas esportivas, tendo sido o cenário da canoagem durante as olimpíadas do Rio em 2016 (CBH-BG, 2022b; GONZALEZ; PARANHOS; LUTTERBACH, 2010).

Apesar de toda a sua importância, porém, ela ainda é considerada uma das mais poluídas do sudeste brasileiro (DA FONSECA et al., 2014).

3.3.3.
Complexo Lagunar de Jacarepaguá

O Complexo Lagunar de Jacarepaguá (Figura 4) localiza-se na região costeira da zona oeste do Rio de Janeiro (22°59'S; 43°23'W). Está situado na bacia hidrográfica de Jacarepaguá que abrange os bairros do Anil, Barra da Tijuca, Camorim, Cidade de Deus, Curicica, Freguesia, Gardênia Azul, Grumari, Itanhangá, Jacarepaguá, Joá, Pechincha, Praça Seca, Recreio dos Bandeirantes, Tanque, Taquara, Vargem Grande e Vargem Pequena (SEMADS, 2001). Sua bacia hidrográfica tem uma extensão de cerca de 300 km² e é delimitada pelos maciços da Tijuca, a leste, e da Pedra Branca, a oeste (RIOAGUAS, 2020; SEMADS, 2001). O complexo é formado por quatro lagoas: Jacarepaguá, Camorim, Tijuca e Marapendi.

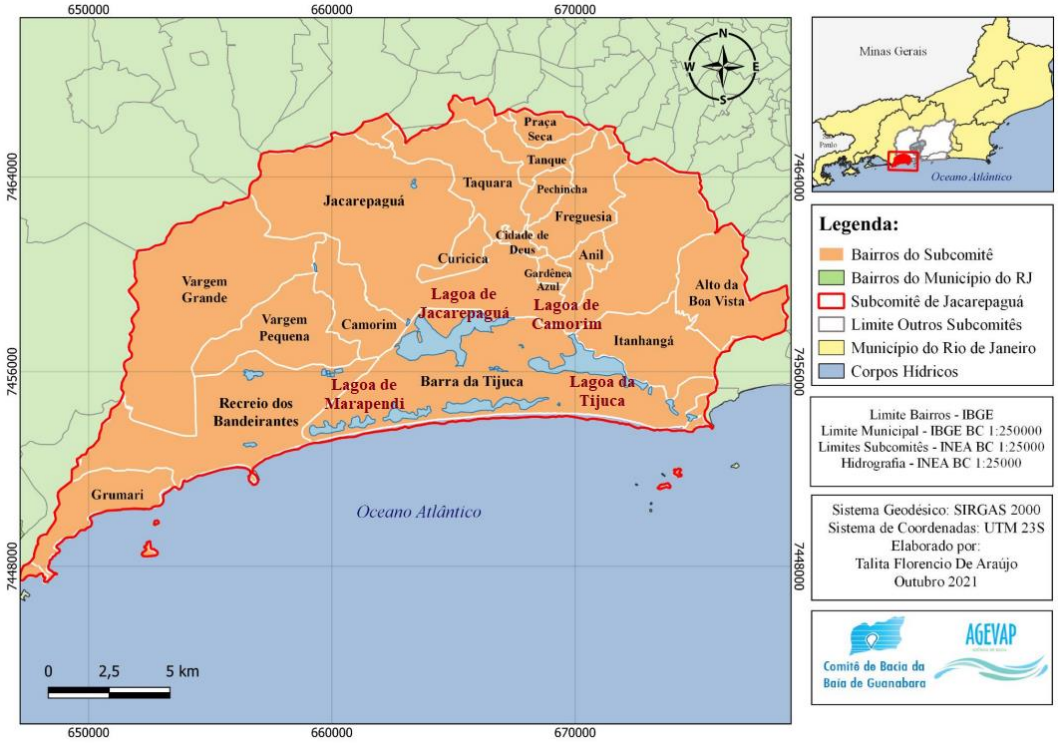


Figura 4 - Mapa de localização do Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Fonte: Modificado de CBH-BG (2022a)

As lagoas de Jacarepaguá, Camorim e Tijuca formam um sistema interligado que juntos apresentam um espelho d'água de cerca de 9,3 km² (RIOAGUAS, 2020; SEMADS, 2001). A Lagoa de Jacarepaguá (a oeste) é a lagoa localizada mais ao interior do sistema com espelho d'água de 3,7 km² e profundidade média de 3,3 m. A Lagoa da Tijuca (a leste) liga-se ao mar através do canal da Joatinga e as Lagoas de Marapendi e Camorim, e apresenta o maior espelho d'água, 4,8 km² e profundidade média de 2,1 m. A Lagoa de Camorim funciona na prática como um canal de ligação entre as lagoas de Jacarepaguá e Tijuca com espelho d'água de 0,8 km² e profundidade média de 1,3 m (LYRA et al., 2020; REBELO, 2016; RIOAGUAS, 2020; SAMPAIO, 2008; SEMADS, 2001). Devido a sua localização mais interior o tempo de renovação das águas da Lagoa de Jacarepaguá (184,8 dias) é superior ao da lagoa da Tijuca (152,8 dias) (SEAS, 2013).

A Lagoa de Marapendi, lagoa mais isolada do complexo lagunar, apresenta-se como uma estreita faixa com cerca de 350 m de largura e 10 km de comprimento. Seu espelho d'água tem 3,5 km² e profundidade média de 1,8 m (LYRA et al., 2020; REBELO, 2016; SEMADS, 2001). Seu formato alongado dificulta a renovação de suas águas com tempo médio de renovação de 172,9 dias (SEAS, 2013).

A bacia de drenagem do Complexo Lagunar de Jacarepaguá (Figura 5) engloba os rios Guerenguê, Camorim, Pavuninha, Arroio Pavuna (que deságuam na Lagoa de Jacarepaguá), Anil, Arroio Fundo (que deságuam na lagoa de Camorim), Retiro e Cachoeira (que deságuam na Lagoa da Tijuca) (CBH-BG, 2022a; IBGE, 2019; INEA, 2021). Esses rios deságuam nas Lagoas da Tijuca, Jacarepaguá e Camorim com vazões totais de 0,58 $m^3.s^{-1}$, 0,78 $m^3.s^{-1}$ e 1,58 $m^3.s^{-1}$, respectivamente (SMAC, 1998), carregando consigo poluentes e sedimentos desses rios (SEAS, 2013). A Lagoa de Marapendi não recebe nenhum fluxo contínuo de água (FERNANDES, 1997; FERNANDEZ; CONTI; PATCHINEELAM, 1994), mas recebe os efluentes de grande parte dos domicílios dos bairros da Barra da Tijuca e Recreio dos Bandeirantes (SEAS, 2013). A sua ligação principal ocorre com a Lagoa da Tijuca através do canal de Marapendi.

A conexão das lagoas com o mar ocorre quase exclusivamente através do canal da Joatinga, situado a leste da Lagoa da Tijuca, uma vez que o canal das taxas (oeste da Lagoa de Marapendi) encontra-se assoreado a maior parte do

tempo (LYRA et al., 2020). Podendo, o complexo lagunar, ser considerado como bem misturado e semi-enclausurado (FERNANDES, 1997).

Figura 5 - Rios constituintes da bacia de drenagem do Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Fonte: Modificado de IBGE (2019) e INEA (2021)

Esses rios, principalmente os rios Guerenguê, Arroio Pavuna, Arroio Fundo, Anil e Retiro, passam por regiões de alta densidade demográfica (Figura 6) e, segundo relatado no relatório de territorialidade hídrica do Comitê de Bacias Hidrográficas (CBH-BG, 2022a), o entorno desses rios apresenta uma grande ocupação de comunidades, loteamentos e aglomerados subnormais (denominação dada para ocupações irregulares). Este tipo de ocupação reflete diretamente nas condições sanitárias onde o lançamento de rejeitos com baixo ou nenhum tratamento ocorre diretamente no corpo hídrico.

A região da baixada de Jacarepaguá também é uma região que desenvolve diferentes tipos de atividades industriais, como indústria de alimentos, automotiva, farmacêutica e química (produção de concreto, vidro, papel, granito e mármore). Atividades como gráficas, lavanderias e garagens de ônibus, que são potencialmente poluidoras, também são desenvolvidas na região (BENEDETTI, 2011).

Fernandes e colaboradores (FERNANDES et al., 1994; FERNANDEZ; CONTI; PATCHINEELAM, 1994) apontaram, em dois trabalhos, o Rio Arroio Pavuna como um dos mais expressivos no aporte de metais para a Lagoa de Jacarepaguá. Essa alta densidade demográfica atrelada a esses tipos de lançamentos contribuem significativamente para o aporte de contaminantes no Complexo Lagunar de Jacarepaguá, principalmente nas Lagoas de Jacarepaguá, Camorim e Tijuca (CBH-BG, 2022a; SOUZA, 2018).

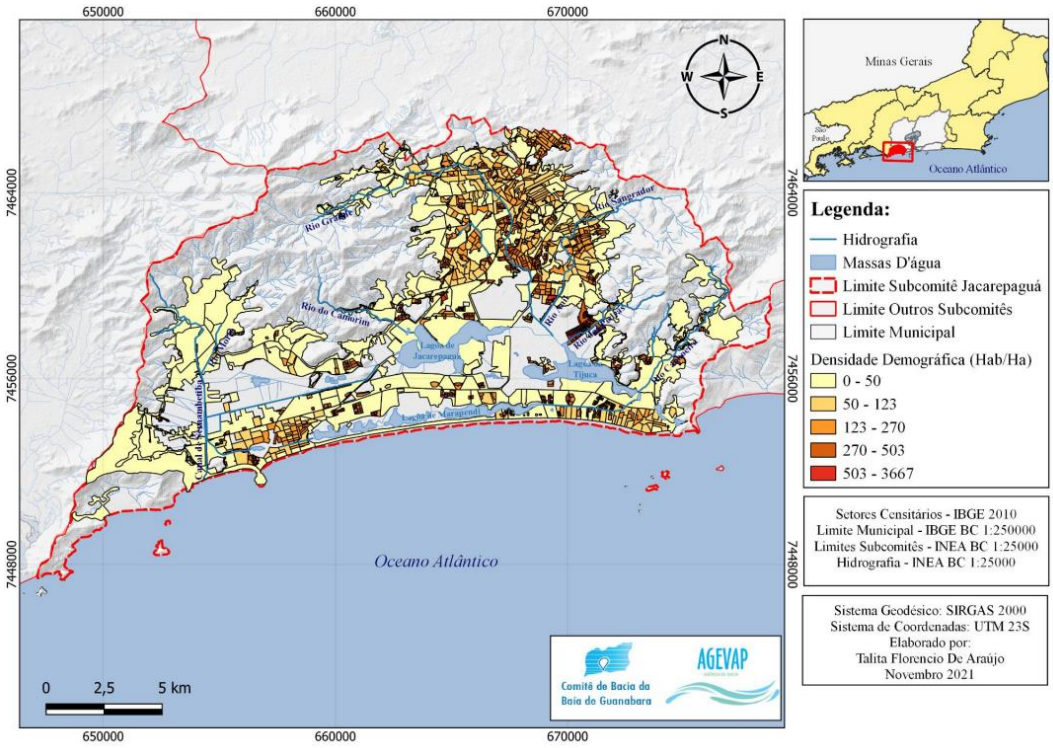


Figura 6 - Mapa de densidade demográfica da região do Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Fonte: CBH-BG (2022a)

Por se tratar de uma região de clima tropical, quente e úmido, apresenta uma estação seca e fria (inverno) e uma estação chuvosa e quente (verão). As médias anuais das chuvas na região variam entre 780-2220 mm com valores médios dos últimos 16 anos de 1369,03 mm (GEO-RIO, 2021). A temperatura ao longo do ano varia entre 16-32 ºC, com temperatura média de 24 ºC (CYPRIANO, 2009; REBELO, 2016). Os ventos na região são predominantes nos quadrantes leste-sul e oeste-norte com maior constância de velocidades de 0,5 e 2,0 $m.s^{-1}$, na maior parte do ano, apresentando uma média de 1 $m.s^{-1}$ (INEA, 2020a).

Segundo a legislação ambiental (CONAMA, 2005; RIO, 2000), as águas das lagoas são classificadas como salobras de classe 1, o que permite recreação de contato primário e as águas de seus afluentes são classificadas como doces de classe 2, o que permite contato primário como práticas esportivas, recreativas e de pesca (CONAMA, 2005; SEAS, 2015).

O complexo lagunar situa-se numa área residencial e acaba funcionando como bacia de acumulação que posteriormente desagua na praia da Barra, uma vez que seus rios afluentes recebem quantidades excessivas de poluentes por

passarem por regiões de alta densidade demográfica e industrializadas (CBH-BG, 2022a; FERNANDEZ; CONTI; PATCHINEELAM, 1994; INEA, 2020b).

A crescente urbanização da região aumentou não só as cargas lançadas nos rios afluentes como também aumentou o fluxo de veículos nas malhas viárias da região, onde o transporte ocorre essencialmente através de rodovias, o que pode aumentar significativamente o aporte de metais nessas lagoas (FREITAS, 2009). Trabalhos de monitoramento realizados na região mostraram que as lagoas apresentam concentrações elevadas de metais (BENEDETTI, 2011; FERNANDES et al., 1993, 1994; FERNANDEZ; CONTI; PATCHINEELAM, 1994; SEAS, 2013; SMAC, 1998; SOUZA, 2018).

3.4.
Legislação Ambiental Brasileira

No que tange aspectos ambientais a legislação brasileira apresenta várias resoluções, portarias e normas que descrevem os limites máximos permitidos ou aceitáveis para a manutenção da qualidade do meio ambiente. Essa legislação é bastante abrangente, similar a de países desenvolvidos de primeiro mundo (SANTANA, EDUARDO; DA CUNHA, KAMYLA BORGES; FERREIRA, ANDRÉ LUIS; ZAMBONI, 2012).

Em 15 de junho de 1989 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR) através da resolução n° 005/89 (CONAMA, 1989). Esse programa tinha como finalidade ser um dos instrumentos básicos da gestão ambiental, no que diz respeito a qualidade do ar. Através dele foram definidos os termos de limites máximos de emissão, bem como os padrões de qualidade do ar: primário e secundário. Segundo este programa, definem-se padrão primário e secundário, respectivamente, como: concentrações acima das quais poderão afetar a saúde populacional (níveis máximos toleráveis) e concentração mínima que se prevê efeito adverso para o bem-estar populacional (níveis desejáveis).

Posteriormente os valores de padrões de qualidade do ar foram aprovados pelo CONAMA por meio da resolução n° 003/90 (CONAMA, 1990). Nessa resolução foram estabelecidos valores de concentração média em 24 horas e anual para partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. Essa resolução

foi revogada através da resolução n° 491/18 (CONAMA, 2018), atualmente em vigor, onde foram estabelecidos valores de concentração de padrões primário, secundário e final. Somente nessa resolução o Pb foi incluído, apresentando a concentração máxima permitida de 0,5 $mg.m^{-3}$ (média anual). Os outros metais não são diretamente legislados e pode-se utilizar como referência os valores de material particulado, partículas totais em suspensão, fumaça ou partículas inaláveis, a depender do tamanho da partícula.

As legislações amplamente utilizadas para água são as resoluções n° 357/05 e 430/11 (CONAMA, 2005, 2011) que tratam respectivamente sobre padrões de qualidade dos corpos d'água e padrões para o lançamento de efluentes. Nelas são especificadas as concentrações máximas permitidas dos poluentes, que devem ser monitoradas pelos órgãos reguladores, de acordo com o tipo de uso da água.

A resolução n° 420/09 (CONAMA, 2009) dispõe sobre a qualidade do solo. Nela são instituídos os valores de concentração permitida para diversas substâncias químicas, desde pesticidas, compostos orgânicos, até metais. Os valores para solos são definidos de acordo com o seu tipo de uso (agrícola, residencial ou industrial), trazendo também valores orientadores para águas subterrâneas. O estado de São Paulo apresenta legislação própria para contaminação do solo e de água subterrânea, através da decisão de diretoria n° 195/05 da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) (CETESB, 2005), que apresentam valores de concentrações máximas permitidas iguais as da resolução n° 420/09 para Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb.

Outra lei que também trata sobre águas subterrâneas é a resolução n° 396/08 (CONAMA, 2008) onde os valores máximos permitidos são definidos de acordo com o seu uso. A água empregada para consumo ou recreação apresenta valores mais restritivos que a água usada para irrigação e dessedentação de animais. Não somente o CONAMA dispõem de legislações relacionadas às aguas subterrâneas, o Ministério da Saúde (MS) conta com a portaria MS 888/2021 que tratam do controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano (MS, 2021).

Regiões sedimentares apresentam legislação própria como é o caso da resolução n° 454/12 (CONAMA, 2012), atualmente em vigor, e que revogou a resolução n° 344/04 (CONAMA, 2004), que tratam do material a ser dragado em águas nacionais estabelecendo as suas diretrizes gerais. Apesar dos sedimentos

serem considerados como solos submersos eles apresentam as suas especificidades e a resolução n° 420/09 não se aplica diretamente a eles, a não ser que o material dragado seja disposto no solo e não em regiões alagadas.

Mais recentemente a resolução n° 498/20 (CONAMA, 2020) foi instituída visando minimizar os impactos ambientais causados pela geração de efluentes ao tratar especificamente da produção e da possibilidade do uso de biossólidos. Já a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) conta com a instrução normativa n° 88/21 que estabelece as concentrações máximas toleráveis de contaminantes em alimentos (ANVISA, 2021). Nesta os metais citados são As, Cd, Pb, Cr, Cu, Hg e Sn. Alimentos destinados a crianças e lactantes devem conter concentrações máximas de 0,01 $mg.kg^{-1}$ de Cd, já para peixes a concentração não deve ultrapassar 0,05 e 0,30 $mg.kg^{-1}$ para Cd e Pb, respectivamente.

A Tabela 4 compila os principais valores de concentração máxima permitida para metais nas principais legislações vigentes para cada compartimento ambiental.

Tabela 4 - Concentração máxima permitida para metais, pelas leis vigentes, nos diferentes compartimentos ambientais

	CONAMA 491/18	**CONAMA 357/05**		**CONAMA 430/11**	**MS 888/21**	**CONAMA 420/09**	**CONAMA 454/12**			
							Material a ser dragado [f]			
Metais	Ar ($mg.m^{-3}$)	Água Doce - Classe 1[a] e 2[b] ($mg.L^{-1}$)	Água Salobra - Classe 1[c] e 2[d] ($mg.L^{-1}$)	Efluente ($mg.L^{-1}$)	Potabilidade ($mg.L^{-1}$)	Solo [e] ($mg.kg^{-1}$)	Água Doce - Classe 1 ($mg.kg^{-1}$)	Água Doce - Classe 2 ($mg.kg^{-1}$)	Água Salobra - Classe 1 ($mg.kg^{-1}$)	Água Salobra - Classe 2 ($mg.kg^{-1}$)
Cd	-	0,001	0,005	0,2	0,003	8	0,6	3,5	1,2	7,2
Cr	-	0,05	0,05	1,1	0,05	300	37,3	90	81	370
Cu	-	0,009	0,005	1,0	2,0	400	35,7	197	34	270
Fe	-	0,3	0,3	15,0	0,3	-	-	-	-	-
Mn	-	0,1	0,1	1,0	0,1	-	-	-	-	-
Ni	-	0,025	0,025	2,0	0,07	100	18	35,9	20,9	51,6
Pb	0,5	0,01	0,01	0,5	0,01	300	35	91,3	46,7	218
Zn	-	0,18	0,09	5,0	5,0	1000	123	315	150	410

[a] águas que podem ser utilizadas para consumo humano (após tratamento simplificado), recreação de contato primário e irrigação

[b] águas que podem ser utilizadas para consumo humano (após tratamento convencional), recreação de contato primário, irrigação e pesca

[c] águas que podem ser utilizadas para consumo humano (após tratamento convencional ou avançado), recreação de contato primário, irrigação e pesca

[d] águas que podem ser utilizadas para pesca amadora e recreação de contato secundário

[e] os valores aqui apresentados são os valores de investigação (concentração acima da qual existe risco potencial) para uma área residencial

[f] os valores aqui apresentados são os valores de classificação do material a ser dragado quando disposto em água, para disposição desse material em solo deve-se utilizar os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 420/2009 (CONAMA, 2009)

4.
Metodologia

O presente trabalho foi dividido em duas etapas: a primeira etapa consiste da modificação de um modelo desenvolvido por Chang e Li (CHANG; LI, 2020) que é um modelo de balanço de massa em estado estacionário baseado no critério de aquivalência e aplicação na Lagoa Rodrigo de Freitas, que será tratado como **Estudo de Caso 1**. A segunda etapa trata da modificação do modelo QWASI desenvolvido por Mackay, Joy e Paterson (MACKAY; JOY; PATERSON, 1983) e aplicação no Complexo Lagunar de Jacarepaguá, que será citado como **Estudo de Caso 2.**

Todos os aspectos referentes a modificação, construção e resolução do modelo bem como a delimitação das áreas de estudo serão abordados nesse tópico. Entretanto devido a algumas similaridades, esses aspectos serão apresentados em conjunto.

4.1.
Delimitação das áreas de estudo

A delimitação das áreas de estudo e a determinação das áreas dos compartimentos ambientais foram realizadas através do software de geoprocessamento quantum gis (QGIS, 2021), utilizando como suporte imagens de satélite do google maps (GOOGLE, 2021) e arquivos no formato shapefiles da malha territorial disponibilizados pelo IBGE (IBGE, 2019).

4.1.1.
Lagoa Rodrigo de Freitas

A Lagoa Rodrigo de Freitas, que está situada na zona sul do município do Rio de Janeiro, tem o formato de um polígono irregular. A superfície da lagoa apresenta um perímetro de cerca de 7,8 km^2 e tem uma profundidade média de 2,8 m (LOUREIRO et al., 2009; SEMADS, 2001; SIGNORI; FELIZARDO; ENRICH-PRAST, 2020).

A determinação da região de estudo foi realizada da seguinte maneira: a área de ar (1,31x10^7 m²) foi escolhida de forma visual para que compreendesse toda a superfície da lagoa e parte do seu entorno (onde fosse possível delimitar regiões de superfície impermeável e de solo) e dentro dessa área foram separadas as áreas dos compartimentos ambientais, conforme mostra a Figura 7. A área superficial da lagoa, a área de solo (considerada toda região com vegetação) e a área de superfície impermeável apresentaram valores de 2,26x10^6 m², 3,47x10^6 m² e 7,41x10^6 m², respectivamente. A área de sedimento foi considerada como toda área sobreposta pela água da lagoa.

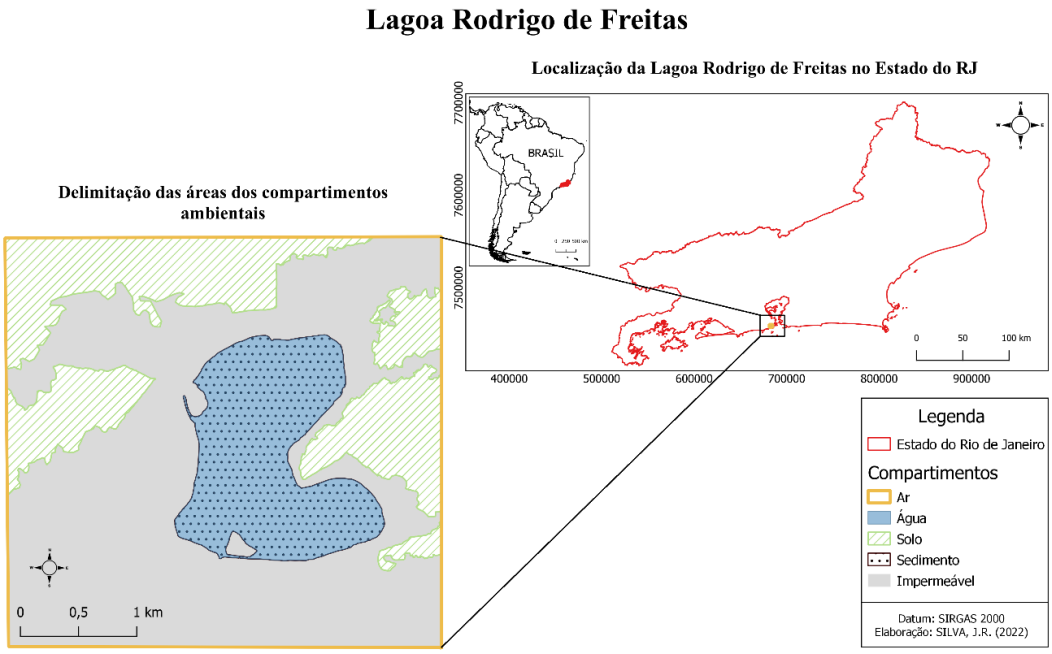


Figura 7 - Delimitação das áreas dos compartimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Fonte: Modificado de IBGE (2019) e QGIS (2021)

4.1.2.
Complexo Lagunar de Jacarepaguá

O Complexo Lagunar de Jacarepaguá, que está situado na zona oeste do município do Rio de Janeiro, é formado por quatro lagoas onde as Lagoas de Jacarepaguá, Tijuca e Marapendi são as principais e serão os objetos de estudo desse trabalho. A Figura 8 mostra a delimitação e localização dessas lagoas.

A Lagoa de Jacarepaguá apresenta um espelho d'água de 3,7x10^6 m² e profundidade média de 3,3 m, a Lagoa da Tijuca apresenta um espelho d'água de

$4{,}8x10^6$ m² e profundidade média de 2,1 m e a Lagoa de Marapendi apresenta um espelho d'água de $3{,}5x10^6$ m² e profundidade média de 1,8 m.

A determinação da região de estudo foi realizada da seguinte maneira: a área de ar foi delimitada como a área imediatamente acima da área do espelho d'água e a área de sedimento foi considerada como a área sobreposta pela água para cada lagoa (premissas do modelo que será empregado), ou seja, as áreas de ar, água e sedimento são iguais e apresentam valores de $3{,}7x10^6$ m² (para a Lagoa de Jacarepaguá), $4{,}8x10^6$ m² (para a Lagoa da Tijuca) e $3{,}5x10^6$ m² (para Lagoa de Marapendi). O mesmo procedimento foi utilizado para a determinação da área total do complexo lagunar, sendo este considerado como a soma das áreas de todas as lagoas (Jacarepaguá, Tijuca e Marapendi) incluindo a área do espelho d'água da Lagoa de Camorim de $8{,}0x10^5$ m².

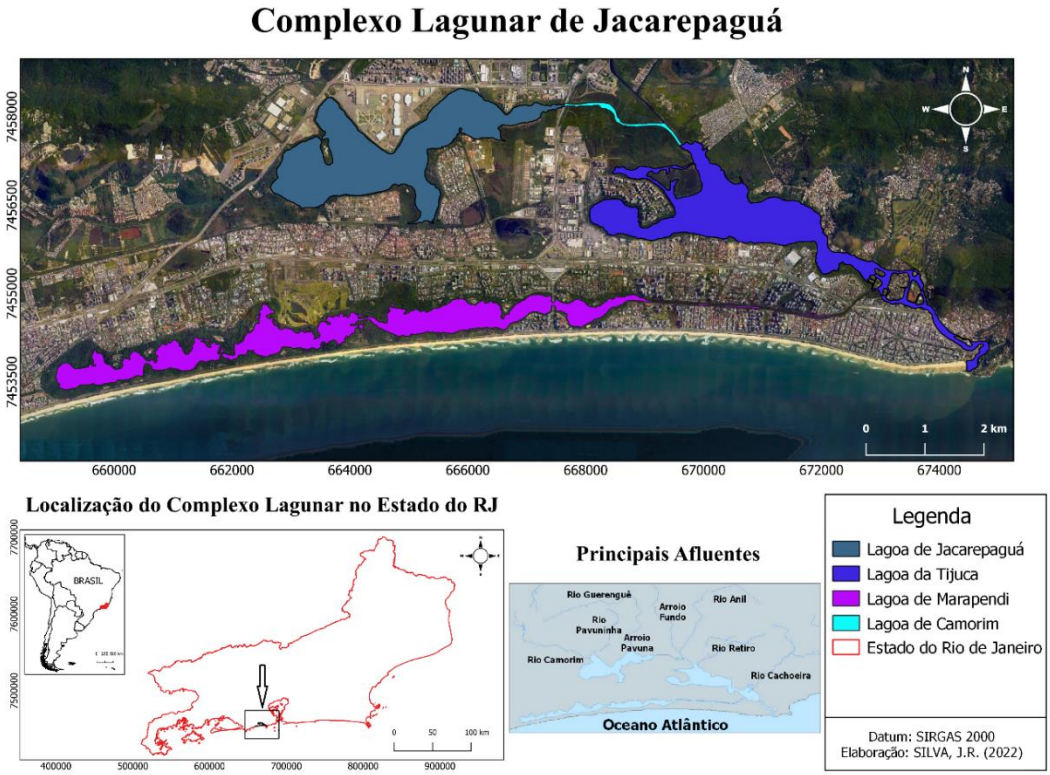


Figura 8 - Delimitação das áreas das lagoas constituintes do Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Fonte: Modificado de IBGE (2019), INEA (2021) e QGIS (2021)

4.2.
Os modelos

Ambos os modelos aqui abordados são modelos de balanço de massa baseados no critério de aquivalência e foram desenvolvidos em Microsoft Excel (MICROSOFT, 2013) como o objetivo de estudar a distribuição de equilíbrio dos metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) nas duas regiões de estudo.

No **Estudo de Caso 1** foi utilizado o modelo de Chang e Li modificado, que será tratado ao longo de todo trabalho como MMBAC (modelo de balanço de massa em estado estacionário modificado baseado no critério de aquivalência). Este considera cinco compartimentos ambientais principais (ar, água, solo, sedimento e material particulado atmosférico que será chamado ao longo do trabalho de poeira urbana) e oito subcompartimentos (vapor do ar, aerossol, fase líquida da água, material particulado em suspensão que será chamado ao longo do trabalho de partículas suspensas, biota, fase sólida do solo e fase sólida do sedimento). Este modelo foi escolhido para ser empregado devido à localização da Lagoa Rodrigo de Freitas e pelo julgamento de que a poeira urbana pode ser uma importante fonte de metais para a lagoa.

Já no **Estudo de Caso 2** não foi possível utilizar o mesmo modelo que no **Estudo de Caso 1** devido ao Complexo lagunar ser constituído por quatro lagoas individuais e a impossibilidade de delimitação da área influente de ar, solo e impermeável para cada uma delas de maneira individualizada. Desta forma optou-se por utilizar um modelo mais simples, o QWASI modificado, que não apresentasse essas duas áreas. Este modelo considera três compartimentos ambientais principais (ar, água e sedimento) e seis subcompartimentos (vapor do ar, aerossol, fase líquida da água, material particulado em suspensão que será chamado ao longo do trabalho de partículas suspensas, biota e fase sólida do sedimento).

4.2.1.
Modificações dos modelos

Para desenvolver um modelo que descreva bem os ambientes a serem estudados a estrutura dos modelos originais foram alteradas. A primeira mudança foi a inclusão da biota como parte integrante da água. Os modelos originais não

incluem a biota, entretanto o trabalho de Mackay, Joy e Paterson cita que caso necessário, a inclusão da mesma pode ser realizada de forma análoga a partículas suspensas (MACKAY; JOY; PATERSON, 1983). As outras mudanças estão no uso de informações ambientais relevantes para a região de estudo, como a entrada ou não de correntes advectivas de água.

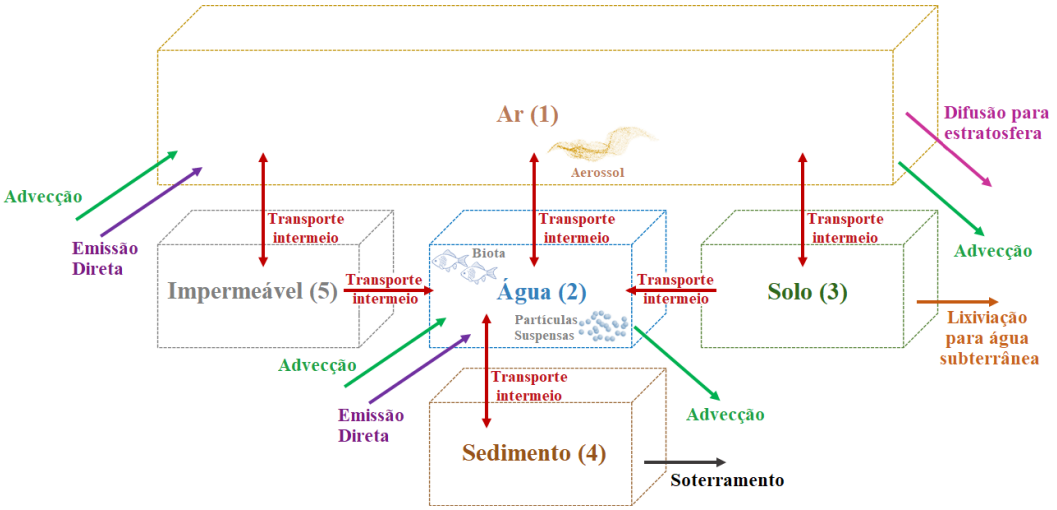
Também foram necessárias a adoção de algumas premissas que serviram como base para a construção dos modelos modificados, como as que seguem:

- Estado estacionário (**Estudo de Caso 1 e 2**);
- Compartimentos ambientais bem misturados (**Estudo de Caso 1 e 2**);
- Todos os metais como não degradáveis e sem especiação (**Estudo de Caso 1 e 2**);
- Fluxo advectivo de entrada de ar igual ao de saída (**Estudo de Caso 1 e 2**);
- Só ocorre lançamento de metais de forma direta no compartimento ar e no compartimento água (**Estudo de Caso 1 e 2**). Uma vez que os metais que adentram a lagoa pelos rios são contabilizados nas correntes advectivas de entrada de água e os metais carreados pela chuva são incluídos na depoisição úmida.
- Área de sedimento é área imediatamente abaixo da área de água, ou seja, áreas superficiais iguais para água e sedimento (**Estudo de Caso 1 e 2**);
- Área de ar é área imediatamente acima da área de água, ou seja, áreas superficiais iguais para ar e água (**Estudo de Caso 2**).

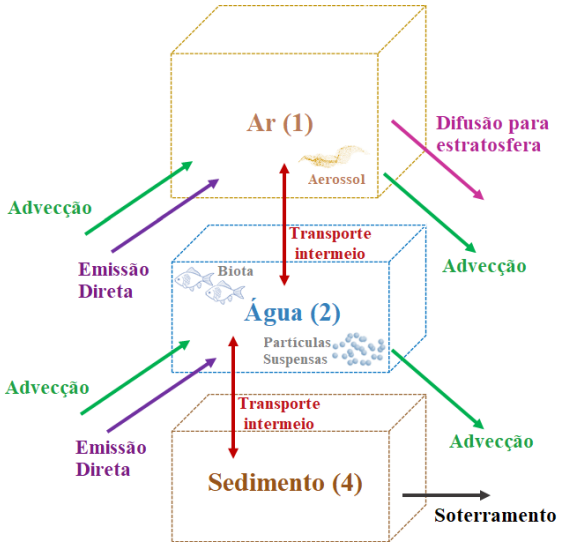
4.2.2. Construção dos modelos

A construção do modelo se dá ao se considerar cada compartimento ambiental principal como um bloco homogêneo e aplicar à cada bloco equações de balanço de massa utilizando as premissas adotadas. Os processos de destino e transporte considerados nos modelos são apresentados na Figura 9 de maneira resumida. O transporte intermeio entre o ar e a água, entre o ar e o solo e entre

o ar e a região impermeável inclui: a difusão propriamente dita em ambos os sentidos, dissolução pela chuva, deposição seca e úmida de aerossóis. O transporte intermeio entre a água e o sedimento inclui: a difusão propriamente dita em ambos os sentidos, deposição e ressuspensão de sedimentos. O transporte intermeio entre a região impermeável e a água inclui: o carreamento da poeira pela chuva e o escoamento da poeira. O transporte intermeio entre o solo e a água inclui: escoamento de solo e de água do solo.



(a)



(b)

Figura 9 - Esquema resumido dos processos de destino e transporte de metais (a) **Estudo de Caso 1** e (b) **Estudo de Caso 2**

Com base nos esquemas dos processos apresentados, as equações de balanço de massa para cada compartimento ambiental principal (Equações 39-46) são apresentadas abaixo:

Estudo de Caso 1

Ar: $E_1 + \left(C_{j,1}G_1\right) + (D_{51}Q_5) + (D_{21}Q_2) + (D_{31}Q_3) = Q_1(D_{15} + D_{12} + D_{13} + D_1 + D_{ST})$ (39)

Água: $E_2 + \left(C_{j,2}G_2\right) + (D_{52}Q_5) + (D_{12}Q_1) + (D_{32}Q_3) + (D_{42}Q_4) = Q_2(D_{21} + D_{24} + D_2)$ (40)

Solo: $(D_{13}Q_1) = Q_3(D_{31} + D_{32} + D_{SL})$ (41)

Sedimento: $(D_{24}Q_2) = Q_4(D_{42} + D_{SB})$ (42)

Poeira Urbana: $(D_{15}Q_1) = Q_5(D_{51} + D_{52})$ (43)

Estudo de Caso 2

Ar: $E_1 + \left(C_{j,1}G_1\right) + (D_{21}Q_2) = Q_1(D_{12} + D_1 + D_{ST})$ (44)

Água: $E_2 + \left(C_{j,2}G_2\right) + (D_{12}Q_1) + (D_{42}Q_4) = Q_2(D_{21} + D_{24} + D_2)$ (45)

Sedimento: $(D_{24}Q_2) = Q_4(D_{42} + D_{SB})$ (46)

Onde $_j$ = refere-se ao metal, $_1$ = ar, $_2$ = água, $_3$ = solo, $_4$ = sedimento e $_5$ = poeira urbana. A taxa de transporte (N, mol.h^{-1}) é calculada pelo produto da aquivalência (Q, mol.m^{-3}) com o parâmetro de transporte (D, m^3.h^{-1}). E_1 e E_2 (mol.h^{-1}) referem-se aos lançamentos de metais que ocorrem na região de forma direta no ar e na água (Tabelas S5-S7), disponíveis no Anexo 1. A memória de cálculo dos parâmetros específicos de transporte D e os parâmetros globais de transporte intermeio estão disponíveis no Anexo 2 e se encontram discriminados nas Tabelas S12 e S13, respectivamente. O produto CG está relacionado à advecção, sendo calculado através da multiplicação da concentração prévia de metal (C, mol.m^{-3}) e da vazão de fluido (G, m^3.h^{-1}) nas correntes advectivas de entrada de ar e água.

4.2.3.
Estratégia de resolução dos modelos

Inicialmente foi realizada uma parametrização detalhada dos dados ambientais e dos metais que servirão de entrada para o modelo. Devido ao grande volume de dados, todos os valores utilizados para os cálculos e suas respectivas referências se encontram discriminados de maneira detalhada no Anexo 1.

Após a inserção desses dados nas planilhas foram calculadas as capacidades de aquivalência para cada subcompartimento ambiental (memória de cálculo disponível na Tabela S11 do Anexo 2). Essa capacidade está associada a tendência de um compartimento ambiental em aceitar um produto químico, ou seja, quanto maior for o seu valor maior a tendência da espécie química estar presente nessa fase. Ela é calculada com base nos coeficientes de partição dos metais entre ambientes e a capacidade de aquivalência da água. Para o aerossol foi definido, de maneira arbitrária, um valor de capacidade de aquivalência suficientemente grande e para o ar suficientemente pequeno, uma vez que todo metal deve estar associado ao sólido (MACKAY; DIAMOND, 1989). Cada espécie terá então 12 valores para essa variável dentre as quais 5 são referentes aos compartimentos principais (ar, água, solo, sedimento e poeira urbana) no **Estudo de Caso 1** e 9 valores para essa variável dentre as quais 3 são referentes aos compartimentos principais (ar, água e sedimento) no **Estudo de Caso 2**.

Em seguida são calculados os parâmetros específicos de transporte D (memória de cálculo disponível na Tabela S12 do Anexo 2) e os parâmetros globais de transporte intermeio D (memória de cálculo disponível na Tabela S13 do Anexo 2). Esses parâmetros de transporte nos mostram as quantidades transferidas em cada um dos processos ambientais considerados (difusão, deposição, resuspensão, dentre outros). Através desses parâmetros é possível avaliar qual processo impacta de maneira mais significativa nas transferências de metais, visto que quanto maior o valor dessa variável maior a troca.

De posse de todas essas variáveis, aplicam-se as equações de balanço de massa (39-43 ou 44-46, a depender do caso a ser estudado) para resolução do sistema de equações em todos os compartimentos ambientais, sendo as aquivalências as únicas variáveis desconhecidas. Primeiramente calcula-se para o ar, em seguida para água, solo ou poeira urbana e por último calcula-se para o sedimento (**Estudo de Caso 1**) ou para a água, em seguida para ar ou sedimento

(**Estudo de Caso 2)**. Finalmente calcula-se a concentração correlacionando a capacidade de aquivalência com a aquivalência (Equação 32, $C = QZ$). Em seguida são calculadas as taxas de transporte de cada espécie (N) através da multiplicação da aquivalência (Q) de cada compartimento com o parâmetro de transporte (D) de cada processo.

4.2.4.
Parametrização dos modelos

Para a simulação de destino e transporte de metais foi realizada inicialmente a parametrização dos modelos. Essa etapa é de extrema importância pois esses dados servirão de entrada do modelo e descreverão os ambientes a serem estudados.

Foram utilizados como variáveis de entradas as médias anuais dos parâmetros ambientais e físico químicos, disponíveis no Anexo 1 (Tabelas S8-S10). Esses dados foram obtidos na literatura disponível para a região da Lagoa Rodrigo de Freitas (CHANG; LI, 2020; GEO-RIO, 2020; GONZALEZ; PARANHOS; LUTTERBACH, 2010; INEA, 2020a; LOUREIRO et al., 2009, 2012b; MACKAY, 2001; NEVES et al., 2020; QGIS, 2021; SEMADS, 2001; SIGNORI; FELIZARDO; ENRICH-PRAST, 2020), do Complexo Lagunar de Jacarepaguá (BENEDETTI, 2011; CHANG; LI, 2020; CYPRIANO, 2009; FERNANDES et al., 1993, 1994; GEO-RIO, 2021; INEA, 2020a; LOUREIRO et al., 2012b; LYRA et al., 2020; MACKAY, 2001; QGIS, 2021; REBELO, 2016; SAMPAIO, 2008; SEAS, 2013, 2015; SMAC, 1998; SOUZA, 2018) e em trabalhos pertinentes (ALLISON, JERRY D.; ALLISON, 2005; CHANG; LI, 2020; VOIGT, 2015; WANG, 2016). Na falta de dados ou não confiabilidade dos mesmos foram utilizados os padrões adotados por Mackay e Parnis (MACKAY, 2001; PARNIS; MACKAY, 2020).

As profundidades para cada ambiente foram definidas em 1000 m para o ar, 10 cm para o solo e sedimento, e 0,5 cm na região impermeável. Para a água as profundidades médias foram de 2,8 m para a Lagoa Rodrigo de Freitas, 3,3 m para a Lagoa de Jacarepaguá, 1,8 m para a Lagoa de Marapendi, 2,1 m para a Lagoa da Tijuca e 2,31 m para o complexo lagunar.

Os valores de concentração Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas correntes advectivas de entrada do modelo foram os mesmos da literatura (CHANG; LI, 2020; FERNANDES et al., 1994; FREITAS, 2009; GODOY et al., 2018; MANOEL, 2018; SOUZA,

2018). Na falta de valores de concentração disponíveis foram utilizados os valores das concentrações máximas permitidas pela lei ambiental brasileira vigente para os referidos corpos d'água (CONAMA, 2005). A Tabela 5 apresenta as referências desses valores.

Tabela 5 - Referências das concentrações de metais nas correntes advectivas de entrada

Parâmetro	Símbolos	LRF	LJPA	LMA	LT	CLJ	Obs.
Ar	$C_{j,1}$	(CHANG; LI, 2020)	(GODOY et al., 2018)				Todos os metais
Água	$C_{j,2}$	(MANOEL, 2018)	(FERNANDES et al., 1994)	(FERNANDES et al., 1994)	(SOUZA, 2018)	(SOUZA, 2018)	Cr, Fe, Mn, Ni e Pb
		(CHANG; LI, 2020)					Cd, Cu e Zn
				(FREITAS, 2009)			Cu, Fe e Mn
							Zn
				(CONAMA, 2005)			Cr, Ni, Pb e Cd

Onde: $_1$ = ar e $_2$ = água

$_j$ = metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ou Zn)

Na maioria dos casos as taxas de emissão são estimadas, uma vez que é muito difícil de medir. No presente estudo, as emissões de cada metal foram calculadas multiplicando-se o volume anual emitido líquido e gasoso em cada lagoa com a concentração máxima de metal permitida na legislação pertinente (CHANG; LI, 2020; CONAMA, 2011, 2018). Para tal, foi considerado que os lançamentos ocorreram segundo a legislação ambiental. As Tabelas S5-S7 (disponíveis no Anexo 1) detalham esses valores.

4.3.
Validação do modelo

A fim de validar o modelo, foi realizada uma extensa pesquisa bibliográfica de dados de coletas ambientais realizadas na região da Lagoa Rodrigo de Freitas e do Complexo lagunar de Jacarepaguá em diferentes períodos. As concentrações medidas no ar, água, sedimento, poeira urbana e biota dos seguintes metais: Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram tratados. As Tabela S1-S4, disponíveis no Anexo 1, apresentam os resultados compilados dessa pesquisa para as lagoas Rodrigo de Freitas, Jacarepaguá, Marapendi e Tijuca, respectivamente. As Tabelas 6-9 apresentam os valores médios para cada lagoa e ambiente citado.

A maioria dos trabalhos encontrados foram realizados na lagoa Rodrigo de Freitas, Jacarepaguá e Tijuca e referem-se às medições de concentração de metais no sedimento, em sua grande maioria. Tendo pouca ou nenhuma informação disponível para os outros ambientes. Não foram encontrados dados referentes as concentrações de metais em aerossóis e no solo para a Lagoa Rodrigo de Freitas, na biota para as Lagoas de Marapendi e Tijuca, bem como dados de concentração de metais na água para a Lagoa de Marapendi.

Tabela 6 - Valores médios de concentração de metais na água, biota, sedimento e poeira urbana para a Lagoa Rodrigo de Freitas

	Concentração média de metais			
Metais	Água ($mg.L^{-1}$)	Biota ($mg.kg^{-1}$)	Sedimento ($mg.kg^{-1}$)	Poeira urbana ($mg.kg^{-1}$)
Cd	0,00	0,16	1,00	nd
Cr	nd	2,22	53,27	44,91
Cu	0,00	13,67	72,91	32,78
Fe	nd	nd	34224,50	nd
Mn	nd	nd	376,00	nd
Ni	nd	5,25	32,70	66,07
Pb	nd	1,41	97,61	127,52
Zn	0,02	79,76	284,22	305,71

Ref.	(LOUREIRO et al., 2012b; MANOEL, 2018)	(LOUREIRO et al., 2012b; MANOEL, 2018)	(DA FONSECA et al., 2013; FONSECA et al., 2011; LOUREIRO et al., 2012a, 2009, 2012b; LOUREIRO, 2006; VEZZONE et al., 2019; VILELA et al., 2011)	(FONSECA et al., 2011)

Onde: nd = não determinado nos trabalhos da literatura

Tabela 7 - Valores médios de concentração de metais no ar, água, biota e sedimento para a Lagoa de Jacarepaguá

	Concentração média de metais			
Metais	Ar ($ng.m^{-3}$)	Água ($mg.L^{-1}$)	Biota ($mg.kg^{-1}$)	Sedimento ($mg.kg^{-1}$)
Cd	0,38	nd	nd	0,84
Cr	0,96	nd	0,08	13,02
Cu	8,80	0,00	0,40	29,79
Fe	130,00	nd	2,40	11843,20
Mn	3,27	0,01	0,40	120,76
Ni	0,96	nd	nd	10,92
Pb	9,06	0,00	nd	19,01
Zn	12,15	0,01	4,60	103,37
Ref.	(GODOY et al., 2009, 2018)	(FERNANDES et al., 1994)	(FERNANDES et al., 1994)	(BENEDETTI, 2011; FERNANDES et al., 1993, 1994; FERNANDEZ; CONTI; PATCHINEELAM, 1994; SEAS, 2013; SMAC, 1998)

Onde: nd = não determinado nos trabalhos da literatura

Tabela 8 - Valores médios de concentração de metais no ar e sedimento para a Lagoa de Marapendi

Metais	Concentração média de metais	
	Ar ($ng.m^{-3}$)	Sedimento ($mg.kg^{-1}$)
Cd	0,30	0,22
Cr	6,10	10,38
Cu	6,37	31,24
Fe	110,05	nd
Mn	2,37	nd
Ni	1,00	4,34
Pb	6,17	5,42
Zn	8,09	45,77
Ref.	(GODOY et al., 2009, 2018)	(SEAS, 2013; SMAC, 1998)

Onde: nd = não determinado nos trabalhos da literatura

Tabela 9 - Valores médios de concentração de metais no ar, água e sedimento para a Lagoa da Tijuca

Metais	Concentração média de metais		
	Ar ($ng.m^{-3}$)	Água ($mg.L^{-1}$)	Sedimento ($mg.kg^{-1}$)
Cd	0,38	nd	0,19
Cr	6,10	nd	11,69
Cu	8,80	0,01	32,47
Fe	130,00	0,24	17379,07
Mn	3,27	nd	nd
Ni	0,96	nd	4,93
Pb	9,06	0,06	17,39
Zn	12,15	0,05	61,95
Ref.	(GODOY et al., 2009, 2018)	(SOUZA, 2018)	(SEAS, 2013; SMAC, 1998; SOUZA, 2018)

Onde: nd = não determinado nos trabalhos da literatura

4.4.
Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade foi realizada a fim de verificar a influência dos parâmetros de entrada do modelo (ambientais e físico químicos) sobre as

variáveis de saída da simulação (concentração de ar, água, solo, sedimento, poeira urbana e biota) para cada metal estudado nas regiões de estudo.

Essa análise foi realizada com o objetivo de identificar os parâmetros de maior importância, ou seja, os parâmetros que apresentam os maiores impactos nas respostas do modelo e que devido a esse maior impacto devem apresentar maior confiança (NA et al., 2021; WANG et al., 2020b). Esta determinação tem o intuito de verificar quais parâmetros apresentam grandes variações a pequenos mudanças na variável de entrada, utilizado um incremento de 1%, e foi realizada empregando o fator de sensibilidade (S), definido como uma estimativa das diferenças finitas da derivada parcial de saída com relação a entrada (ABBASI; MANNAERTS, 2020; MACLEOD; FRASER; MACKAY, 2002), representado na Equação 47. Esse fator é intrínseco do modelo.

$$S = \frac{\left(Y_{1,01} - Y_{1,0}\right)/Y_{1,0}}{\left(X_{1,01} - X_{1,0}\right)/X_{1,0}} \quad (47)$$

Onde X refere-se aos parâmetros de entrada do modelo, Y aos parâmetros de saída do modelo, o índice $_{1,0}$ refere-se ao seu valor inicial e $_{1,01}$ refere-se ao valor após o incremento de 1% do seu valor inicial.

5.
Resultados e Discussões

Os resultados aqui apresentados estão divididos em 2 blocos. O primeiro é chamado de **Estudo de Caso 1** e trata da aplicação do modelo MMBAC na Lagoa Rodrigo de Freitas. O segundo é chamado de **Estudo de Caso 2** e trata da aplicação do modelo QWASI modificado no Complexo lagunar de Jacarepaguá. As discussões dos resultados estão focadas nos fluxos e destino final dos metais bem como na análise de diferentes cenários.

5.1.
Estudo de Caso 1

5.1.1.
Simulação e validação do modelo MMBAC

Para validar o modelo as concentrações de coletas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas em diferentes datas foram utilizadas. Esses dados foram obtidos na literatura para água, sedimento, poeira urbana e biota e estão resumidos na Tabela 6. Pelo modelo utilizado se tratar de um modelo em estado estacionário e como as coletas foram realizadas em diferentes épocas, os valores aqui trabalhados são expressos como valores médios e são expostos nas figuras através do termo “medição”. Não foram encontrados dados referentes as concentrações de metais em aerossóis e no solo para a região de estudo. Os valores medidos e simulados dos logaritmos das concentrações dos oito metais são exibidos na Figura 10.

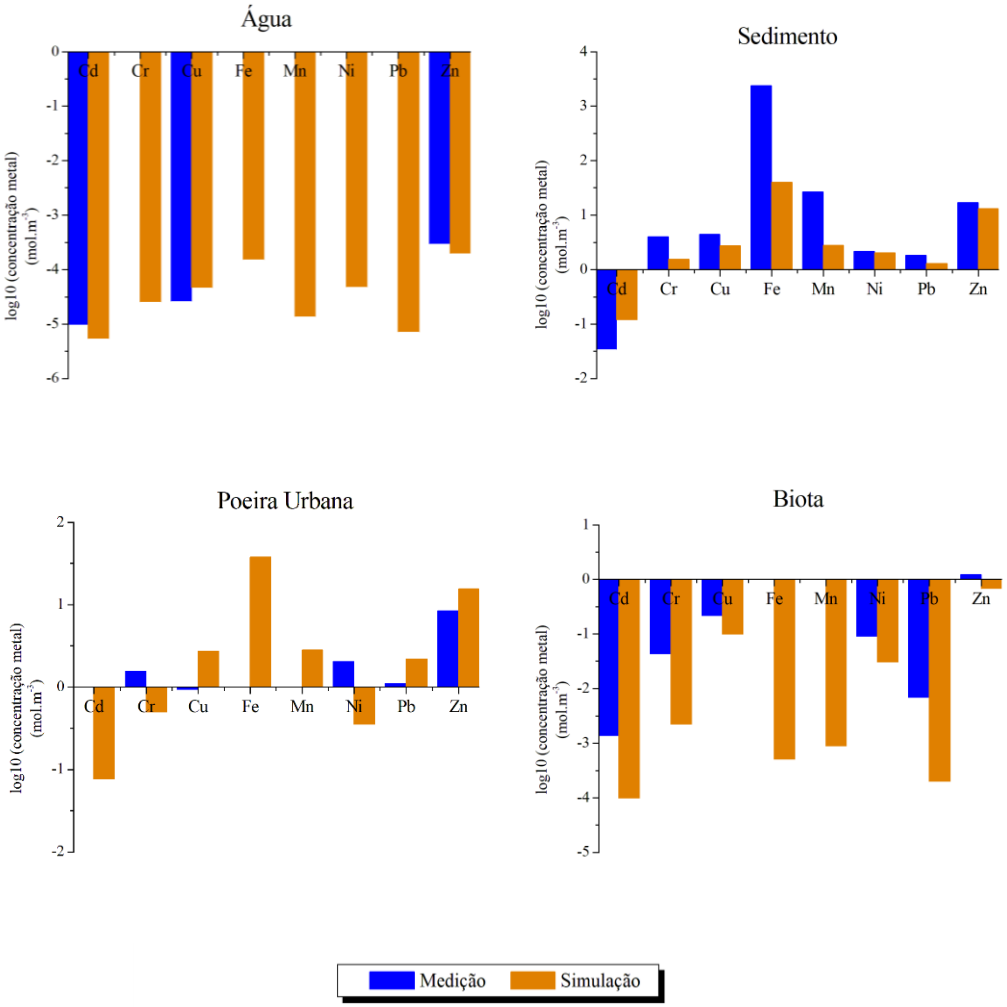


Figura 10 - Comparativo entre as concentrações de metais (mol.m^{-3}) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas

O modelo se mostrou bem ajustado ao ambiente de estudo, para todos os metais, visto que as concentrações medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas exibiram em geral valores próximos. Apresentando erros residuais dos logaritmos das concentrações em geral menores do que a unidade, com médias de 0,23, 0,53, 0,46 e 0,84 para a água, sedimento, poeira urbana e biota, respectivamente, conforme observado na literatura (CHANG; LI, 2020; HU; WANG; LI, 2016). As maiores divergências de valores ocorreram no sedimento e na biota e podem estar associados ao maior número de dados coletados em épocas muito distintas, para sedimento entre os anos de 2006-2019 e para biota entre 2012-2018, e ao fato de se utilizar valores médios para comparação, uma vez que os valores apresentam diferenças significativas dependendo dos pontos de coleta (DA FONSECA et al., 2013; FONSECA et al., 2011; LOUREIRO et al., 2012a, 2009, 2012b; LOUREIRO, 2006; VEZZONE et al., 2019; VILELA et al.,

2011). Especificamente no caso da biota há uma grande divergência de valores dependendo do tecido onde a concentração foi medida, do organismo que foi estudado e da época do ano, uma vez que a sazonalidade afeta significativamente a biota (KUMAR et al., 2010; LOUREIRO et al., 2012b; MANOEL, 2018; VOIGT, 2015).

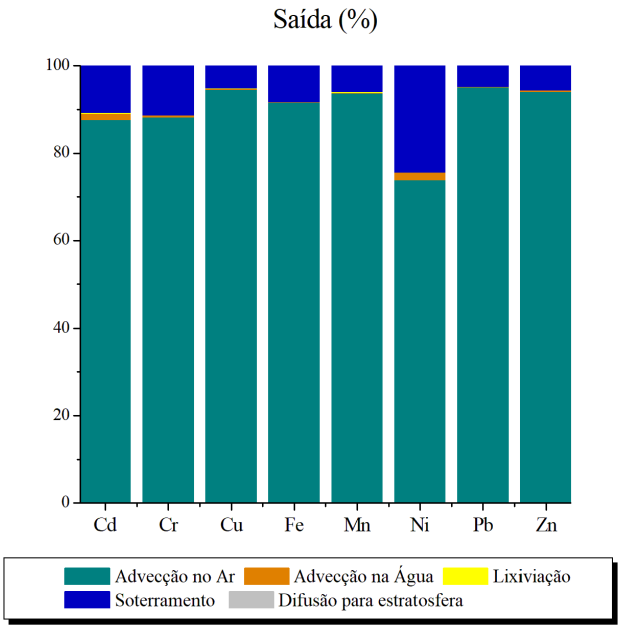
As concentrações simuladas de Cd foram as menores ($9,77x10^{-5}$ $mol.m^{-3}$ para biota). Os metais que apresentaram os menores desvios para biota foram o Cu, Ni e Zn exibindo concentrações simuladas de $9,89x10^{-2}$, $3,02x10^{-2}$ e $6,84x10^{-1}$ $mol.m^{-3}$ e concentrações medidas de $2,15x10^{-1}$, $8,95x10^{-2}$ e $1,22x10^{0}$ $mol.m^{-3}$, respectivamente. Para os outros metais Pb, Cd e Cr os desvios foram maiores exibindo concentrações simuladas de $1,99x10^{-4}$, $9,77x10^{-5}$ e $2,24x10^{-3}$ $mol.m^{-3}$ e concentrações medidas de $6,81x10^{-3}$, $1,38x10^{-3}$ e $4,27x10^{-2}$ $mol.m^{-3}$, respectivamente. Essa discrepância pode ter ocorrido devido aos dados iniciais de concentrações dos metais na água e no ar usados para rodar o modelo, valores esses que foram em sua maioria estimados devido à falta de dados medidos. Uma outra causa dos desvios pode ser a utilização de muitos parâmetros retirados da literatura e não de medição direta, sendo necessária a realização de uma análise de sensibilidade do modelo. Todavia o modelo se mostra bem consistente para o cálculo das concentrações em diferentes compartimentos ambientais pois segundo MacLeod, Fraser e Mackay (MACLEOD; FRASER; MACKAY, 2002) os modelos são apenas aproximações de ambientes reais.

5.1.2.
Destino e Transporte dos metais na Lagoa Rodrigo de Freitas

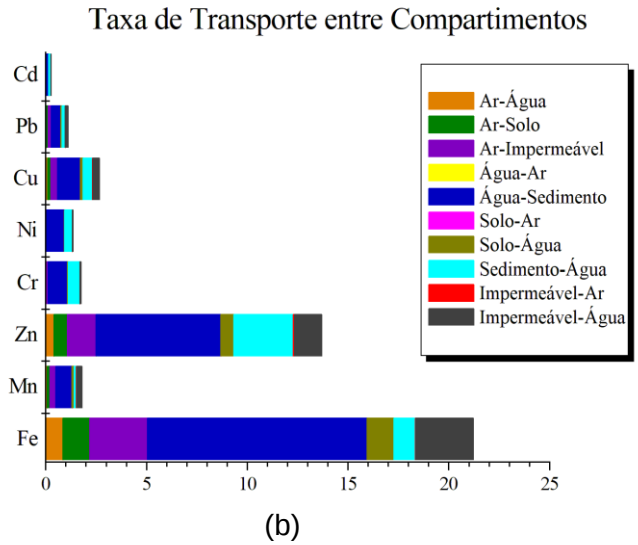
O transporte e destino dos oito metais foram simulados empregando o modelo MMBAC avaliando-se as taxas de transporte (N, $mol.h^{-1}$), produto da aquivalência (Q, $mol.m^{-3}$) com o parâmetro de transporte (D, $m^3.h^{-1}$). Os resultados da simulação com o modelo já ajustado apontam que, diferente do que se era esperado, a maior saída de metais do sistema ocorre através da corrente advectiva de ar (89,88 %) e do sedimento (9,49 %). Esse resultado pode ter sido obtido devido as concentrações de metais prévias consideradas nas correntes advectivas de ar de entrada e as condições ambientais da região, ou seja, as correntes de ventos seriam as responsáveis pelo maior arraste dos metais para dentro do volume de controle considerado onde a sua grande maioria seria carreada para fora do mesmo. Essa análise comparativa fica mais evidenciada no

item 5.1.4 deste trabalho. Praticamente nenhum metal é removido por lixiviação do solo, por difusão através da estratosfera, ou pela advecção na água, conforme mostra a Figura 11a.

Esses resultados apontam que apesar do sedimento ser considerado o maior sumidouro de metais (CHANG; LI, 2020; HU; WANG; LI, 2016), devido a velocidade dos ventos e das condições do ambiente na região a maior parte do que é lançado no ambiente pode ser carreado para regiões mais distantes, visto que sua remoção do volume de controle estudado se dá através da corrente advectiva de ar.



(a)



(b)

Figura 11 - (a) Fluxos de remoção (%) de metais do volume de controle e (b) taxa de transporte de metais (mol.h^{-1}) trocadas entre os diferentes compartimentos ambientais

As taxas de transporte trocadas entre os compartimentos (Figura 11b), no sistema em questão, variam bastante para os diferentes metais sendo as maiores taxas totais de troca entre todos os compartimentos observadas para o Fe (22 $mol.h^{-1}$) e Zn (14 $mol.h^{-1}$) e as menores para o Cd (0,3 $mol.h^{-1}$), o que está de acordo com as concentrações medidas (DA FONSECA et al., 2013; FONSECA et al., 2011; LOUREIRO et al., 2012a, 2009, 2012b; LOUREIRO, 2006; VEZZONE et al., 2019; VILELA et al., 2011), visto que quanto maior a concentração maior a possibilidade de troca entre os compartimentos ambientais. Dentre todas as vias disponíveis de transferência entre os compartimentos a maior troca ocorre da água para o sedimento, para todos os metais, correspondendo a cerca de 49,11 % do total trocado. A poeira urbana, apesar de não ser considerado na maioria dos trabalhos devido a muitos desses trabalhos aplicarem os modelos em ambientes hipotéticos ou pouco urbanizados (BHAVSAR et al., 2008; NA et al., 2021; TAO; KELLER, 2020) apresenta-se como uma importante via de transferência no sistema estudado, mais expressiva até mesmo que o solo. Outra via importante de troca é do sedimento para a água através da ressuspensão de sedimento (CHON; OHANDJA; VOULVOULIS, 2012).

A distribuição de massa, apresentada na Figura 12, aponta que as maiores regiões de acúmulo de metais, em valores médios, são o sedimento (72 %), solo (19 %) e poeira urbana (9 %), com valores variando pouco para cada metal. Metais como Zn e Pb apresentam maior tendência em se acumular na poeira urbana que Ni e Cr, concordando com as concentrações medidas (FONSECA et al., 2011). Esses depósitos de metais mostram que a prevenção ainda é a forma mais eficiente de remoção, visto a dificuldade de remediação in situ de regiões de acúmulo de sólidos.

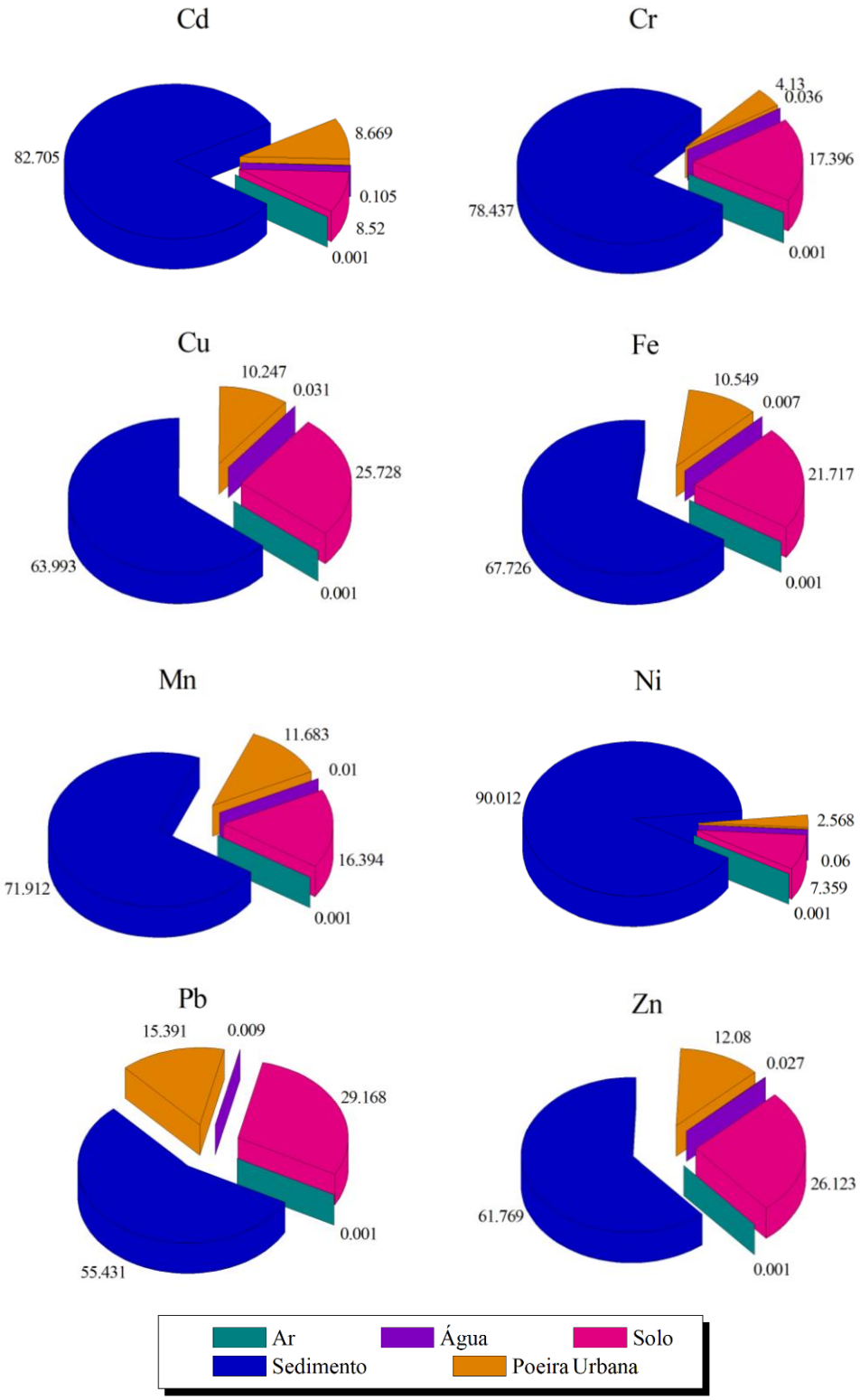


Figura 12 - Distribuição de acúmulo de massa (%) dos metais nos diferentes compartimentos

A água é um importante meio de transferência, pois serve de ligação entre todos os compartimentos, sendo então importante conhecer as maiores fontes de

inserção de metais na mesma. O sedimento, a poeira urbana e emissão direta na água contribuem de maneira mais significativa para esse transporte (Figura 13), onde juntos representam mais de 75 % das fontes de contaminação de metais na água. Resultados similares foram encontrados por Chon, Ohandja e Voulvoulis (CHON; OHANDJA; VOULVOULIS, 2012). Eventos como dragagem, lançamento de efluentes sem tratamento prévio e fontes oriundas das emissões veiculares (que originam a poeira acumulada na rua) como as cinzas volantes (*flying ashes*), podem ocorrer de maneia recorrente e programada (como no caso da dragagem) na região e impactam negativamente e com bastante intensidade a qualidade da água na Lagoa Rodrigo de Freitas.

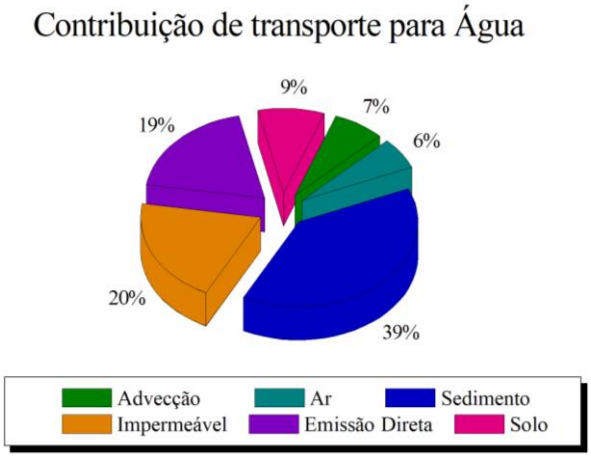


Figura 13 - Média das contribuições (%) de transporte de metal para a água

5.1.3.
Análise de sensibilidade do modelo MMBAC

A análise de sensibilidade foi realizada para todas as 58 variáveis de entrada do modelo corrente (sendo 9 referentes aos metais e 49 referentes ao meio ambiente) para os 8 metais estudados. Foi observada a influência do incremento de 1 % dos parâmetros de entrada na previsão das concentrações de metal no ar, água, solo, sedimento, poeira urbana e biota. A Figura 14 resume os resultados evidenciando os parâmetros mais influentes.

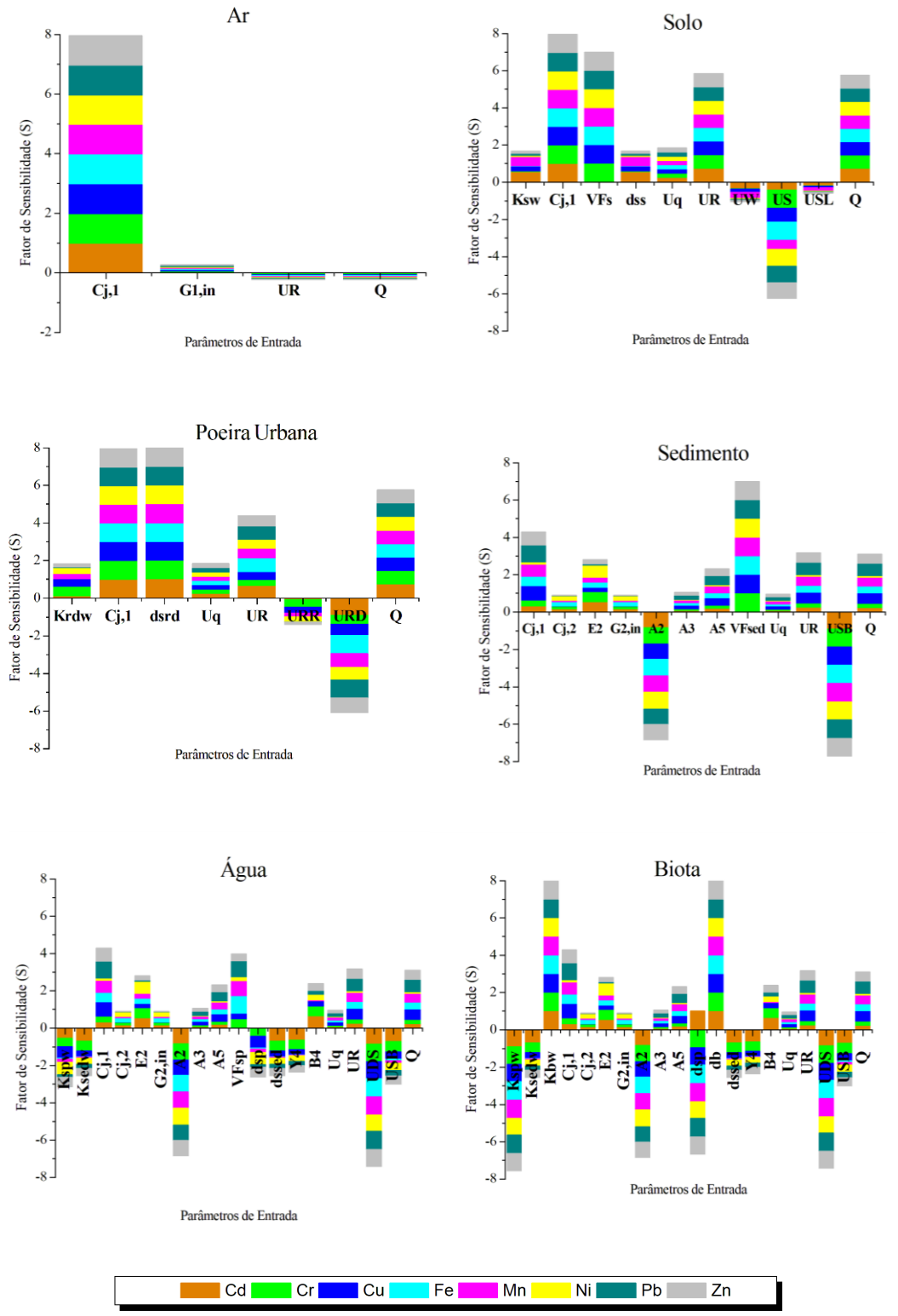


Figura 14 - Parâmetros de maior influência na análise de sensibilidade do modelo MMBAC

Os valores positivos indicam um aumento na concentração de metal prevista pelo modelo no respectivo compartimento e os valores negativos

apresentam uma redução nessa concentração após a variação de 1 % da variável analisada. Para todos os metais, as variáveis de entrada que influenciam as previsões de concentração em todos os compartimentos são: a concentração de metal na corrente advectiva de ar ($C_{j,1}$), a taxa pluviométrica (U_R) e a razão de eliminação (Q), que é o volume varrido por uma gota de chuva até que a mesma pouse sobre a superfície. Esses resultados são esperados visto que um aumento na quantidade de chuva ou um aumento na razão de eliminação podem carrear uma maior quantidade de metal para o sistema, bem como o aumento na concentração inicial de metal no ar.

No ar, somente a concentração inicial do ar ($C_{j,1}$) afeta de maneira significativa as concentrações dos metais. Isso ocorre devido ao seu coeficiente de partição ser negligenciável, ou seja, todo metal presente no ar está associado aos aerossóis e como o volume do compartimento é muito grande, nem mesmo a fração volumétrica de aerossóis (VF_q) influencia sua concentração. Apesar de apresentar uma pequena sensibilidade a taxa pluviométrica (U_R) e a razão de eliminação (Q) impactam de uma maneira negativa na concentração de metal no ar, ou seja, um aumento da chuva aumentaria a quantidade de metal arrastado do ar o que aumenta consequentemente a quantidade de metal nos outros compartimentos. Isso pode ser observado na influência positiva desses dois parâmetros nos outros compartimentos.

A água e a biota são os compartimentos que sofrem influência do maior número de variáveis, visto que a água é o compartimento que está diretamente ligado a todos os outros. A biota é influenciada pelos mesmos parâmetros que a água, já que se encontra inserida nela, apenas apresentando diferença na influência do coeficiente de partição biota-água (K_{bw}), da densidade da biota (d_b) e da fração volumétrica de partículas suspensas (VF_{sp}). Os fatores que influenciam mais fortemente de maneira negativa a concentração prevista de metais na água são a área superficial da água (A_2) pois uma maior área resulta em um maior volume e a velocidade de deposição de sedimento (U_{DS}) já que quanto mais rapidamente as partículas suspensas se depositam menor a concentração de metal na água, enquanto que na biota fatores relacionados as partículas suspensas como o coeficiente de partição (K_{spw}) e a densidade de sólidos (d_{sp}) colaboram para a sua resposta negativa, pois diminuem a quantidade de metais disponível na água para as espécies ali presentes. Fatores como o coeficiente de partição biota-água (K_{bw}) e a densidade da biota (d_b) influenciam fortemente de maneira positiva a resposta do modelo.

No solo, sedimento e na poeira, além dos já citados, os fatores mais influentes são os relacionados aos próprios compartimentos ambientais. Onde um incremento na fração volumétrica de sólidos no solo (VF_s), na fração volumétrica de sólidos no sedimento (VF_{sed}) e na densidade de sólidos na poeira urbana (d_{srd}) apresentam uma resposta positiva a previsão do modelo e um incremento na velocidade de escoamento de sólido do solo (U_S), na velocidade de soterramento (U_{SB}) e na velocidade de escoamento de poeira (U_{RD}) apresentam uma resposta negativa a previsão do modelo. Cabe ainda salientar que a emissão direta na água (E_2) é um parâmetro muito sensível para a água, a biota e o sedimento.

5.1.4.
Análise de diferentes cenários no destino e transporte dos metais na Lagoa Rodrigo de Freitas

Também é interessante avaliar a aplicabilidade do modelo frente a diferentes cenários. Desta maneira foram realizadas 2 simulações distintas, onde: na primeira (chamada de teste 1) somente a velocidade do vento foi alterada, sendo considerada a mesma usada por Chang e Li em seu trabalho (CHANG; LI, 2020) (praticamente nula) a fim de apreciar o ambiente desconsiderando a influência do Ar e na segunda (chamada de teste 2) somente a intensidade de chuva foi modificada, sendo considerada uma média anual de 887,8 mm (menor valor registrado nos últimos 20 anos) (GEO-RIO, 2020). Essas mudanças foram apreciadas devido as variações ambientais que podem ocorrer na região e aos parâmetros de entrada que apresentaram maior sensibilidade nas respostas do modelo, segundo a análise de sensibilidade realizada. A Tabela 10 apresenta um comparativo entre os principais resultados do modelo previamente ajustado, dos diferentes cenários avaliados e de trabalhos da literatura.

Tabela 10 - Comparativo entre os resultados do modelo ajustado, dos diferentes cenários simulados e da literatura

	Modelo Ajustado	Teste 1	Teste 2	(CHANG; LI, 2020)	(HU; WANG; LI, 2016)
Região de Estudo	LRF	LRF	LRF	China	China
Velocidade vento ($m.s^{-1}$)	1	$8{,}333x10^{-5}$	1	$8{,}333x10^{-5}$	-
Média anual chuvas (mm)	1511,29	1511,29	887,8	1106,5	849,72
Maior taxa fluxo ($mol.h^{-1}$)	21,221 (Fe)	6,371 (Fe)	16,549 (Fe)	117585 (Fe)	-
Maior troca	Água-Sed (49,11 %)	Água-Sed (66,60 %)	Água-Sed (51,08 %)	Água-Sed (41 %)	Água-Sed (49,25 %)
Erro residual log concentração	< 1,78	< 2,53	< 1,85	< 3	<0,83
Maior perda global (%)	89,88 (Advec. Ar)	95,17 (SB)	91,12 (Advec. Ar)	77,52 (SB)	64,86 (SB)
Advecção água saída (%)	0,55	4,49	0,50	13,59	-
Lixiviação (%)	0,08	0,32	0,06	8,89	-
Maior depósito metais	Sed(71,50)> Solo(19,05)> Poeira(9,41)	Sed(93,64)> Solo(4,16)> Poeira(2,16)	Sed(73,94)> Solo(17,04)> Poeira(8,98)	Sed>Solo> Poeira	Sed (68,8)> Solo(25,26)

Onde: LRF = Lagoa Rodrigo de Freitas
Sed = sedimento
SB = soterramento

Os resultados mostram que a redução dos ventos impacta numa redução da entrada de metais no sistema, logo há uma redução nas taxas de transferência entre os compartimentos e consequentemente a advecção do ar passa a ter menos influência e o soterramento passa a ser a maior fonte de remoção de metais. Resultados similares foram encontrados por Chang e Li ao estudarem a distribuição de metais em uma região industrializada da China e por Hu, Wang e Li em um campo petrolífero também na China (CHANG; LI, 2020; HU; WANG; LI, 2016). Nesse cenário menores concentrações de metais são observadas em todos os compartimentos ambientais para todos os metais.

Já uma redução na intensidade das chuvas diminui um pouco a taxa de fluxo entre os compartimentos pois há um menor arraste de metais presentes no

ar. Nesse cenário há um aumento da concentração de metais no ar e uma redução das concentrações de metais nos outros compartimentos ambientais, devido a esse arraste. Nogueira (NOGUEIRA, 2016) obteve a mesma tendência em seu estudo onde maiores concentrações foram observadas para Co, Ni, Cd, Hg e Pb durante o verão, épocas de chuvas mais intensas, em peixes coletados na região. A questão das chuvas mostra-se como um fator relevante à ser considerado no modelo. Para os diferentes cenários estudados as regiões de acúmulo e de maior troca de metais entre os compartimentos se mantiveram as mesmas, guardadas as devidas proporções, similares aos encontrados por Chang e Li (CHANG; LI, 2020) e Hu, Wang e Li (HU; WANG; LI, 2016).

5.2.
Estudo de Caso 2

5.2.1.
Simulação e validação do modelo QWASI modificado

O modelo foi validado através da comparação dos logaritmos das concentrações medidas (valores médios das concentrações obtidas na literatura) e simuladas de oito metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) no ar, na água, no sedimento e na biota para as três principais lagoas do Complexo Lagunar de Jacarepaguá. Os dados foram obtidos na literatura e encontram-se resumidos nas Tabelas 7-9. Não foram encontrados dados referentes as concentrações de metais na biota e na água para a Lagoa de Marapendi, bem como dados de concentração de metais na biota para a Lagoa da Tijuca.

Pelo modelo QWASI modificado se tratar de um modelo em estado estacionário as variações temporais foram desconsideradas. As variações espaciais também foram desconsideradas ao utilizar como premissa que os compartimentos são bem misturados. E devido à pouca quantidade de dados disponíveis, os valores de concentrações de metais, obtidos na literatura, foram de coletas realizadas em diferentes períodos e os valores aqui expressos são os valores médios (LAANE et al., 2011). De maneira geral, o modelo se mostrou bem ajustado ao ambiente de estudo para todos os metais. As médias dos erros residuais dos logaritmos das concentrações foram na maioria dos casos menores

do que a unidade e segundo Cao e colaboradores (CAO et al., 2007) isso representa uma boa concordância dos dados.

No comparativo dos dados medidos e simulados para a Lagoa de Jacarepaguá (Figura 15) os erros residuais dos logaritmos das concentrações apresentaram valores médios de 0,57, 0,36, 0,11 e 0,67 para a água, sedimento, ar e biota, respectivamente, com valor máximo de 1,93 para a concentração de Fe na biota. A Lagoa da Tijuca (Figura 16) apresentou média dos erros residuais dos logaritmos das concentrações de 0,37, 0,69 e 0,12 para a água, sedimento e ar, respectivamente, com valor máximo de 1,72 para a concentração de Fe no sedimento.

O ar foi o compartimento que apresentou o melhor ajuste dos dados. As divergências aqui encontradas podem estar associadas a fatores como a utilização de valores médios das concentrações coletadas, uma vez que as coletas ocorreram em regiões específicas das lagoas e em anos distintos variando entre 1993-2018 para a Lagoa de Jacarepaguá (BENEDETTI, 2011; FERNANDES et al., 1993, 1994; FERNANDEZ; CONTI; PATCHINEELAM, 1994; GODOY et al., 2009, 2018; SEAS, 2013; SMAC, 1998) e 1998-2018 para a Lagoa da Tijuca (GODOY et al., 2009, 2018; SEAS, 2013; SMAC, 1998; SOUZA, 2018). E no caso da biota, foi considerado que a concentração de metal é a mesma para todos os organismos e que também independe do tipo de tecido onde a análise da concentração de metal foi realizada, o que sabemos que não é condizente com a realidade (FERNANDES et al., 1994; KUMAR et al., 2010; VOIGT, 2015).

Já a Lagoa de Marapendi (Figura 17) apresentou média dos erros residuais dos logaritmos das concentrações de 2,12 e 0,058 para o sedimento e ar, respectivamente, com valor máximo de 2,40 para a concentração de Zn no sedimento. Essas maiores discrepâncias nas concentrações de metais no sedimento podem ser justificadas não só pela pouca quantidade de dados encontrados como também pela variação espacial dos pontos de coleta. A Lagoa de Marapendi apresenta um formato alongado que visualmente pode ser subdividido em 7 compartimentos o que dificulta a circulação e pode ter acarretado maiores erros, devido as premissas adotadas para a simulação. Gandhi e colaboradores (GANDHI et al., 2011) comentam em seu trabalho que uma das possíveis causas das diferenças de concentração de metais entre a simulação e a realidade, para o sedimento, esteja justamente na amostragem em zonas, uma vez que essas zonas apresentam grãos mais finos com maiores concentrações

ou grãos mais grossos com menores concentrações enquanto que o modelo estimou somente uma concentração global.

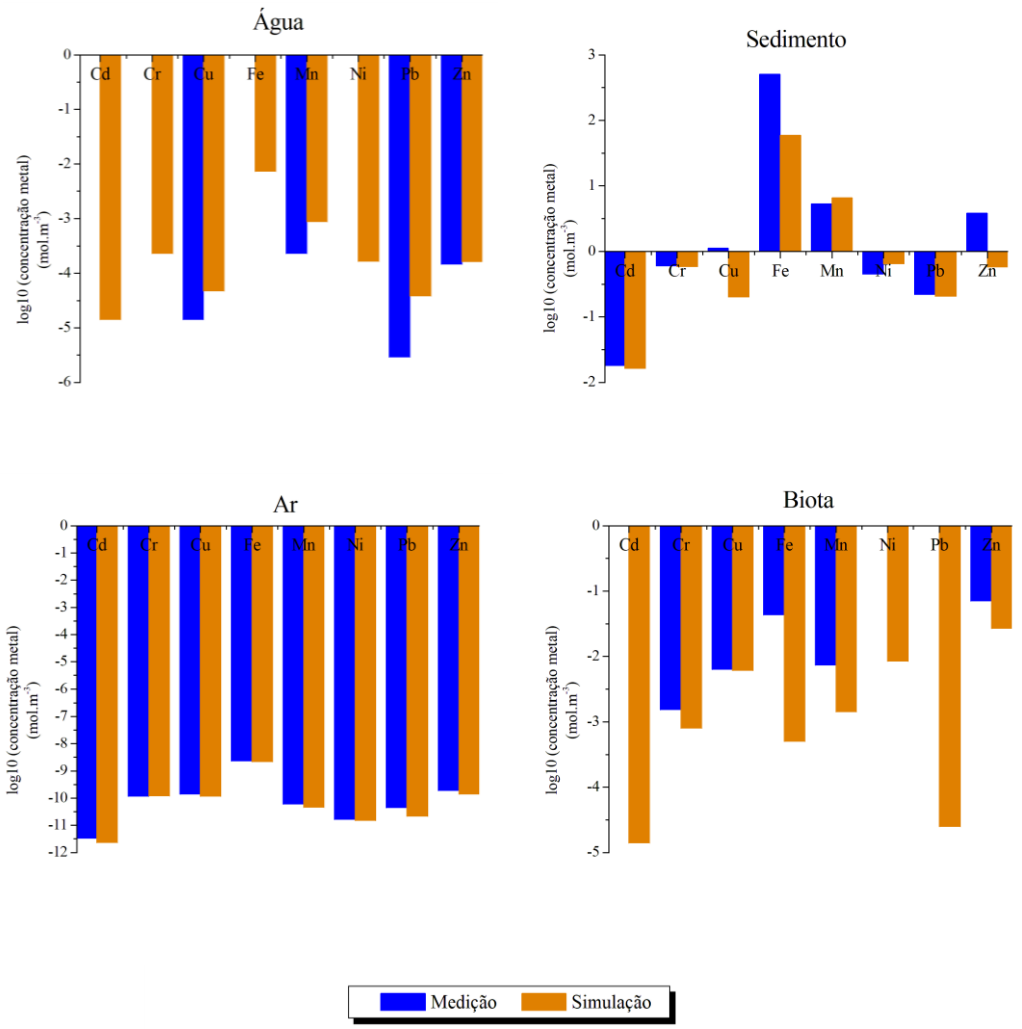


Figura 15 - Comparativo entre as concentrações de metais (mol.m^{-3}) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas para a Lagoa de Jacarepaguá

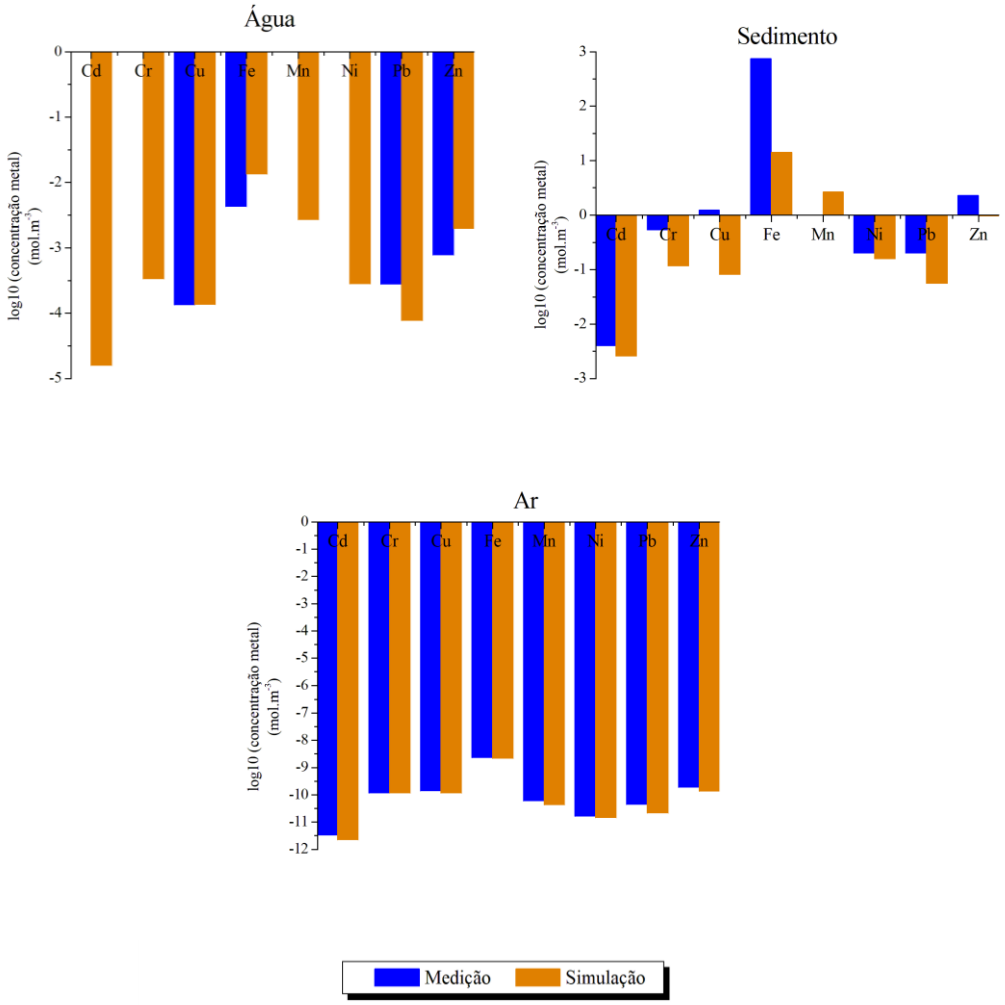


Figura 16 - Comparativo entre as concentrações de metais (mol.m^{-3}) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas para a Lagoa da Tijuca

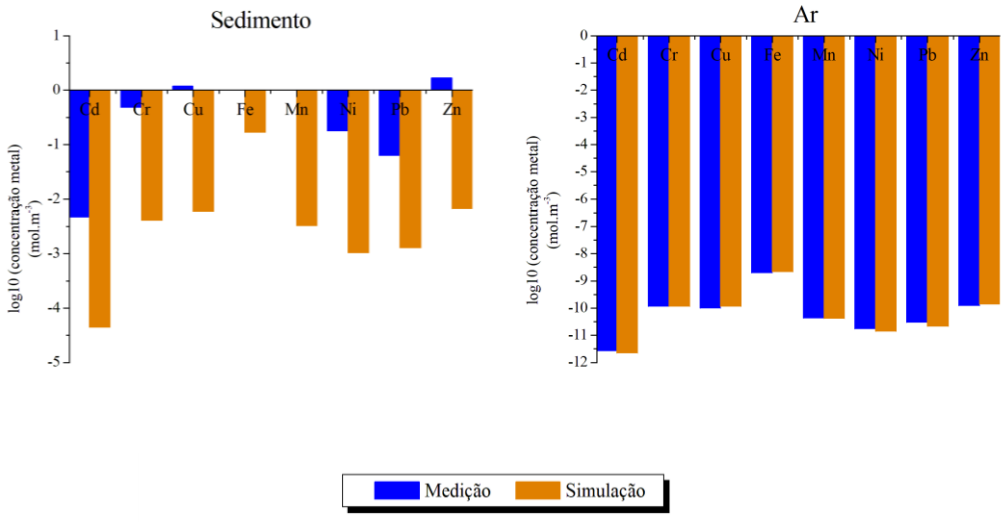


Figura 17 - Comparativo entre as concentrações de metais (mol.m^{-3}) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas para a Lagoa de Marapendi

As concentrações de Fe simuladas para o sedimento foram as maiores com valores de $5,87x10^{1}$, $1,42x10^{1}$ e $1,61x10^{-1}$ $mol.m^{-3}$ enquanto que as de Cd foram as menores, conforme o esperado (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961), com valores de $1,61x10^{-2}$, $2,58x10^{-3}$ e $4,46x10^{-5}$ $mol.m^{-3}$ para as Lagoas de Jacarepaguá, Tijuca e Marapendi, respectivamente. Para a biota as concentrações simuladas foram as menores para o Cd em todas as lagoas com valores de $1,39x10^{-5}$, $1,17x10^{-6}$ e $3,85x10^{-8}$ $mol.m^{-3}$ para Jacarepaguá, Tijuca e Marapendi. Os valores medidos e simulados para a Lagoa de Jacarepaguá são apresentados na Tabela 11, e mostra que os metais que apresentaram os menores desvios foram o Cu, Cr e Zn.

Tabela 11 - Comparativo entre as concentrações de metais ($mol.m^{-3}$) medidas (médias das concentrações obtidas na literatura) e simuladas na biota para a Lagoa de Jacarepaguá

Metais	Concentração Medida ($mol.m^{-3}$)	Concentração Simulada ($mol.m^{-3}$)
Cd	nd	$1,39\ x10^{-5}$
Cr	$1,54\ x10^{-3}$	$7,99\ x10^{-4}$
Cu	$6,29\ x10^{-3}$	$6,06\ x10^{-3}$
Fe	$4,30x10^{-2}$	$5,06x10^{-4}$
Mn	$7,28\ x10^{-3}$	$1,43\ x10^{-3}$
Ni	nd	$8,37\ x10^{-3}$
Pb	nd	$2,48\ x10^{-5}$
Zn	$7,03\ x10^{-2}$	$2,67\ x10^{-2}$

*nd = não determinado nos trabalhos da literatura

Acredita-se então que a maior causa dos desvios seja devido ao uso de muitos parâmetros retirados diretamente da literatura, mas que apesar disso o modelo se mostrou bem coerente, uma vez que é esperado que os modelos de balanço de massa sejam aproximações de ambientes reais (MACLEOD; FRASER; MACKAY, 2002).

5.2.2.
Destino e Transporte dos metais no Complexo lagunar de Jacarepaguá

O destino e transporte dos oito metais foram avaliados, empregando o modelo QWASI modificado, por meio da análise dos processos de remoção preferenciais, das regiões de acúmulo e das taxas de transporte entre os meios. Taxa essa calculada pela multiplicação da aquivalência (Q, $mol.m^{-3}$) com o parâmetro de transporte (D, $m^3.h^{-1}$).

Como o Complexo Lagunar de Jacarepaguá é formado por mais de uma lagoa, diferentemente da Lagoa Rodrigo de Freitas, a análise foi realizado de duas formas: avaliando cada lagoa de maneira individual e avaliando o complexo como se fosse um único corpo hídrico. Como os modelos de balanço de massa consideram os ambientes como blocos, o intuito dessa avaliação é observar como o modelo se comporta ao considerar o ambiente como esse grande bloco, de forma comparativa ao ambiente como ele realmente é.

Os resultados da simulação (Figura 18), com o modelo já ajustado, mostram que as maiores remoções de metais ocorrem através da advecção no ar e soterramento, totalizando em média quase 80 % das retiradas de metais (49,36 e 28,42 %, respectivamente), para a Lagoa de Jacarepaguá. Na Lagoa de Marapendi a maior remoção ocorreu através da advecção no ar, totalizando quase 100 %. Já para a Lagoa da Tijuca, as maiores perdas ocorrem através da advecção do ar (49,39 %) e advecção da água (44,68 %), tendo praticamente todo o restante como destino final o sedimento (5,93 %). Praticamente nenhum metal é removido por difusão através da estratosfera.

Esses resultados podem ser explicados pela configuração das lagoas. Todas as lagoas sofrem grande influência dos ventos na região (INEA, 2020a) e devido a velocidade desses ventos e das condições do ambiente a maior parte do que é lançado pode ser carreado para fora do volume de controle através de correntes advectivas de ar. A Lagoa de Jacarepaguá é a lagoa mais interiorizada do complexo (situada a oeste) e apresenta um fluxo de saída de água mais restrito, quando comparado a Lagoa da Tijuca, sofrendo também menor influência das marés. Devido a isso era esperado que a saída de metais ocorresse não só pela adveção no ar (em maior intensidade) mas também por soterramento. A Lagoa de Marapendi é a lagoa mais isolada do complexo lagunar e apresenta um fluxo de

saída de água até mais restrito que a Lagoa de Jacarepaguá, devido ao seu formato mais alongado. Fazendo sentido, que a remoção de metais ocorra quase em sua totalidade através da advecção no ar. Já a Lagoa da Tijuca é a lagoa menos abrigada e que apresenta ligação quase que direta com o mar, através do canal da Joatinga, o que justifica a remoção de metais ocorrer quase que na mesma intensidade para a advecção do ar e advecção da água (LYRA et al., 2020; REBELO, 2016; RIOAGUAS, 2020; SAMPAIO, 2008; SEAS, 2013; SEMADS, 2001). A similaridade do modelo com o que é observado na região, corrobora a utilização do mesmo como forma de representar a realidade.

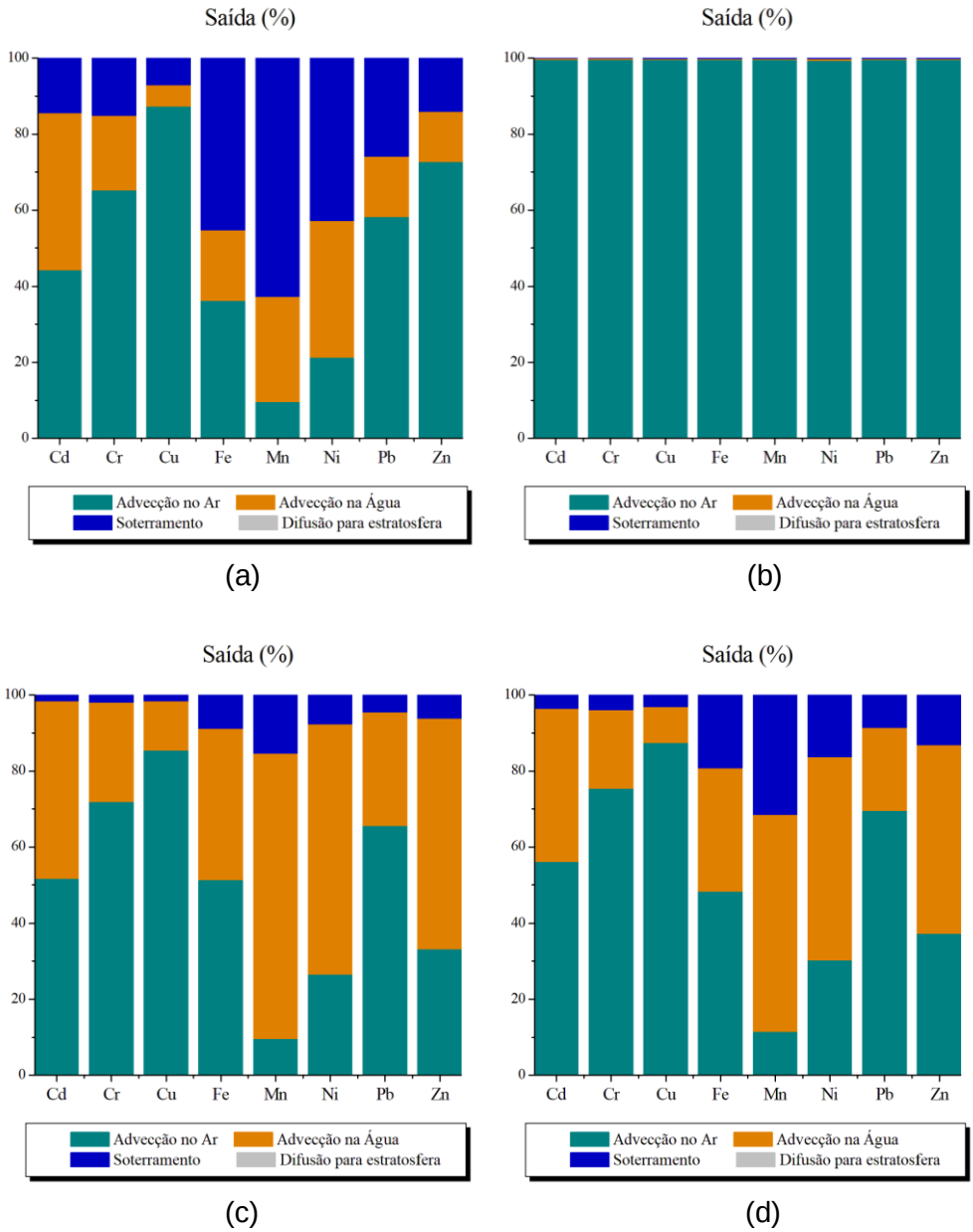


Figura 18 - Fluxos de remoção (%) de metais do volume de controle na (a) Lagoa de Jacarepaguá, (b) Lagoa de Marapendi, (c) Lagoa da Tijuca e (d) Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Gandhi e colaboradores (GANDHI et al., 2011) estimam em seu trabalho que de 1-10 % de todos os metais estudados (As, Cd, Cu e Zn) são perdidos por soterramento, sendo o Zn o que apresentou maior perda. Woodfine e colaboradores (WOODFINE et al., 2000) também apontam o soterramento como processo de perda para o Cu e Ni. Já Liu e colaboradores (LIU et al., 2019) apontam que a maior remoção de Pb e Zn é através da adveção da água.

Ao se analisar os resultados do complexo lagunar (Figura 18d), as maiores perdas ocorrem, em média, através da advecção do ar (51,97 %) e advecção da água (35,62 %), apresentando um perfil similar ao observado para a Lagoa da Tijuca.

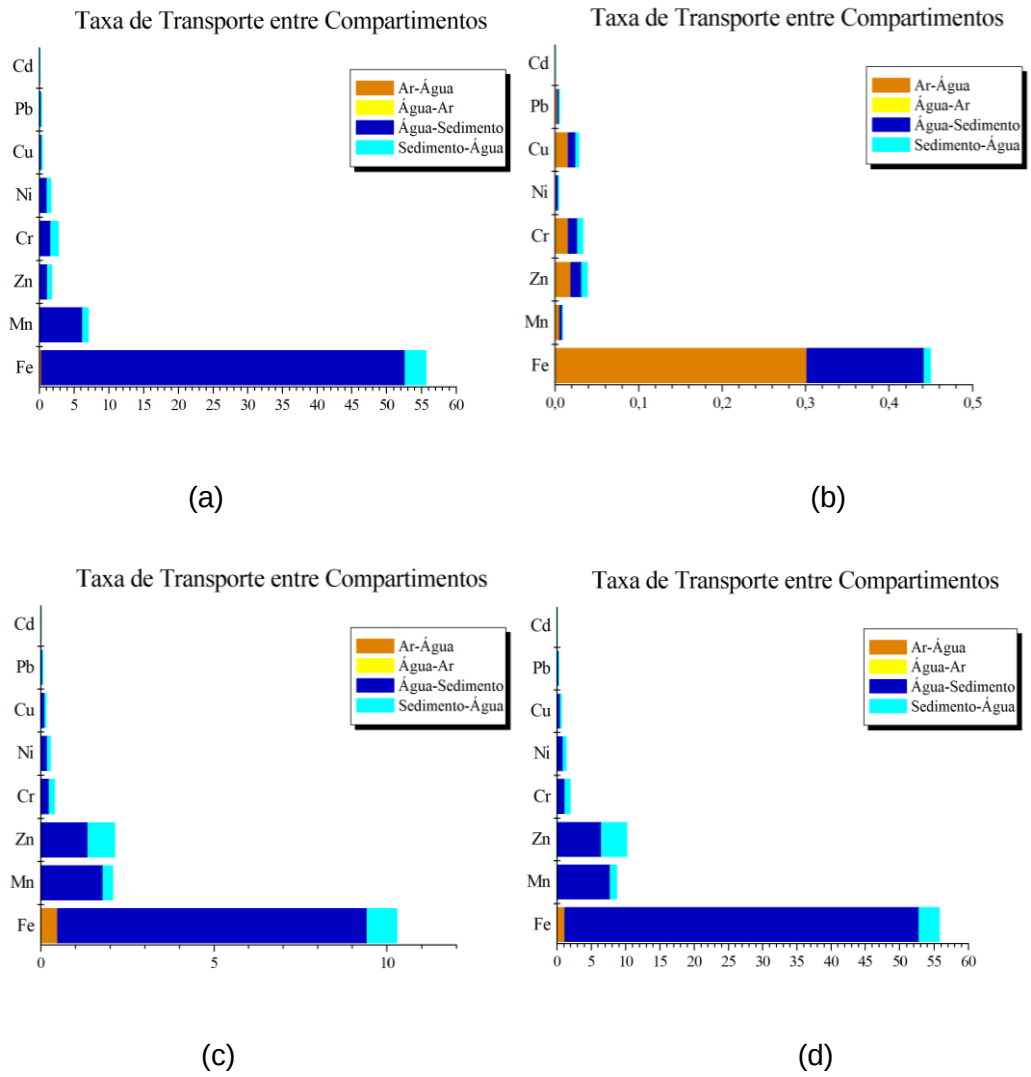


Figura 19 - Taxas de transporte de metais (mol.h^{-1}) trocadas entre os diferentes compartimentos ambientais na (a) Lagoa de Jacarepaguá, (b) Lagoa de Marapendi, (c) Lagoa da Tijuca e (d) Complexo Lagunar de Jacarepaguá

As taxas de transporte trocadas entre os compartimentos (Figura 19) variam bastante para cada metal devido a diferença da concentração de cada metal nas correntes de entrada, sendo o Fe o metal que apresenta as maiores taxas (55,72, 0,45 e 10,29 $mol.h^{-1}$) e o Cd as menores (0,18, 0,001 e 0,021 $mol.h^{-1}$), para as Lagoas de Jacarepaguá, Marapendi e Tijuca, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com as concentrações medidas (BENEDETTI, 2011; FERNANDES et al., 1993, 1994; FERNANDEZ; CONTI; PATCHINEELAM, 1994; GODOY et al., 2009, 2018; SEAS, 2013; SMAC, 1998; SOUZA, 2018) e são condizentes com a distribuição de metais na Terra (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961). Segundo o trabalho de Pellegrini (PELLEGRINI, 2016) os metais como Fe, Mn e Zn são encontrados em maiores concentrações nas três lagoas enquanto que Cu e Pb em menores, o que naturalmente implica em menores taxas de transporte.

De todas as vias de troca, o maior transporte ocorreu da água para o sedimento para todos os metais, correspondendo em média a 70,02 % e 66,33 % do total trocado, nas Lagoas de Jacarepaguá e Tijuca, respectivamente. Outra importante via de troca é do sedimento para a água, através da ressuspensão de sedimentos. Resultados similares para as principais vias de troca também foram encontrados por Liu e colaboradores (LIU et al., 2019) ao aplicarem um modelo QWASI modificado para modelar Pb e Zn em um lago da China. A Lagoa de Marapendi apresentou um resultado diferente do observado nas outras lagoas, onde a principal via de troca é do ar para a água correspondendo em média a 52,33 %. Isso ocorre devido as premissas adotadas pelo modelo, onde foi considerado que não há entrada de correntes advectivas na água e consequentemente o aporte de metais é significativamente menor e ocorre preferencialmente através do ar ou de arraste pela chuva. Apesar disso o transporte da água para o sedimento e do sedimento para a água ainda configuram uma importante via de transferência de metais.

Ao se analisar os resultados do complexo lagunar (Figura 19d), as maiores taxas de transporte ocorrem da água para o sedimento com valor médio de 68,89 %, onde o Fe apresenta a maior taxa de transporte (totalizando 55,82 $mol.h^{-1}$) enquanto que o Cd apresenta as menores (totalizando 0,11 $mol.h^{-1}$). No complexo lagunar é possível observar que o perfil é similar ao obtido pela simulação da Lagoa da Tijuca com valores próximos ao obtido na simulação da Lagoa de Jacarepaguá.

A distribuição de massa dos metais, exibida na Tabela 12, aponta que a região de maior acúmulo é o sedimento, para todas as lagoas, com valores variando entre cerca de 88 % e 99 %, a depender do metal. Outros trabalhos da literatura que também utilizam modelos de balanço de massa QWASI apontam o sedimento como região de maior acúmulo para metais (LING; DIAMOND; MACKAY, 1993; LIU et al., 2019). Isso se deve ao fato dos metais estarem preferencialmente associados ao material particulado, reforçando a máxima de que os sedimentos são pias de metais (CHANG; LI, 2020; HU; WANG; LI, 2016).

Tabela 12 - Distribuição de acúmulo de massa (%) dos metais nos diferentes compartimentos das lagoas do Complexo Lagunar de Jacarepaguá

		Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Pb	Cd
LJPA	Ar	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
	Água	0,410	0,443	0,932	1,283	0,838	0,772	0,614	2,807
	Sedimento	99,590	99,557	99,068	98,716	99,162	99,227	99,386	97,193
LMA	Ar	0,013	0,013	0,020	0,028	0,013	0,019	0,017	0,046
	Água	1,249	1,345	2,753	3,787	2,410	2,263	1,860	7,943
	Sedimento	98,738	98,642	97,227	96,186	97,577	97,718	98,124	92,011
LT	Ar	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001
	Água	1,936	2,077	4,132	5,632	3,618	3,413	2,835	11,490
	Sedimento	98,064	97,923	95,868	94,368	96,382	96,586	97,164	88,510
CLJ	Ar	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001
	Água	1,540	1,658	3,383	4,641	2,963	2,784	2,289	9,644
	Sedimento	98,460	98,342	96,617	95,358	97,037	97,215	97,710	90,355

Onde: LJPA = Lagoa de Jacarepaguá
LMA = Lagoa de Marapendi
LT = Lagoa da Tijuca
CLJ = Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Devido ao tipo de uso que fazemos da água e por ser um meio de conexão entre todos os compartimentos ambientais, consideramos importante avaliar também as possíveis fontes de aporte de metais na água. A Figura 20 exibe os valores médios das contribuições de metais para as Lagoas de Jacarepaguá, Marapendi, Tijuca e o Complexo Lagunar de Jacarepaguá.

A advecção e o sedimento são as principais fontes de metais para a água, na Lagoa de Jacarepaguá e Tijuca. Já na Lagoa de Marapendi o ar é responsável por grande parte do metal presente na lagoa, por não ter sido considerado corrente advectiva de entrada de água. Segundo Ling, Diamond e Mackay (LING;

DIAMOND; MACKAY, 1993) a ressuspensão é uma importante via de entrada de metais na coluna d'água, para produtos químicos associados ao material particulado. Ao se analisar os resultados do complexo lagunar (Figura 20d), observa-se que a tendência é similar à vista para as Lagoas de Jacarepaguá e Tijuca. Cabe ainda salientar que a emissão direta pode não ter tido o peso de contribuição esperado devido a quantidade considerada para esse tipo de lançamento ao iniciar o modelo, com valores mais significativos para a Lagoa de Marapendi.

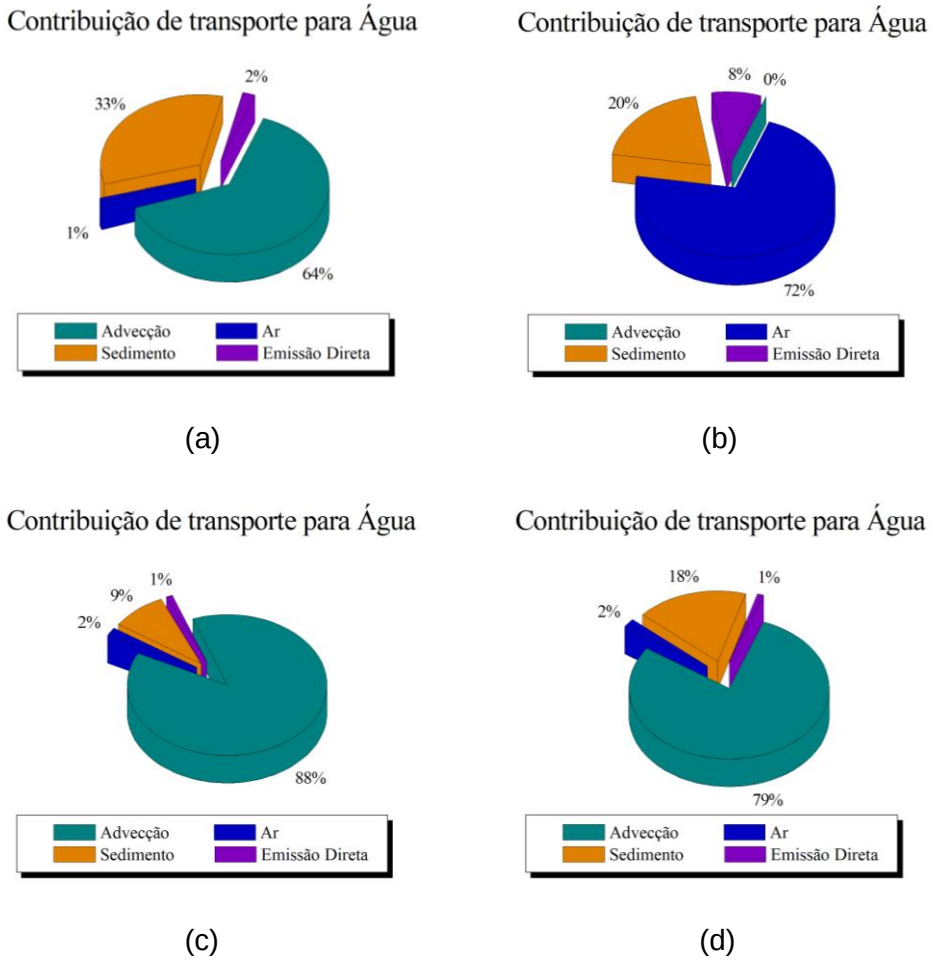


Figura 20 - Média das contribuições (%) de transporte de metal para a água nas Lagoas de (a) Jacarepaguá, (b) Marapendi, (c) Tijuca e (d) Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Todos os resultados, aqui apresentados, mostram que a análise somente do complexo lagunar, sem considerar as lagoas individuais imputaria em perda de informações particulares e relevantes para o sistema em questão. Laane e seus colaboradores (LAANE et al., 2011) explicam que ao se considerar o

compartimento ambiental como um bloco homogêneo pode-se mascarar informações importantes, apesar de simplificar o entendimento e o esforço computacional. Entretanto, caso o modelo descreva o ambiente e não haja necessidade de informações mais complexas, o mesmo pode ser aplicado. Caso contrário, uma alternativa seria a subdivisão desses blocos em compartimentos cada vez menores até que se alcance o grau de descrição necessário.

Lançamentos nos corpos hídricos afluentes e a falta de saneamento básico nas comunidades que circundam esses rios, assim como eventos de dragagem, podem acarretar um aumento da concentração desses metais nessas lagoas piorando a qualidade da água das mesmas.

5.2.3.
Análise de sensibilidade do modelo QWASI modificado

A análise de sensibilidade foi realizada para 28 variáveis de entrada do modelo corrente (sendo 7 referentes aos metais e 21 referentes ao meio ambiente) para os 8 metais estudados, na simulação da Lagoa de Jacarepaguá, Marapendi e Tijuca. Os parâmetros profundidade (m) e coeficiente de transferência de massa não foram incluídos na análise pois exercem pouca influência sobre as respostas do modelo. Os parâmetros área de ar e área de sedimento também não foram incluídos pois estão diretamente atrelados ao parâmetro área da água. Foi então observada a influência do incremento de 1 % dos parâmetros de entrada restantes na previsão das concentrações de metal no ar, água, sedimento e biota.

As Figuras 21-23 evidenciam os parâmetros mais influentes nas respostas do modelo para as Lagoas de Jacarepaguá, Tijuca e Marapendi, nessa ordem. Onde os valores positivos indicam um aumento na concentração de metal prevista pelo modelo no respectivo compartimento e os valores negativos apresentam uma redução nessa concentração após a variação de 1 % da variável analisada.

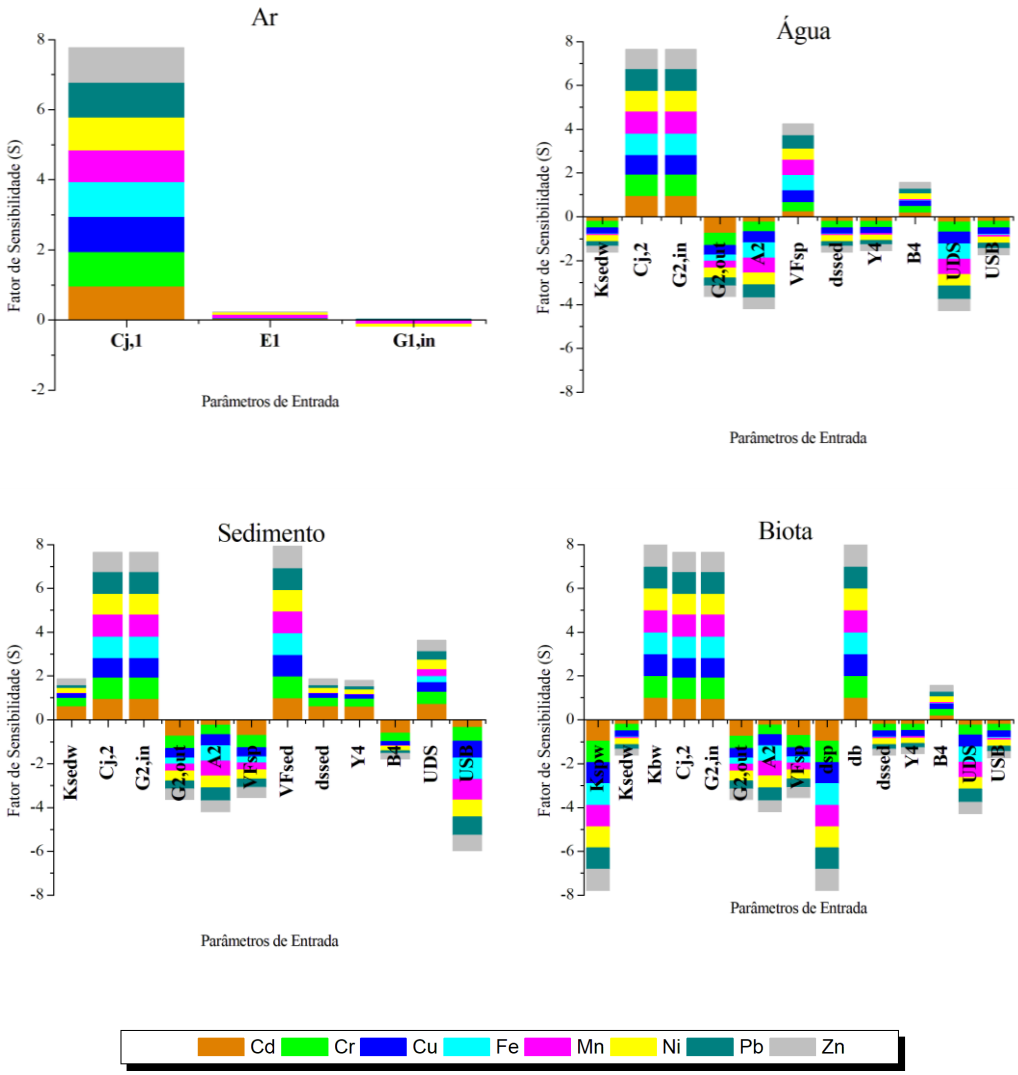


Figura 21 - Parâmetros mais influentes na análise de sensibilidade do modelo QWASI para a Lagoa de Jacarepaguá

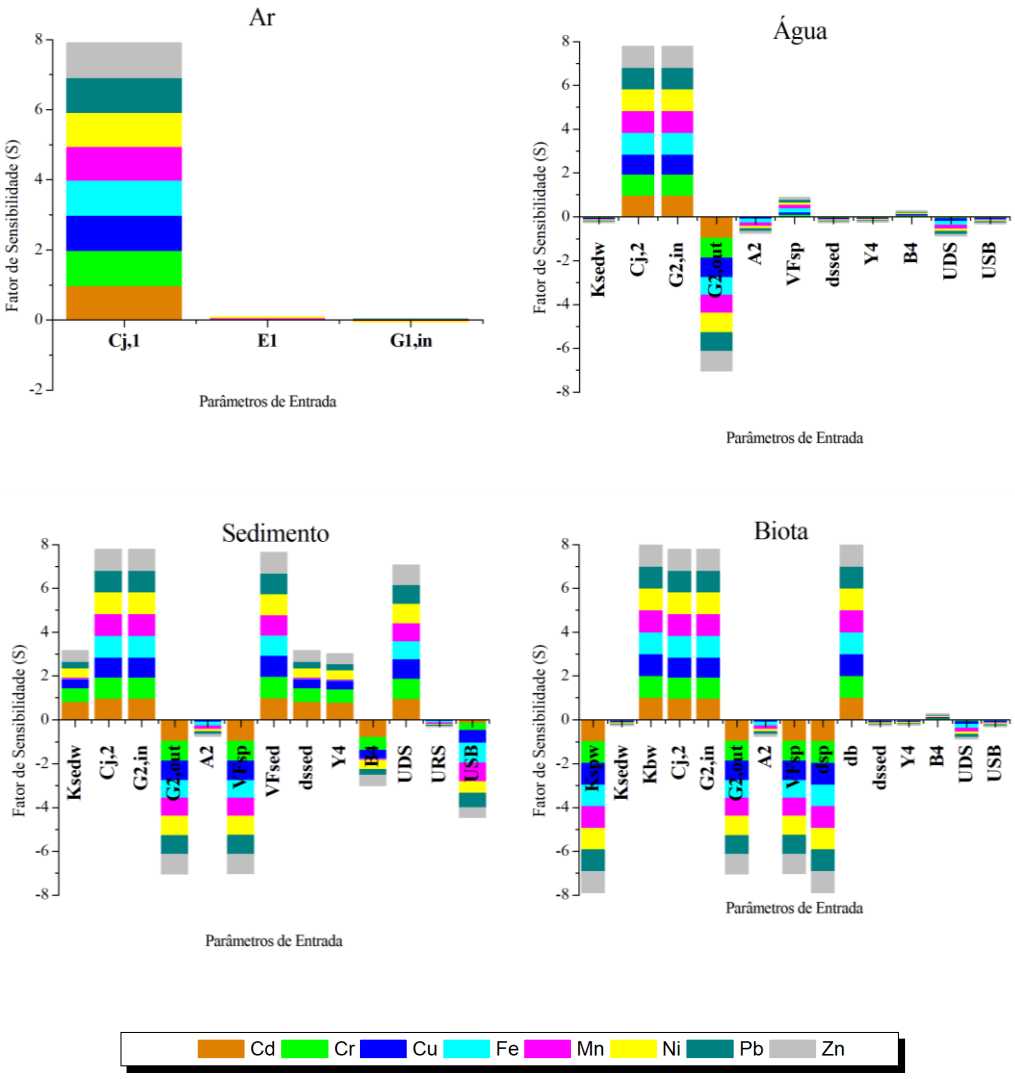


Figura 22 - Parâmetros mais influentes na análise de sensibilidade do modelo QWASI para a Lagoa da Tijuca

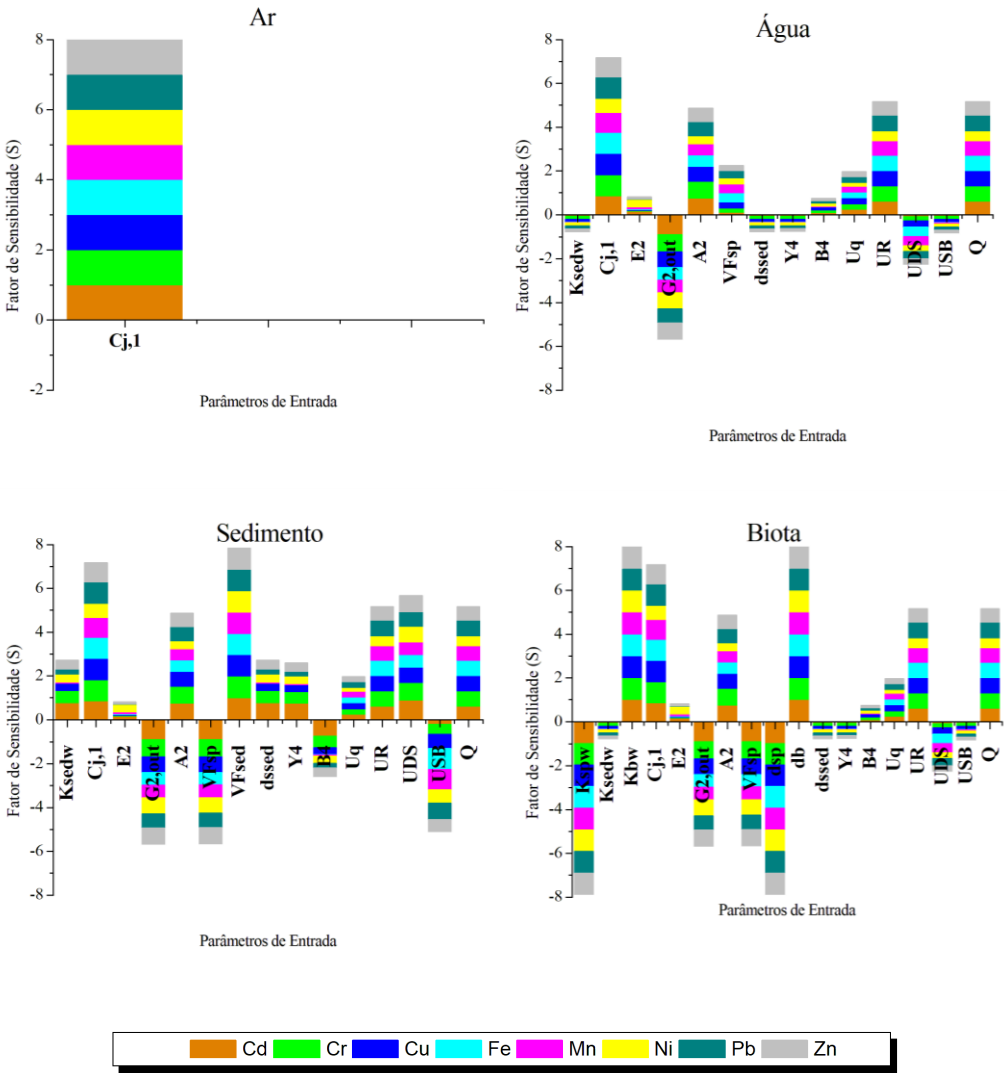


Figura 23 - Parâmetros mais influentes na análise de sensibilidade do modelo QWASI para a Lagoa de Marapendi

No ar, para todas as lagoas, somente a concentração inicial do ar ($C_{j,1}$) afeta de maneira significativa as concentrações dos metais. Isso ocorre devido ao seu coeficiente de partição ser negligenciável, ou seja, todo metal presente no ar está associado aos aerossóis. Apesar disso, nem mesmo a fração volumétrica de aerossóis (VF_q) afeta esse resultado, visto que essa fração é muito pequena frente ao grande volume de ar considerado.

Os parâmetros influentes encontrados na água também se mostram como influentes no sedimento e na biota, para todas as lagoas. Onde parâmetros como coeficiente de partição sedimento-água (K_{sedw}), caminho da difusão no sedimento (Y_4), coeficiente de difusão molecular da água no poro do sedimento (B_4) e

velocidade de deposição de sedimento (U_{DS}) apresentam valores opostos quando comparamos água e biota com o sedimento. Isso ocorre devido ao fato de que um aumento no K_{sedw} significa uma redução na concentração de metal na água e consequentemente aumento da concentração no sedimento e redução da concentração na biota. Quanto maior o Y_4 e a U_{DS} maiores as respostas das concentrações no sedimento e menores as respostas da concentração na água e na biota.

Em uma análise comparativa entre as lagoas, os fatores que se mostram de maior influência são praticamente os mesmos para a Lagoa de Jacarepaguá e Tijuca, sendo a concentração prévia de metal na corrente advectiva de entrada da água ($C_{j,2}$), a vazão de entrada ($G_{2,in}$) e saída ($G_{2,out}$) das corrente advectivas de água, área superficial de água (A_2) e fração volumétrica de partículas suspensas (VF_{sp}) os parêmetros de maior interferência. Um aumento de $C_{j,2}$ ocasiona um maior influxo de metais o que acarreta um aumento da resposta do modelo para a concentração de metais na água, sedimento e biota. O mesmo é válido para um aumento de $G_{2,in}$, enquanto que um aumento de $G_{2,out}$ implica em uma resposta negativa no fator de sensibilidade, ou seja, uma diminuição da concentração em todos os compartimentos visto que o aumento da vazão de saída aumentaria a remoção de metais através da corrente advectiva da água. Já o aumento da área superficial da água (A_2) apresenta uma resposta negativa do fator de sensibilidade, pois uma maior área resulta em um maior volume e consequente menor concentração. Com relação a VF_{sp}, um aumento nesse parâmetro apresenta uma resposta negativa do fator de sensibilidade para o sedimento e biota, enquanto que uma resposta positiva para o fator de sensibilidade na água, pois esse parâmetro é considerado como parte integrante da água no cálculo.

Na biota fatores como o coeficiente de partição biota-água (K_{bw}) e a densidade da biota (d_b) também influenciam fortemente de forma positiva a resposta do modelo, enquanto que fatores relacionados as partículas suspensas como o coeficiente de partição partículas suspensas-água (K_{spw}) e a densidade dessas partículas (d_{sp}) colaboram para a sua resposta negativa, pois diminuem a quantidade de metais disponível na água para as espécies ali presentes.

É sabido que a taxa pluviométrica (U_R), a razão de eliminação (Q), que é o volume varrido por uma gota de chuva até que a mesma pouse sobre a superfície, e a velocidade de ressuspensão de sedimento (U_{RS}) também influenciam a concentração de metais nos compartimentos ambientais, entretanto para o

modelo aqui empregado elas não se mostraram parâmetros de grande influência para as Lagoas de Jacarepaguá e Tijuca e por isso não são apresentadas nesses gráficos.

Já a Lagoa de Marapendi apresenta um caráter diferente onde a concentração prévia de metal na corrente advectiva de entrada da água ($C_{j,2}$) não influencia a concentração da água, sedimento e biota por não ter afluentes. A concentração inicial do ar ($C_{j,1}$) passa a ser a responsável pelas maiores variações da concentração em todos os compartimentos, onde um aumento desse parâmetro acarretaria um maior influxo de metais e consequente aumento da resposta do modelo. Para essa lagoa taxa pluviométrica (U_R) e a razão de eliminação (Q) passam a exercer forte influência sobre as respostas do modelo. Esses resultados são esperados visto que um aumento na quantidade de chuva ou um aumento na razão de eliminação podem carrear uma maior quantidade de metal para o sistema, bem como o aumento na concentração inicial de metal no ar.

Para todos os metais, as variáveis de entrada que influenciam as previsões de concentração em todos os compartimentos, com exceção do ar, para todas as lagoas são: $G_{2,out}$, A_2, VF_{sp}, U_{DS} e U_{RS}.

5.2.4.
Análise de diferentes cenários no destino e transporte dos metais no Complexo Lagunar de Jacarepaguá

O uso de modelos de balanço de massa nos possibilita analisar diferentes cenários que possam ocorrer ao longo dos anos, como acidentes, aumento ou redução dos lançamentos, eventos de dragagem, ou até mesmo alterações das vazões e concentrações das correntes advectivas. Portanto, foi avaliado a redução da vazão de saída de água ($G_{2,out}$), que pode ocorrer devido a eventual assoreamento do canal da Joatinga. A análise comparativa somente foi realizada para o Complexo lagunar sendo considerado como um único corpo hídrico.

A simulação foi realizada aumentando o tempo de residência das águas do Complexo lagunar de aproximadamente 171 dias para 677 dias, o que resulta em uma diminuição de vazão de cerca de 75 %. Ou seja, na nova simulação (chamada de Teste 1) a vazão de saída de água considerada foi de 1816,03 $m^3.h^{-1}$. Essa mudança foi apreciada não somente devido a mudanças que podem

ocorrer na região, mas também devido a essa variável ter se mostrado de muita influência nas respostas do modelo, segundo a análise de sensibilidade. A tabela a seguir apresenta um comparativo entre os principais resultados do modelo previamente ajustado e do novo cenário avaliado.

Tabela 13 - Comparativo entre os resultados do modelo ajustado e do novo cenário simulados

	Modelo Ajustado	Teste 1
Região de Estudo	CLJ	CLJ
Vazão da corrente advectiva de água de saída ($m^3.h^{-1}$)	7205,58	1816,03
Maior taxa fluxo ($mol.h^{-1}$)	55,823 (Fe)	104,150 (Fe)
Menor taxa fluxo ($mol.h^{-1}$)	0,107 (Cd)	0,342 (Cd)
Maior troca (%)	68,89 (Água-Sed)	69,84 (Água-Sed)
Maior perda global (%)	51,97 (Advec. Ar) 35,62 (Advec. Água)	51,97 (Advec. Ar) 26,86 (SB)
Maior depósito metais (%)	(96,387) Sed	(96,387) Sed
Contribuição poluição água (%)	(79,44) Advec.> (17,93) Sed	(64,87) Advec.> (33,10) Sed

Onde: CLJ = Complexo Lagunar de Jacarepaguá
Sed = sedimento
SB = soterramento

Os resultados mostram que a redução da vazão de saída de água do complexo lagunar de 7205,58 $m^3.h^{-1}$ para 1816,03 $m^3.h^{-1}$ implicaria em um aumento da taxa de fluxo entre os compartimentos ambientais, para todos os metais (sendo representado na tabela pelo fluxo de Cd e Fe). Isso ocorreria, pois, a água ficaria retida na lagoa mais tempo possibilitando que os metais transitassem em maior quantidade entre os meios ambientais considerados no volume de controle. É observado também um pequeno aumento, em termos percentuais, na quantidade trocada, oriunda desse maior tempo de retenção.

A parcela referente a perda pelo ar, continua inalterada uma vez que a velocidade dos ventos foi mantida a mesma, entretanto ao se considerar essa redução na vazão de saída de água a advecção da água deixa de ser uma via expressiva na remoção de metais ocorrendo então um aumento da tendência dos metais, associados ao material particulado sedimentarem, ou seja, o soterramento passaria a ser uma via mais significativa de remoção dos metais.

O sedimento continua sendo a região com maior acúmulo de metais, para todos os metais, e apesar de, em termos percentuais, os valores continuarem os mesmos as massas acumuladas no sedimento passariam de $1,20x10^6$ kg para $2,26x10^6$ kg no caso do Fe e de $3,89x10^2$ kg para $1,25x10^3$ kg para o Cd. Com esse aumento na quantidade de metais acumulados no sedimento há também um aumento na quantidade de metais que o sedimento pode disponibilizar para a água, ou seja, um aumento médio percentual do sedimento como fonte poluidora da água.

6.
Conclusões

6.1.1.
Conclusões do Estudo de Caso 1

As taxas de fluxo entre os compartimentos, as regiões de maior de acúmulo e as maiores fonte de remoção de metais foram determinadas para o Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, na região da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ, Brasil), através da aplicação do modelo MMBAC. Os resultados mostraram um bom ajuste do modelo que exibe diferenças menores que 1,78 entre os logaritmos das concentrações simuladas e medidas sendo as maiores divergências encontradas na biota e no sedimento, que podem estar relacionadas as diferentes datas dos dados medidos.

No modelo ajustado a maior remoção de metais do sistema se dá pelo arraste dos aerossóis através da corrente advectiva de ar (89,88 %) e a maior troca entre os compartimentos ocorre entre a água e o sedimento (49,11 %), sendo a poeira urbana uma importante fonte de troca. Sedimento, poeira urbana e emissão direta na água contribuem de maneira mais significativa no transporte de metais para a água, totalizando mais de 75 %. As maiores regiões de acúmulo de metais são: Sedimento>Solo>Poeira.

A concentração de metal na corrente advectiva de ar, a intensidade das chuvas e a razão de eliminação são os fatores de maior influência nas previsões das concentrações em todos os compartimentos e que a água e a biota são os ambientes que são sensíveis a um maior número de parâmetros. Variações locais como: (i) mudança na velocidade dos ventos altera a região de maior remoção de metais (soterramento) bem como reduz as taxas de transferência entre os compartimentos e (ii) redução na intensidade das chuvas aumenta a concentração de metais no ar e diminui a concentração nos outros compartimentos.

Os resultados indicam que o modelo se aproxima bem da realidade local acompanhando as mudanças climáticas, possibilitando a sua utilização como ferramenta auxiliar nas tomadas de decisão.

6.1.2.
Conclusões do Estudo de Caso 2

As taxas de fluxo entre os compartimentos, as regiões de maior de acúmulo e as maiores fonte de remoção de metais foram determinadas para o Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, na região do Complexo Lagunar de Jacarepaguá (RJ, Brasil), através da aplicação do modelo QWASI modificado.

Os resultados mostraram um bom ajuste do modelo para todas as lagoas que exibe diferenças menores que 1,93, 2,40 e 1,72 entre os logaritmos das concentrações simuladas e medidas para as Lagoas de Jacarepaguá, Marapendi e Tijuca, respectivamente.

O ar foi o compartimento que apresentou o melhor ajuste dos dados. Os maiores desvios podem ter ocorrido devido ao uso de muitos parâmetros retirados diretamente da literatura. E para a Lagoa de Marapendi também pode ter ocorrido devido não só a pouca quantidade de dados encontrados como também pela variação espacial dos pontos de coleta. As concentrações simuladas de Fe são maiores que as de Cd para todas as lagoas em todos os compartimentos.

No modelo ajustado a maior remoção de metais se dá através do ar (49,36 %) e soterramento (28,42 %), para a Lagoa de Jacarepaguá. Advecção do ar (49,39 %) e advecção da água (44,68 %) são as maiores vias de remoção de metais para a Lagoa da Tijuca. Já na Lagoa de Marapendi a maior remoção ocorre através da advecção no ar (Totalizando quase 100 %). Esses resultados podem ser explicados pela configuração física das lagoas.

Sedimento é a maior região de acúmulo de metais, em todas as lagoas. A advecção e o sedimento são as principais fontes de metais para a água, na Lagoa de Jacarepaguá e Tijuca, enquanto que na Lagoa de Marapendi o ar é responsável por grande parte desse aporte.

Os fatores que se mostram de maior influência são praticamente os mesmo para a Lagoa de Jacarepaguá e Tijuca, sendo $C_{j,2}$, $G_{2,in,}$ $G_{2,out}$, A_2 e VF_{sp} os parêmetros de maior interferência nas previsões das concentrações em todos os compartimentos. Na Lagoa de Marapendi $C_{j,1}$ passa a ser a responsável pelas maiores variações da concentração em todos os compartimentos. No ar, para todas as lagoas, somente $C_{j,1}$ afeta de maneira significativa as concentrações dos metais. Para todos os metais, as variáveis de entrada que influenciam as

previsões de concentração em todos os compartimentos, com exceção do ar, para todas as lagoas são: $G_{2,out}$, A_2, VF_{sp}, U_{DS} e U_{RS}.

Variações locais como mudança na vazão de saída de água altera as regiões de maior remoção de metais bem como aumenta as taxas de transferência entre os compartimentos, aumentando também a quantidade de metais acumulados.

Ao se fazer uma análise comparativa de todos os resultados das lagoas individuais com os resultados do complexo lagunar como um único corpo hídrico observa-se uma perda de informações particulares e relevantes para o sistema em questão. O que mostra que o modelo considerando o complexo lagunar como uma única unidade, seria passível de uso para uma análise prévia do ambiente em questão, mas que a segmentação do ambiente traria informações mais relevantes para a região de estudo.

Os resultados indicam que o modelo se aproxima bem da realidade local e corrobora o seu uso na análise de diferentes cenários possibilitando a sua utilização como ferramenta auxiliar ambiental.

7.
Considerações finais

Os dois modelos empregados na presente tese se mostram passíveis de uso para uma visão geral da distribuição de metais nos diferentes compartimentos ambientais, para as regiões de estudo, apresentando em ambos um bom ajuste da realidade local. As possíveis variações locais consideradas também foram bem retratadas pelos modelos. Podendo serem adotados como ferramentas auxiliares para controle, classificação e avaliação de risco de produtos químicos e na tomada de decisões pelos órgãos competentes.

Ao realizar uma análise comparativa entre os dois modelos observa-se que o **Estudo de caso 2** utiliza menos compartimentos ambientais para simulação e aponta como região de maior acúmulo o sedimento, podendo ter mascarado informações importantes. Enquanto que o **Estudo de caso 1** utiliza mais compartimentos ambientais para simulação e aponta como regiões de maior acúmulo o sedimento, o solo e a poeira urbana.

Caso o grau de complexidade requerido para os resultados sejam baixos, modelos mais simples podem facilmente ser empregados, podendo ser utilizados em geral para uma análise prévia. Entretanto caso o grau de complexidade exigido seja maior deve-se preferencialmente empregar modelos mais complexos. Reiterando que quanto maior o número de compartimentos ambientais e maior for a quantidade/confiabilidade dos dados ambientais, maior a precisão nas predições do modelo.

Ainda assim, as regiões que apresentam a maior tendência de acumular metais (sedimento, solo ou poeira urbana, a depender da complexidade utilizada no modelo) são regiões de difícil remediação, ou seja, que precisam ocorrer no próprio local, mostrando que a prevenção ainda é a forma mais eficiente de remoção.

8.
Sugestões para trabalhos futuros

- Monitoramento ambiental e levantamento de dados por um período de tempo que possibilite aumentar a confiabilidade dos dados inseridos no modelo;

- Segmentação dos compartimentos das lagoas em compartimentos menores, que possibilite uma melhor descrição do ambiente devido as diferenças da concentração de metais nas diferentes regiões das lagoas;

- Segmentação da camada de água e sedimento, na tentativa de descrever melhor o perfil dos contaminantes;

- Montagem de um modelo em estado não estacionário, que possibilite fazer uma projeção da situação das lagoas pelos próximos 10, 20, 30 anos;

- Análise de diferentes cenários, no modelo em estado não estacionário, e projeções desses possíveis cenários.

9.

Referências

ABBASI, Y.; MANNAERTS, C. M. Exploring the Environmental Exposure to Methoxychlor, α-HCH and Endosulfan–sulfate Residues in Lake Naivasha (Kenya) Using a Multimedia Fate Modeling Approach. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 8, p. 2727, 15 abr. 2020.

AEMIG, Q.; HÉLIAS, A.; PATUREAU, D. Impact assessment of a large panel of organic and inorganic micropollutants released by wastewater treatment plants at the scale of France. **Water Research**, v. 188, p. 116524, 2021.

ALLISON, J. D.; ALLISON, T. L. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste. **United States of America U.S. Environmental Protection Agency (EPA) - Office of Research and Development**, 2005.

ANVISA. Instrução Normativa - IN n° 88, de 26 de março de 2021. **Diário Oficial da União**, 2021.

BELTRAME, M. O.; DE MARCO, S. G.; MARCOVECCHIO, J. E. Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 85, n. 1, p. 45–56, 2009.

BENEDETTI, P. E. **Caracterização geoambiental dos sedimentos da Lagoa de Jacarepaguá - RJ**. Rio de Janeiro, 2011. 235p. Dissertação (mestrado) - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

BERALDI, G. Q. F.; DE REZENDE, C. E.; DE ALMEIDA, M. G.; CARVALHO, C.; DE LACERDA, L. D.; DE FARIAS, R. N.; VIDAL, M.; SOUZA, M. D. P.; MOLISANI, M. M. Assessment of a coastal lagoon metal distribution through natural and anthropogenic processes (SE, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, n. November 2018, p. 552–561, 2019.

BHAVSAR, S. P.; DIAMOND, M. L.; EVANS, L. J.; GANDHI, N.; NILSEN, J.; ANTUNES, P. Development of a coupled metal speciation-fate model for surface aquatic systems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 1376–1385, 2004.

BHAVSAR, S. P.; GANDHI, N.; DIAMOND, M. L.; LOCK, A. S.; SPIERS, G.; DE LA TORRE, M. C. A. . EFFECTS OF ESTIMATES FROM DIFFERENT GEOCHEMICAL MODELS ON METAL FATE PREDICTED BY COUPLED SPECIATION-FATE MODELS. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 1020, 2008.

BUSER, A. M.; MACLEOD, M.; SCHERINGER, M.; MACKAY, D.; BONNELL, M.; RUSSELL, H. R. Good modeling practice guidelines for applying multimedia models in chemical assessments. **Integrated**

Environmental Assessment and Management, v. 8, n. 4, p. 703–708, 2012.

CAHILL, T. M.; COUSINS, I.; MACKAY, D. General fugacity-based model to predict the environmental fate of multiple chemical species. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 483–493, 2003.

CAHILL, T. M.; MACKAY, D. Complexity in multimedia mass balance models: When are simple models adequate and when are more complex models necessary? **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 1404–1412, 2003a.

CAHILL, T. M.; MACKAY, D. A high-resolution model for estimating the environmental fate of multi-species chemicals: Application to malathion and pentachlorophenol. **Chemosphere**, v. 53, n. 5, p. 571–581, 2003b.

CAI, Y.-Y.; ZHANG, Q.-Q.; YAN, X.-T.; ZHAI, Y.-Q.; GUO, Z.; LI, N.; YING, G.-G. Antibiotic pollution in lakes in China: Emission estimation and fate modeling using a temperature-dependent multimedia model. **Science of The Total Environment**, v. 842, n. June, p. 156633, 2022.

CAO, H. Y.; LIANG, T.; TAO, S.; ZHANG, C.-S. Simulating the temporal changes of OCP pollution in Hangzhou, China. **Chemosphere**, v. 67, n. 7, p. 1335–1345, abr. 2007.

CBH-BG. **RELATÓRIO DE TERRITORIALIDADE HÍDRICA - Subcomitê do Sistema Lagunar de Jacarepaguá**. Rio de Janeiro: 2022. Disponível em: <https://comitebaiadeguanabara.org.br/wp-content/uploads/2022/09/Relatório-de-Territorialidade-Hídrica-do-Subcomitê-Jacarepaguá-Atualizado-em-04.08.2022.pdf>.

CBH-BG. **RELATÓRIO DE TERRITORIALIDADE HÍDRICA - Subcomitê do Sistema Lagunar da Lagoa Rodrigo de Freitas**. Rio de Janeiro: 2022. Disponível em: <http://www.comitebaiadeguanabara.org.br/publication/view/relatorio-de-territorialidade-hidrica-do-subcomite-da-lagoa-rodrigo-de-freitas/>.

CETESB. Decisão de Diretoria n° 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. **Estado de são Paulo**, 2005.

CHANG, X.; LI, Y. Using a multimedia aquivalence model to evaluate the environmental fate of Fe, Mn and trace metals in an industrial city, China. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 6, 2020.

CHEN, Y.; LIU, X.; DONG, F.; XU, J.; WU, X.; ZHENG, Y. Characterization of the fate and distribution of methoxyfenozide in a water-plant-fish-sediment microcosm using a multimedia fugacity model. **Science of the Total Environment**, v. 755, n. 2, p. 142482, 2021.

CHON, H.-S.; OHANDJA, D.-G.; VOULVOULIS, N. The role of sediments as a source of metals in river catchments. **Chemosphere**, v. 88, n. 10, p. 1250–1256, ago. 2012.

CONAMA. Resolução n° 005, de 15 de junho de 1989. **Diário Oficial da União**, 1989.

CONAMA. Resolução n° 003, de 28 de junho de 1990. **Diário Oficial da União**, 1990.

CONAMA. Resolução nº 344, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da União**, 2004.

CONAMA. Resolução n° 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, 2005.

CONAMA. Resolução n° 396, de 3 de abril de 2008. **Diário Oficial da União**, 2008.

CONAMA. Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial da União**, 2009.

CONAMA. Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. **Diário Oficial da União**, 2011.

CONAMA. Resolução n° 454, de 1° de novembro de 2012. **Diário Oficial da União**, 2012.

CONAMA. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. **Diário Oficial da União**, 2018.

CONAMA. Resolução n° 498, de 19 de agosto de 2020. **Diário Oficial da União**, 2020.

CRUZ, F. S. **Análise da dinâmica espaço-temporal da qualidade da água na Lagoa de Jacarepaguá-RJ a luz das interferências antrópicas de sua bacia hidrográfica**. Rio de Janeiro, 2019. 123p. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

CSISZAR, S. A.; GANDHI, N.; ALEXY, R.; BENNY, D. T.; STRUGER, J.; MARVIN, C.; DIAMOND, M. L. Aquivalence revisited — New model formulation and application to assess environmental fate of ionic pharmaceuticals in Hamilton Harbour, Lake Ontario. **Environment International**, v. 37, n. 5, p. 821–828, jul. 2011.

CYPRIANO, E. F. **Distribuição espacial de mercúrio nos sedimentos do Complexo Lagunar da Baixada de Jacarepaguá (RJ)**. Rio de Janeiro, 2009. 96p. Monografia (bacharelado) - Departamento de Oceanografia e Hidrologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

DA FONSECA, E. M.; BAPTISTA NETO, J. A.; MCALISTER, J.; SMITH, B.; FERNANDEZ, M. A.; BALIEIRO, F. C. The role of the humic substances in the fractioning of heavy metals in Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro - Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 85, n. 4, p. 1289–1301, 2013.

DA FONSECA, E. M.; BAPTISTA NETO, J. A.; MCALISTER, J. J.; SMITH, B. J.; CRAPEZ, M. A.C. Bioavailability of pollutants in bacterial communities of Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro, Brazil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 45, n. 3, p. 953–962, 2014.

DE ALMEIDA RODRIGUES, P.; FERRARI, R. G.; KATO, L. S.; HAUSER-

DAVIS, R. A.; CONTE-JUNIOR, C. A. A Systematic Review on Metal Dynamics and Marine Toxicity Risk Assessment Using Crustaceans as Bioindicators. **Biological Trace Element Research**, v. 200, n. 2, p. 881–903, 2022.

DE LACERDA, L. D. Biogeochemistry of heavy Metals in Coastal Lagoons. In:__**Coastal Lagoon Processes**. Elsevier Oceanography Series, 1994, 60, p. 221-241.

DI GUARDO, A.; GOUIN, T.; MACLEOD, M.; SCHERINGER, M. Environmental fate and exposure models: advances and challenges in 21 st century chemical risk assessment. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 20, n. 1, p. 58–71, 2018.

DIAMOND, M.; GANAPATHY, M.; PETERSON, S.; MACH, C. Mercury dynamics in the Lahontan Reservoir, Nevada: Application of the QWASI fugacity/aquivalence multispecies model. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 117, n. 1–4, p. 133–156, 2000.

DIAMOND, M. L.; POULTON, D. J.; MACKAY, D.; STRIDE, F. A. Development of a Mass Balance Model of the Fate of 17 Chemicals in the Bay of Quinte. **Journal of Great Lakes Research**, v. 20, n. 4, p. 643–666, 1994.

DIAMOND, M. L. Application of a Mass Balance Model To Assess In-Place Arsenic Pollution. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 29–42, 1 jan. 1995.

DIAMOND, M. L.; MACKAY, D.; WELBOURN, P. M. Models of multi-media partitioning of multi-species chemicals: The fugacity/aquivalence approach. **Chemosphere**, v. 25, n. 12, p. 1907–1921, dez. 1992.

DU, W.; LIU, M.; LI, Y.; ZHU, J.; WEI, X.; YANG, J.; HUANG, Y.; ZHAO, D.; GAO, D.; QADEER, A. Cross-interface transfer of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a shallow urban lake in Shanghai, China based on the fugacity model. **Science of the Total Environment**, v. 736, 2020.

EPA. Road map to understanding innovative technology options for Brownfields investigation and cleanup, 4th ed. **U.S. Environmental Protection Agency Publications**, n. 542 B-05–001, p. 1–170, 2005.

FENNER, K.; SCHERINGER, M.; HUNGERBÜHLER, K. Persistence of parent compounds and transformation products in a level IV multimedia model. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 17, p. 3809–3817, 2000.

FERNANDES, H. M.; CARDOSO, K.; DEGODOY, J. M.; PATCHINEELAM, S. R. Cultural impact on the geochemistry of sediments in jacarepaguá lagoon, rio de janeiro, brazil. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 14, n. 1, p. 93–100, 1993.

FERNANDES, H. M.; BIDONE, E. D.; VEIGA, L. H. S.; PATCHINEELAM, S. R. Heavy-metal pollution assessment in the coastal lagoons of Jacarepaguá, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 85, n. 3, p. 259–264, 1994.

FERNANDES, H. M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: The role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. **Environmental Pollution**, v. 97, n. 3, p. 317–325, 1997.

FERNANDES, L.; MAINIER, F. Os Riscos da Exposição Ocupacional ao Cádmio. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 194–199, 2014.

FERNANDEZ, H. M.; CONTI, L. F. C.; PATCHINEELAM, S. R. An assessment of the pollution of heavy metals in jacarepagua basin, rio de janeiro, brazil: A statistical approach. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 15, n. 1, p. 87–94, 1994.

FONSECA, E. M.; NETO, J. A. B.; FERNANDEZ, M. A.; MCALISTER, J.; SMITH, B. Geochemical behavior of heavy metals in differents environments in rodrigo de freitas lagoon - RJ/Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 83, n. 2, p. 457–469, 2011.

FREITAS, A. M. **Qualidade das Águas Fluviais: Estudo de Caso da Bacia Hidrográfica de Jacarepaguá - RJ**. Rio de Janeiro, 2009. 170p. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

GANDHI, N.; BHAVSAR, S. P.; DIAMOND, M. L.; KUWABARA, J. S.; MARVIN-DIPASQUALE, M.; KRABBENHOFT, D. P. Development of a mercury speciation, fate, and biotic uptake (BIOTRANSPEC) model: Application to Lahontan Reservoir (Nevada, USA). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 2260–2273, 2007.

GANDHI, N.; DIAMOND, M. L.; RAZAVI, R.; BHAVSAR, S. P.; HODGE, E. M. A modeling assessment of contaminant fate in the bay of Quinte, Lake Ontario: Part 1. metals. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 14, n. 1, p. 85–93, 2011.

GEO-RIO. **Relatórios Anuais de Chuva**. Disponível em: <http://www.sistema-alerta-rio.com.br/documentos/relatorios-de-chuva/>. Acesso em: 14 set. 2021.

GEO-RIO. **Relatórios Anuais de Chuva**. Disponível em: <http://www.sistema-alerta-rio.com.br/documentos/relatorios-de-chuva/>. Acesso em: 7 dez. 2021.

GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A.; SOLURI, D. S.; DONAGEMMA, R. A. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 14, p. 2366–2374, 2009.

GODOY, M. L. D. P.; ALMEIDA, A. C.; TONIETTO, G. B.; GODOY, J. M. Fine and coarse aerosol at Rio de Janeiro prior to the olympic games: Chemical composition and source apportionment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 3, p. 499–508, 2018.

GONZALEZ, A. M.; PARANHOS, R.; LUTTERBACH, M. S. Relationships between fecal indicators and pathogenic microorganisms in a tropical lagoon in Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Monitoring and**

Assessment, v. 164, n. 1–4, p. 207–219, 2010.

GOOGLE. **Google Maps**. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps/>. Acesso em: 24 ago. 2021.

GUNEY, M.; KUMISBEK, A.; AKIMZHANOVA, Z.; KISMELYEVA, S.; BEISOVA, K.; ZHAKIYENOVA, A.; INGLEZAKIS, V.; KARACA, F. Environmental partitioning, spatial distribution, and transport of atmospheric mercury (HG) originating from a site of former chlor-alkali plant. **Atmosphere**, v. 12, n. 2, 2021.

HAUSER-DAVIS, R. A.; GONÇALVES, R. A.; ZIOLLI, R. L.; CAMPOS, R. C. A novel report of metallothioneins in fish bile: SDS-PAGE analysis, spectrophotometry quantification and metal speciation characterization by liquid chromatography coupled to ICP-MS. **Aquatic Toxicology**, v. 116–117, p. 54–60, 2012.

HU, Y.; WANG, D.; LI, Y. Environmental behaviors and potential ecological risks of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn) in multimedia in an oilfield in China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 14, p. 13964–13972, 2016.

HUANG, Y.; SUN, X.; LIU, M.; ZHU, J.; YANG, J.; DU, W.; ZHANG, X.; GAO, D.; QADEER, A.; XIE, Y.; NIE, N. A multimedia fugacity model to estimate the fate and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a largely urbanized area, Shanghai, China. **Chemosphere**, v. 217, n. 2019, p. 298–307, 2019.

IBGE. **Malha do território**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/downloads-geociencias.html>. Acesso em: 24 ago. 2021.

IBGE. **População dos Bairros Brasileiros segundo o Censo Demográfico 2010**. Disponível em: <https://populacao.net.br/bairro-buscar.php>. Acesso em: 6 set. 2022.

IMAIZUMI, Y.; SUZUKI, N.; SHIRAISHI, F.; NAKAJIMA, D.; SERIZAWA, S.; SAKURAI, T.; SHIRAISHI, H. Development and validation of a simulation method, PeCHREM, for evaluating spatio-temporal concentration changes of paddy herbicides in rivers. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 20, n. 1, p. 120–132, 2018.

INEA. Inventário de emissões de fontes veiculares: região metropolitana do Rio de Janeiro. **Instituto Estadual do Ambiente (RJ),** p. 350, 2013.

INEA. **Relatório Anual de Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro - Ano Base 2018**. Rio de Janeiro: Instituto Estadual do Ambiente (INEA) - Gerência de Qualidade do Ar (GEAR), 2020a. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2020/11/relatorio-qualidade-ar-2018.pdf>.

INEA. **Densidade demografica - Subcomite do Sistema Lagunar da Barra e Jacarepagua,** Rio de Janeiro, 2020b.

INEA. **Lagoas de Jacarepaguá - Boletim nº 2 - Março de 2021 INEA**. Rio

de Janeiro: 2021. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2021/04/jacarepagua.pdf>.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378–386, jun. 2004.

KJERFVE, B. Comparative Oceanography of Coastal Lagoons. **Estuarine Variability**, p. 63–81, 1986.

KJERFVE, B. Coastal lagoons. In:__**Coastal Lagoon Processes**. Elsevier Oceanography Series, 1994, 60, p. 1-8.

KONG, Z.; LI, M.; CHEN, J.; GUI, Y.; BAO, Y.; FAN, B.; JIAN, Q.; FRANCIS, F.; DAI, X. Behavior of field-applied triadimefon, malathion, dichlorvos, and their main metabolites during barley storage and beer processing. **Food Chemistry**, v. 211, p. 679–686, 2016.

KUMAR, B.; KUMAR, K. S.; PRIYA, M.; MUKHOPADHYAY, D.; SHAH, R. Distribution, partitioning, bioaccumulation of trace elements in water, sediment and fish from sewage fed fish ponds in eastern Kolkata, India. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 243–260, fev. 2010.

LAANE, R. W. P. M.; VAN DE MEENT, D.; DE VOOGT, P.; PARSONS, J.; HENDRIKS, J.; VAN GILS, J. Modeling Organic Compounds in the Estuarine and Coastal Environment. In:__Treatise on Estuarine and Coastal Science. Elsevier, 2011, p. 161-203.

LAND, S. N.; ROCHA, R. C. C.; BORDON, I. C.; SAINT'PIERRE, T. D.; ZIOLLI, R. L.; HAUSER-DAVIS, R. A. Biliary and hepatic metallothionein, metals and trace elements in environmentally exposed neotropical cichlids Geophagus brasiliensis. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 50, n. February, p. 347–355, 2018.

LEWIS, G. N. The Law of Physico-Chemical Change. **Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences**, v. 37, n. 3, p. 49–69, 1901.

LING, H.; DIAMOND, M.; MACKAY, D. Application of the QWASI Fugacity/Aquivalence Model to Assessing Sources and Fate of Contaminants in Hamilton Harbour. **Journal of Great Lakes Research**, v. 19, n. 3, p. 582–602, 1993.

LIU, Y.; ZHANG, S.; LI, C.; SHI, X.; ZHAO, S.; SUN, B.; ZHU, Y. A modified QWASI model for fate and transport modeling of Zn and Pb in a shallow lake during the ice-free period. **Science of the Total Environment**, v. 657, p. 577–584, 2019.

LOUREIRO, D.; FERNANDEZ, M.; HERMS, F.; ARAÚJO, C.; LACERDA, L. D. DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DA LAGOA RODRIGO DE FREITAS. **Oecologia Australis**, v. 16, n. 03, p. 353–364, nov. 2012a.

LOUREIRO, D. D. **EVOLUÇÃO DOS APORTES DE METAIS PESADOS NA LAGOA RODRIGO DE FREITAS, RJ**. Niterói, 2006. 126p. Dissertação

(mestrado) - Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense.

LOUREIRO, D. D.; FERNANDEZ, M. A.; HERMS, F. W.; LACERDA, L. D. Heavy metal inputs evolution to an urban hypertrophic coastal lagoon, Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 159, n. 1–4, p. 577–588, 2009.

LOUREIRO, D. D.; DE ARAUJO, C. L.; MACHADO, W.; SOARES, T.; COSTA, B. G. B.; GRIPP, E.; DE LACERDA, L. D. Balanço do mercúrio numa lagoa costeira hipertrófica (lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro). **Oecologia Australis**, v. 16, n. 3, p. 365–390, 2012b.

LYRA, G. C.; YABUKI, L. N. M.; QUELUZ, J. G. T.; GARCIA, M. L. Avaliação da qualidade da água da lagoa de Marapendi – Rio de Janeiro, RJ. **Holos Environment**, v. 20, n. 1, p. 73, 2020.

MACKAY, D. Finding fugacity feasible. **Environmental Science & Technology**, v. 13, n. 10, p. 1218–1223, 1 out. 1979.

MACKAY, D.; PATERSON, S.; CHEUNG, B.; NEELY, W. B. Evaluating the environmental behavior of chemicals with a level III fugacity model. **Chemosphere**, v. 14, n. 3–4, p. 335–374, 1985.

MACKAY, D.; DI GUARDO, A.; PATERSON, S.; KICSI, G.; COWAN, C. E. Assessing the fate of new and existing chemicals: A five-stage process. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 1618–1626, 1996a.

MACKAY, D.; DI GUARDO, A.; PATERSON, S.; COWAN, C. E. Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 1627–1637, set. 1996b.

MACKAY, D. **Multimedia environmental models: the fugacity approach**. 2nd ed.; ed. CRC Press: Florida, USA, 2001. v. 6

MACKAY, D.; DIAMOND, M. Application of the QWASI (Quantitative Water Air Sediment Interaction) fugacity model to the dynamics of organic and inorganic chemicals in lakes. **Chemosphere**, v. 18, n. 7–8, p. 1343–1365, jan. 1989.

MACKAY, D.; JOY, M.; PATERSON, S. A quantitative water, air, sediment interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in lakes. **Chemosphere**, v. 12, n. 7–8, p. 981–997, jan. 1983.

MACKAY, D.; PATERSON, S. Calculating fugacity. **Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 9, p. 1006–1014, 1981.

MACLEOD, M.; SCHERINGER, M.; MCKONE, T. E.; HUNGERBUHLER, K. The state of multimedia mass-balance modeling in environmental science and decision-making. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 22, p. 8360–8364, 2010.

MACLEOD, M.; FRASER, A. J.; MACKAY, D. Evaluating and expressing the propagation of uncertainty in chemical fate and bioaccumulation models.

Environmental Toxicology and Chemistry, v. 21, n. 4, p. 700–709, 2002.

MACLEOD, M.; GOUIN, T.; MCKONE, T. E. Modeling in environmental chemistry. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 20, n. 1, p. 10–11, 2018.

MANOEL, F. S. **Bio-acumulação de metais no bivalve invasor Mytilopsis leucophaeata como indicador de contaminação na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro - RJ**. Rio de Janeiro, 2018. 48p. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro.

MAURYA, P. K.; MALIK, D. S.; YADAV, K. K.; KUMAR, A.; KUMAR, S.; KAMYAB, H. Bioaccumulation and potential sources of heavy metal contamination in fish species in River Ganga basin: Possible human health risks evaluation. **Toxicology Reports**, v. 6, n. January, p. 472–481, 2019.

MCLACHLAN, M. S. Can the Stockholm convention address the spectrum of chemicals currently under regulatory scrutiny? Advocating a more prominent role for modeling in POP screening assessment. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 20, n. 1, p. 32–37, 2018.

MICROSOFT. **Microsoft Corporation** Microsoft Office Professional Plus 2013, 2013.

MS. Portaria GM/MS n° 888, de 4 de maio de 2021. **Diário Oficial da União**, 2021.

NA, G.; YE, J.; LI, R.; GAO, H.; JIN, S.; GAO, Y.; HOU, C.; HUANG, J. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Pacific sector of the Arctic Ocean based on a level III fugacity environmental multimedia model. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, n. February, p. 112195, 2021.

NAG, R.; O'ROURKE, S. M.; CUMMINS, E. Risk factors and assessment strategies for the evaluation of human or environmental risk from metal(loid)s – A focus on Ireland. **Science of the Total Environment**, v. 802, p. 149839, 2022.

NEVES, R. A. F.; NAVEIRA, C.; MIYAHIRA, I. C.; PORTUGAL, S. G.M.; KREPSKY, N.; SANTOS, L. N. Are invasive species always negative to aquatic ecosystem services? The role of dark false mussel for water quality improvement in a multi-impacted urban coastal lagoon. **Water Research**, v. 184, p. 116108, 2020.

NOGUEIRA, S. **Investigação dos níveis de metais, proteínas e metaloproteínas em Geophagus brasiliensis como biomarcadores de contaminação ambiental de uma lagoa antropicamente impactada**. Rio de Janeiro, 2016. 86p. Dissertação (mestrado) - Centro de Ciências Biológicas e de Saúde, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro.

PARAÍBA, L. C.; CARRASCO, J. M.; BRU, R. Level IV fugacity model by a continuous time control system. **Chemosphere**, v. 38, n. 8, p. 1763–1775, abr. 1999.

PARNIS, J. M.; MACKAY, D. **Multimedia Environmental Models: The**

Fugacity Approach. 3rd ed.; ed. CRC Press: Florida, USA, 2020.

PELLEGRINI, A. B. S. **Estudo sobre a Degradação do Complexo Lagunar de Jacarepaguá nos últimos 30 anos**. Rio de Janeiro, 2016. 141p. Dissertação (mestrado) - Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

QGIS. **QGIS Geographic Information System,** Open Source Geospatial Foundation Project, 2021. Disponível em: <https://qgis.org/en/site/>

QUINETE, N.; HAUSER-DAVIS, R. A. Drinking water pollutants may affect the immune system: concerns regarding COVID-19 health effects. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 1, p. 1235–1246, 2021.

RAGGI, F. A. S. **Uso de Oeceoclades maculata (Lindley) Lindley Como Bioindicadora de Metais Pesados no Ar Atmosférico da Cidade de Volta Redonda, RJ**. Volta Redonda, 2020. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós- Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade Federal Fluminense.

REBELO, L. P. **Diagnóstico da Qualidade da Água do Complexo Lagunar de Jacarepaguá de 2001 a 2015**. Rio de Janeiro, 2016. 115p. Monografia (projeto de graduação) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

RIO. **DECRETO N° 18.415 DE 01 DE MARÇO DE 2000.** Brasil, 2000. Disponível em: <http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/4722991/4121837/056DECRETO18415LagoaRodrigodeFreitas.pdf>

RIOAGUAS. **Um manual dos rios, canais e corpos hídricos da cidade do Rio de Janeiro**. 1st ed.; ed. Rio de Janeiro, Brazil: Rio-Águas, 2020.

SADIQ, R.; HUSAIN, T.; BOSE, N.; VEITCH, B. Distribution of heavy metals in sediment pore water due to offshore discharges: An ecological risk assessment. **Environmental Modelling and Software**, v. 18, n. 5, p. 451–461, 2003.

SAMPAIO, G. F. **Cianobactérias como parâmetro de qualidade ambiental: um estudo do complexo lagunar de Jacarepaguá**. Rio de Janeiro, 2008. 160p. Dissertação (mestrado) - Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

SANTANA, EDUARDO; DA CUNHA, KAMYLA BORGES; FERREIRA, ANDRÉ LUIS; ZAMBONI, A. **Padrões de qualidade do ar: experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia.** São Paulo: IEMA - Instituto de Energia e Meio Ambiente, 2012.

SEAS. **Relatório Ambiental Simplificado das Obras de Recuperação Ambiental do Complexo Lagunar de Jacarepaguá. Capítulo III – Diagnóstico Ambiental da Área de InfluênciaMasterplan – Consultoria de Projetos e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: 2013. Disponível em:

<http://eadterrazul.org.br/pdf/Documentos/RAS DRAGAGEM/3. DIAGNOSTICO AMBIENTAL.pdf>.

SEAS. **Relatório de Impacto Ambiental das obras de prolongamento do enrocamento (molhe) existente na entrada do canal da Joatinga e as melhorias da circulação hídrica do Complexo Lagunar de JacarepaguáMasterplan – Consultoria de Projetos e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: 2015. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mtew/~edisp/inea0110414.pdf>.

SEMADS. **Bacias Hidrográficas e Rios Fluminenses. Síntese Informativa por Macrorregião Ambiental**. Projeto PL ed. Rio de Janeiro: SEMADS - Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, 2001.

SIGNORI, C. N.; FELIZARDO, J. P. DE S.; ENRICH-PRAST, A. Bacterial production prevails over photo- and chemosynthesis in a eutrophic tropical lagoon. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 243, p. 106889, 2020.

SILVA, M. F. DA. **Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública**. São Paulo, 2007. 156p. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.

SMAC. **Estudo de Impacto Ambiental para o Projeto de Recuperação Ambiental da Macrobacia de Jacarepaguá. JAC70-0002RE. Volume 2. Diagnóstico Meio Físico - Parte 1Contrato n°77/97 - Sondotecnica**. Rio de Janeiro: 1998. Disponível em: <http://www0.rio.rj.gov.br/smac/up_arq/sub/Volume 2 -%0A Meio Fisico (Parte 1).pdf>.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOMMERFREUND, J. K.; GANDHI, N.; DIAMOND, M. L.; MUGNAI, C.; FRIGNANI, M.; CAPODAGLIO, G.; GERINO, M.; ELLUCCI, L. G.; GIULIANI, S. Contaminant fate and transport in the Venice Lagoon: Results from a multi-segment multimedia model. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 3, p. 222–230, 2010.

SOUZA, J. F. **Comportamento Ambiental e Geotécnico da Disposição de Sedimento de Dragagem em Sistema Geotêxtil Fechado**. Rio de Janeiro, 2018. 261p. Tese (doutorado) - COPPE - Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SOUZA, L. C. E.; BRANCO, C. W. C.; DOMINGOS, P.; BONECKER, S. L. C. Zooplankton of an urban coastal lagoon: Composition and association with environmental factors and summer fish kill. **Zoologia**, v. 28, n. 3, p. 357–364, 2011.

SU, C.; ZHANG, H.; CRIDGE, C.; LIANG, R. A review of multimedia transport and fate models for chemicals: Principles, features and applicability. **Science of the Total Environment**, v. 668, p. 881–892, 2019.

TAO, M.; KELLER, A. A. ChemFate: A fate and transport modeling

framework for evaluating radically different chemicals under comparable conditions. **Chemosphere**, v. 255, p. 126897, 2020.

TAVARES, S. R. L. Metais pesados. In: **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: Conceitos básicos e fundamentos**. 1st ed.; ed. Rio de Janeiro: Embrapa: Rio de Janeiro, Brazil, 2013. p. 147.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. **GSA Bulletin**, v. 72, n. February, p. 175–192, 1961.

VEZZONE, M.; CESAR, R.; ABESSA, D. M. S.; SERRANO, A.; LOURENÇO, R.; CASTILHOS, Z.; RODRIGUES, A. P.; PERINA, F. C.; POLIVANOV, H. Metal pollution in surface sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon (Rio de Janeiro, Brazil): Toxic effects on marine organisms. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 270–280, 2019.

VILELA, C. G.; BATISTA, D. S.; BAPTISTA NETO, J. A.; GHISELLI, R. O. Benthic foraminifera distribution in a tourist lagoon in Rio de Janeiro, Brazil: A response to anthropogenic impacts. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 10, p. 2055–2074, 2011.

VOIGT, C. L. **Quantificação de metais em peixes (Geophagus Brasiliensis, Cyprinus Carpio), água e sedimento do reservatório de Alagados em Ponta Grossa/PR e avaliação da bioconcentração e bioacumulação**. Ponta Grossa, 2015. 134p. Tese (doutorado) - Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina.

WANG, W.-X. Bioaccumulation and Biomonitoring. In:__**Marine Ecotoxicology**. Elsevier, 2016. p. 99–119.

WANG, Y.; KHAN, S. J.; FAN, L.; RODDICK, F. Application of a QWASI model to produce validated insights into the fate and transport of six emerging contaminants in a wastewater lagoon system. **Science of the Total Environment**, v. 721, p. 137676, 2020a.

WANG, Y.; FAN, L.; KHAN, S. J.; RODDICK, F. A. Fugacity modelling of the fate of micropollutants in aqueous systems — Uncertainty and sensitivity issues. **Science of the Total Environment**, v. 699, p. 134249, 2020b.

WOODFINE, D. G.; SETH, R.; MACKAY, D.; HAVAS, M. Simulating the response of metal contaminated lakes to reductions in atmospheric loading using a modified QWASI model. **Chemosphere**, v. 41, n. 9, p. 1377–1388, 2000.

YENIGÜN, O.; SOHTORIK, D. Calculations with the Level II Fugacity Model for selected organophosphorus insecticides. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 84, n. 1–2, p. 175–185, set. 1995.

10.

Anexos

ANEXO 1 - Dados ambientais e de entrada dos modelos

Tabela S1 - Dados de concentração média obtidos da literatura para a Lagoa Rodrigo de Freitas

	Valor	Metais								Ref.
		Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Água ($mg.L^{-1}$)	Mín	0,0007	nd	0,0011	nd	nd	nd	nd	0,0119	(LOUREIRO et al., 2012b; MANOEL, 2018)
	Máx	0,0016	nd	0,0025	nd	nd	nd	nd	0,0334	
	Méd	0,0011	nd	0,0017	nd	nd	nd	nd	0,0197	
Biota ($mg.kg^{-1}$)	Mín	0,1200	1,97	12,82	nd	nd	4,21	0,90	77,45	(LOUREIRO et al., 2012b; MANOEL, 2018)
	Máx	0,1900	2,53	14,30	nd	nd	6,22	2,26	81,97	
	Méd	0,1550	2,22	13,67	nd	nd	5,25	1,41	79,76	
Sedimento ($mg.kg^{-1}$)	Mín	0,40	18,50	25,00	27000,00	376,00	14,00	10,50	60,50	(DA FONSECA et al., 2013; FONSECA et al., 2011; LOUREIRO et al., 2012a, 2009, 2012b; LOUREIRO, 2006; VEZZONE et al., 2019; VILELA et al., 2011)
	Máx	1,60	89,00	122,50	39000,00	376,00	100,50	201,40	453,00	
	Méd	1,00	53,27	72,91	34224,50	376,00	32,70	97,61	284,22	
Poeira urbana ($mg.kg^{-1}$)	Mín	nd	44,91	32,78	nd	nd	66,07	127,52	305,71	(FONSECA et al., 2011)
	Máx	nd	44,91	32,78	nd	nd	66,07	127,52	305,71	
	Méd	nd	44,91	32,78	nd	nd	66,07	127,52	305,71	

Onde: nd = não determinado nos trabalhos da literatura

Tabela S2 - Dados de concentração média obtidos da literatura para a Lagoa de Jacarepaguá

	Valor	Metais								Ref.
		Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Ar ($ng.m^{-3}$)	Mín	0,2500	6,1000	7,3000	123,00	2,3000	0,8300	4,5000	9,0000	(GODOY et al., 2009, 2018)
	Máx	0,5000	6,1000	10,3000	137,00	4,2400	1,0800	13,6200	15,2900	
	Méd	0,3750	0,9550	8,8000	130,00	3,2700	0,9550	9,0600	12,1450	
Água ($mg.L^{-1}$)	Mín	nd	nd	0,0009	nd	0,0127	nd	0,0006	0,0096	(FERNANDES et al., 1994)
	Máx	nd	nd	0,0009	nd	0,0127	nd	0,0006	0,0096	
	Méd	nd	nd	0,0009	nd	0,0127	nd	0,0006	0,0096	
Biota ($mg.kg^{-1}$)	Mín	nd	0,0800	0,4000	2,40	0,4000	nd	nd	4,6000	(FERNANDES et al., 1994)
	Máx	nd	0,0800	0,4000	2,40	0,4000	nd	nd	4,6000	
	Méd	nd	0,0800	0,4000	2,40	0,4000	nd	nd	4,6000	
Sedimento ($mg.kg^{-1}$)	Mín	0,2430	0,6620	0,3400	280,00	1,9110	0,6790	0,9040	2,0070	(BENEDETTI, 2011; FERNANDES et al., 1993, 1994; FERNANDEZ; CONTI; PATCHINEELAM, 1994; SEAS, 2013; SMAC, 1998)
	Máx	1,5220	51,5730	150,1270	37000,00	288,1930	23,4610	64,8960	331,3600	
	Méd	0,8392	13,0248	29,7944	11843,20	120,7628	10,9199	19,0124	103,3705	

Onde: nd = não determinado nos trabalhos da literatura

Tabela S3 - Dados de concentração média obtidos da literatura para a Lagoa de Marapendi

	Valor	Metais								Ref.
		Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Ar ($ng.m^{-3}$)	Mín	0,2500	6,1000	5,4400	97,10	2,3000	0,8300	4,5000	7,1700	(GODOY et al., 2009, 2018)
	Máx	0,3500	6,1000	7,3000	123,00	2,4300	1,1700	7,8300	9,0000	
	Méd	0,3000	6,1000	6,3700	110,05	2,3650	1,0000	6,1650	8,0850	
Sedimento ($mg.kg^{-1}$)	Mín	0,0100	10,3800	31,2400	nd	nd	4,3400	0,1000	1,6800	(SEAS, 2013; SMAC, 1998)
	Máx	0,6300	10,3800	31,2400	nd	nd	4,3400	21,5600	205,9400	
	Méd	0,2189	10,3800	31,2400	nd	nd	4,3400	5,4233	45,7650	

Onde: nd = não determinado nos trabalhos da literatura

Tabela S4 - Dados de concentração média obtidos da literatura para a Lagoa da Tijuca

	Valor	Metais								Ref.
		Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Ar ($ng.m^{-3}$)	Mín	0,2500	6,1000	7,3000	123,00	2,3000	0,8300	4,5000	9,0000	(GODOY et al., 2009, 2018)
	Máx	0,5000	6,1000	10,3000	137,00	4,2400	1,0800	13,6200	15,2900	
	Méd	0,3750	6,1000	8,8000	130,00	3,2700	0,9550	9,0600	12,1450	
Água ($mg.L^{-1}$)	Mín	nd	nd	0,0020	0,0100	nd	nd	0,0050	0,0050	(SOUZA, 2018)
	Máx	nd	nd	0,0150	0,6000	nd	nd	0,1100	0,0780	
	Méd	nd	nd	0,0085	0,2375	nd	nd	0,0575	0,0510	
Sedimento ($mg.kg^{-1}$)	Mín	0,1400	11,6900	28,5700	15000,00	nd	4,9300	1,9600	5,5300	(SEAS, 2013; SMAC, 1998; SOUZA, 2018)
	Máx	0,2800	11,6900	35,7000	19758,15	nd	4,9300	32,0000	132,5700	
	Méd	0,1867	11,6900	32,4667	17379,07	nd	4,9300	17,3850	61,9450	

Onde: nd = não determinado nos trabalhos da literatura

Tabela S5 - Descarga de metal na região da Lagoa Rodrigo de Freitas

	Ar			Água		
Metal	Concentração máxima de metal permitida na emissão ($mg.m^{-3}$) [a]	Emissão gasosa total na Zona Sul do RJ ($m^3.ano^{-1}$) [b]	Emissão Direta ($kg.ano^{-1}$)	Concentração máxima de metal permitida no lançamento ($mg.L^{-1}$) [c]	Volume de efluente lançado ($L.ano^{-1}$) [d]	Emissão Direta ($kg.ano^{-1}$)
Cd	0,85	$2,78x10^6$	2,36	0,2	$8,96x10^7$	17,92
Cr	5	$2,78x10^6$	$1,39x10^1$	1,10	$8,96x10^7$	98,56
Cu	5	$2,78x10^6$	$1,39x10^1$	1	$8,96x10^7$	89,60
Fe	25	$2,78x10^6$	$6,95x10^1$	15	$8,96x10^7$	1344,00
Mn	20	$2,78 x10^6$	$5,56x10^1$	1	$8,96x10^7$	89,60
Ni	4,3	$2,78 x10^6$	$1,20x10^1$	2	$8,96x10^7$	179,20
Pb	0,5	$2,78 x10^6$	1,39	0,5	$8,96x10^7$	44,80
Zn	5	$2,78 x10^6$	$1,39x10^1$	5	$8,96x10^7$	448,00

Onde: [a] valores iguais aos empregados por (CHANG; LI, 2020), uma vez que no Brasil o único metal legislado no ar é o Pb, segundo a legislação vigente (CONAMA, 2018)

[b] calculado com base na emissão gasosa total na zona sul do Rio de Janeiro de 3336,78 toneladas.ano^{-1} (INEA, 2013)

[c] dados coletados da legislação ambiental vigente para lançamento de efluentes (CONAMA, 2011)

[d] dados estimados para lançamento de efluentes na água (CHANG; LI, 2020)

Tabela S6 - Descarga de metal no Ar para a região do Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Emissão gasosa total ($m^3.ano^{-1}$)		Jacarepaguá [(b)]	Marapendi [(b)]	Tijuca [(b)]	Complexo [(c)]
		$2,08x10^6$	$6,41x10^4$	$1,00x10^6$	$3,14\ x10^6$
		Emissão Direta ($kg.ano^{-1}$)			
Metal	Concentração máxima de metal no Ar permitida na emissão ($mg.m^{-3}$) [(a)]	Jacarepaguá	Marapendi	Tijuca	Complexo
Cd	0,85	1,76	$5,45x10^{-2}$	$8,53x10^{-1}$	2,67
Cr	5	$1,04x10^1$	$3,21x10^{-1}$	5,02	$1,57x10^1$
Cu	5	$1,04x10^1$	$3,21x10^{-1}$	5,02	$1,57x10^1$
Fe	25	$5,19x10^1$	1,60	$2,51x10^1$	$7,86x10^1$
Mn	20	$4,15x10^1$	1,28	$2,01x10^1$	$6,29x10^1$
Ni	4,3	8,92	$2,76x10^{-1}$	4,31	$1,35x10^1$
Pb	0,5	1,04	$3,21x10^{-2}$	$5,02x10^{-1}$	1,57
Zn	5	$1,04x10^1$	$3,21x10^{-1}$	5,02	$1,57x10^1$

Onde: [(a)] valores iguais aos empregados por (CHANG; LI, 2020), uma vez que no Brasil o único metal legislado no ar é o Pb, segundo a legislação vigente (CONAMA, 2018)

[(b)] calculado com base na emissão gasosa total do Complexo multiplicado ao percentual de área drenante de 66,04 % (Jacarepaguá), 31,92 % (Tijuca) e 2,04 % (Marapendi)

[(c)] calculado com base na emissão gasosa total da zona oeste do Rio de Janeiro de 10843,32 toneladas.ano^{-1} (INEA, 2013), no número total de 2614728 habitantes na zona oeste e 909368 habitantes na região da bacia hidrográfica de Jacarepaguá segundo o último censo (IBGE, 2022)

Tabela S7 - Descarga de metal na Água na região do Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Volume de efluente lançado (L.ano^{-1})		Jacarepaguá [(b)] 8,75x10^{6}	Marapendi [(b)] 2,70x10^{5}	Tijuca [(b)] 4,23x10^{6}	Complexo [(c)] 1,32x10^{7}
		Emissão Direta (kg.ano^{-1})			
Metal	Concentração máxima de metal na Água permitida no lançamento (mg.L^{-1}) [(a)]	Jacarepaguá	Marapendi	Tijuca	Complexo
Cd	0,2	1,75	0,05	0,85	2,65
Cr	1,10	9,62	0,30	4,65	14,57
Cu	1	8,75	0,27	4,23	13,25
Fe	15	131,24	4,05	63,43	198,73
Mn	1	8,75	0,27	4,23	13,25
Ni	2	17,50	0,54	8,46	26,50
Pb	0,5	4,37	0,14	2,11	6,62
Zn	5	43,75	1,35	21,14	66,24

Onde: [(a)] dados coletados da legislação ambiental vigente para lançamento de efluentes (CONAMA, 2011)

[(b)] calculado com base no volume de efluente lançado do Complexo multiplicado ao percentual de área drenante de 66,04 % (Jacarepaguá), 31,92 % (Tijuca) e 2,04 % (Marapendi)

[(c)] dados estimados para lançamento de efluentes na água (CHANG; LI, 2020)

Tabela S8 - Coeficientes de partição usados nos modelos

Metal	Massa molar ($g.mol^{-1}$)	Log Coeficiente de Partição ($L.kg^{-1}$)					Ref.
		Part. Susp. (K_{spw})	Solo (K_{sw})	Sedimento (K_{sedw})	Biota* (K_{bw})	Poeira (K_{rdw})	
Cd	112,41	4,15	2,97	2,98	1,45	5,03	(ALLISON, JERRY D.; ALLISON, 2005; CHANG; LI, 2020; VOIGT, 2015; WANG, 2016)
Cr	51,996	4,41	4,65	3,42	2,25	4,00	
Cu	63,546	4,10	3,54	3,82	3,51	4,23	
Fe	55,845	5,80	5,22	5,64	1,93	5,97	
Mn	54,94	5,00	3,08	4,79	2,51	4,47	
Ni	58,69	3,90	4,19	3,76	2,92	4,34	
Pb	207,2	5,20	4,04	4,04	2,30	5,61	
Zn	65,409	4,30	3,86	3,65	3,82	4,68	

* Usado o fator de bioconcentração (FBC)

Tabela S9 - Valores específicos usados no modelo para a região da Lagoa Rodrigo de Freitas

Parâmetros		Símbolos	Valor	Ref.
Área (m^2)	Área superficial ar	A_1	$1{,}31 \times 10^{7}$	(a)
	Área superficial água	A_2	$2{,}26 \times 10^{6}$	(LOUREIRO et al., 2009; SEMADS, 2001; SIGNORI; FELIZARDO; ENRICH-PRAST, 2020)
	Área superficial solo	A_3	$3{,}47 \times 10^{6}$	(b)
	Área superficial sedimento	A_4	$2{,}26 \times 10^{6}$	(c)
	Área superficial impermeável	A_5	$7{,}41 \times 10^{6}$	(b)
Vazão da corrente advectiva ($m^3.h^{-1}$)	Entrada de Ar	$G_{1,in}$	$1{,}296 \times 10^{10}$	(d)
	Entrada de Água	$G_{2,in}$	504	(GONZALEZ; PARANHOS; LUTTERBACH, 2010)
	Saída de Ar	$G_{1,out}$	$2{,}26 \times 10^{6}$	(e)
	Saída de Água	$G_{2,out}$	722,37	(f)
Fração volumétrica	Sólido no ar	VF_q	$5{,}33 \times 10^{-12}$	(g)
	Sólido na água	VF_{sp}	$2{,}65 \times 10^{-5}$	(h)
	Biota na água	VF_b	$2{,}05 \times 10^{-5}$	(i)
	Ar no solo	VF_a	0,2	(MACKAY, 2001)
	Sólido no solo	VF_s	0,5	(MACKAY, 2001)
	Sólido no sedimento	VF_{sed}	0,31	(LOUREIRO et al., 2009, 2012b)
Densidade ($kg.m^{-3}$)	Sólidos no ar	d_q	1500	(MACKAY, 2001)
	Sólidos na água	d_{sp}	1500	(MACKAY, 2001)
	Biota	d_b	1000	(MACKAY, 2001)

	Sólidos no solo	d_{ss}	3900	(j)
	Sólidos no sedimento	d_{ssed}	3900	(k)
	Sólidos na poeira	d_{srd}	1800	(CHANG; LI, 2020)
Caminho da difusão (m)	Solo	Y_3	0,05	(l)
	Sedimento	Y_4	0,005	(l)
Coeficiente de difusão molecular ($m^2.h^{-1}$)	Ar no poro do solo	B_1	0,04	(l)
	Água no poro do solo	B_2	$4x10^{-6}$	(l)
	Água no poro do sedimento	B_4	$2,49x10^{-6}$	(CHANG; LI, 2020)
Coeficiente de transferência de massa ($m.h^{-1}$)	Ar-água (lado do ar)	k_{aw}	3	(l)
	Ar-água (lado da água)	k_{wa}	0,03	(l)
	Ar-solo (lado do ar)	k_{as}	1	(l)
	Ar-solo (lado do solo)	k_{sa}	0,02	(l)
	Água-sedimento (lado da água)	k_{ws}	0,02	(CHANG; LI, 2020)
	Água-sedimento (difusão)	k_t	$4x10^{-4}$	(CHANG; LI, 2020)
	Ar-poeira urbana (lado do ar)	k_{ard}	46,5	(CHANG; LI, 2020)
Velocidade ($m.h^{-1}$)	Deposição seca de sólidos no ar	U_q	10,8	(l)
	Pluviométrica	U_R	$1,725x10^{-4}$	(GEO-RIO, 2020)
	Difusão para estratosfera	U_{ST}	0,01	(l)
	Escoamento de poeira pela chuva	U_{RR}	$1,55x10^{-4}$	(m)
	Escoamento de poeira	U_{RD}	$1,01x10^{-8}$	(CHANG; LI, 2020)
	Escoamento de água do solo	U_W	$6,90x10^{-5}$	(n)
	Escoamento de sólido do solo	U_S	$2,30x10^{-8}$	(l)
	Lixiviação para água subterrânea	U_{SL}	$3,90x10^{-5}$	(l)

	Deposição de sedimento	U_{DS}	8,56x10^{-7}	(LOUREIRO et al., 2009, 2012b)
	Ressuspensão de sedimento	U_{RS}	1,10x10^{-8}	(l)
	Soterramento	U_{SB}	3,40x10^{-8}	(l)
	Eliminação	Q	2x10^{5}	(l)

Onde: (a) definido de maneira arbitrária

(b) determinado através do software quantum gis (QGIS, 2021)

(c) considerado igual à da água

(d) calculado com base na direção e velocidade média dos ventos de 1 m.s^{-1} (INEA, 2020a), na profundidade de 1000 m (CHANG; LI, 2020) e na área transversal de ar de 3,6x10^{6} m² (QGIS, 2021)

(e) considerado igual a entrada (premissa adotada no modelo)

(f) calculado com base no tempo de residência de 365 dias (NEVES et al., 2020; SIGNORI; FELIZARDO; ENRICH-PRAST, 2020)

(g) calculado com base na concentração de sólidos no ar de 8 µg.m^{-3} (INEA, 2020a)

(h) calculado com base na concentração de sólidos na água de 39,78 mg.L^{-1} (GONZALEZ; PARANHOS; LUTTERBACH, 2010)

(i) calculado com base na retirada anual de 130 toneladas pescado da lagoa (LOUREIRO et al., 2012b)

(j) considerado igual ao do sedimento

(k) calculado com base na densidade do sedimento (bulk) de 1,9 g.cm^{-3} e teor de água no sedimento de 69 % (LOUREIRO et al., 2009, 2012b)

(l) dados coletados na literatura (CHANG; LI, 2020; MACKAY, 2001)

(m) considerado como 90 % da taxa pluviométrica (CHANG; LI, 2020)

(n) considerado como 40 % da taxa pluviométrica (MACKAY, 2001)

Tabela S10 - Valores específicos usados no modelo para a região do Complexo Lagunar de Jacarepaguá

Parâmetros		Símbolos	LJPA	LMA	LT	CLJ	Ref.
Área (m^2)	Área superficial água	A_2	$3{,}7 \times 10^6$	$3{,}5 \times 10^6$	$4{,}8 \times 10^6$	$1{,}28 \times 10^7$	(LYRA et al., 2020; REBELO, 2016; SAMPAIO, 2008; SMAC, 1998)
Vazão da corrente advectiva ($m^3.h^{-1}$)	Entrada de Ar	$G_{1,in}$	$1{,}80 \times 10^{10}$	$3{,}60 \times 10^{10}$	$2{,}16 \times 10^{10}$	$5{,}58 \times 10^{10}$	(a)
	Entrada de Água	$G_{2,in}$	5652	0	4932	10584	(SMAC, 1998)
	Saída de Ar	$G_{1,out}$	$1{,}80 \times 10^{10}$	$3{,}60 \times 10^{10}$	$2{,}16 \times 10^{10}$	$5{,}58 \times 10^{10}$	(b)
	Saída de Água	$G_{2,out}$	2752,98	1518,22	2748,69	7205,58	(c)
Fração volumétrica	Sólido no ar	VF_q	$1{,}20 \times 10^{-11}$	$1{,}20 \times 10^{-11}$	$1{,}20 \times 10^{-11}$	$1{,}20 \times 10^{-11}$	(d)
	Sólido na água	VF_{sp}	$1{,}30 \times 10^{-3}$	$7{,}33 \times 10^{-3}$	$1{,}80 \times 10^{-2}$	$7{,}08 \times 10^{-3}$	(e)
	Biota na água	VF_b	$1{,}06 \times 10^{-5}$	$2{,}06 \times 10^{-5}$	$1{,}29 \times 10^{-5}$	$1{,}76 \times 10^{-5}$	(f)
	Sólido no sedimento	VF_{sed}	0,15	0,15	0,2867	0,15	(g), (h)
Velocidade ($m.h^{-1}$)	Pluviométrica	U_R	$1{,}48 \times 10^{-4}$	$1{,}42 \times 10^{-4}$	$1{,}79 \times 10^{-4}$	$1{,}56 \times 10^{-4}$	(GEO-RIO, 2021)
	Deposição seca de sólidos no ar	U_q	10,8				(i)
	Difusão para estratosfera	U_{ST}	0,01				(i)
	Deposição de sedimento	U_{DS}	$2{,}51 \times 10^{-6}$				(FERNANDES et al., 1993)
	Ressuspensão de sedimento	U_{RS}	$1{,}10 \times 10^{-8}$				(i)
	Soterramento	U_{SB}	$3{,}40 \times 10^{-8}$				(i)
	Eliminação	Q	200000				(i)
Densidade	Sólidos no ar	d_q	1500				(MACKAY, 2001)

(kg.m^{-3})	Sólidos na água	d_{sp}	1500	(MACKAY, 2001)
	Biota	d_b	1000	(MACKAY, 2001)
	Sólidos no sedimento	d_{ssed}	2400	(BENEDETTI, 2011; SOUZA, 2018)
Caminho da difusão (m)	Sedimento	Y_4	0,005	(i)
Coeficiente de difusão molecular (m².h^{-1})	Água no poro do sedimento	B_4	2,49x10^{-6}	(CHANG; LI, 2020)
Coeficiente de transferência de massa (m.h^{-1})	Ar-água (lado do ar)	k_{aw}	3	(i)
	Ar-água (lado da água)	k_{wa}	0,03	(i)
	Água-sedimento (lado da água)	k_{ws}	0,02	(CHANG; LI, 2020)

Onde: LJPA refere-se a Lagoa de Jacarepaguá, LMA a Marapendi, LT a Tijuca, CLJ ao complexo como um todo, $_1$ = ar, $_2$ = água, e $_4$ = sedimento

(a) calculado com base na direção e velocidade média dos ventos de 1 m.s^{-1} (INEA, 2020a), na profundidade de 1000 m (CHANG; LI, 2020) e na respectivas áreas transversais de ar de 5x10^6 m², 1,7x10^7 m², 6x10^6 m² e 1,55x10^7 m² para as lagoas de Jacarepaguá, Marapendi, Tijuca e Complexo lagunar (QGIS, 2021)

(b) considerado igual a entrada (premissa adotada no modelo)

(c) calculado com base no tempo de residência de 184,8 dias, 172,9 dias, 152,8 dias e 170,701 dias para as lagoas de Jacarepaguá, Marapendi, Tijuca e Complexo lagunar (QGIS, 2021; SEAS, 2013)

(d) calculado com base na concentração de sólidos no ar de 18 µg.m^{-3} (INEA, 2020a)

(e) calculado com base na concentração de sólidos na água de 1949,5 mg.L^{-1} (Jacarepaguá), 27000 mg.L^{-1} (Tijuca), 11000 mg.L^{-1} (Marapendi) e 10612,375 mg.L^{-1} (Complexo) (REBELO, 2016)

(f) calculado com base na retirada anual de 130 toneladas pescado da lagoa (LOUREIRO et al., 2012b)

(g) calculado com base na porosidade de 85 % para a lagoa de JPA (FERNANDES et al., 1994) e considerado o mesmo para a lagoa de Marapendi devido à similaridade do solo (CYPRIANO, 2009; SEAS, 2015)

(h) calculado com base no teor de água no sedimento da lagoa da Tijuca de 71,33% (SOUZA, 2018)

(i) dados coletados na literatura (CHANG; LI, 2020; MACKAY, 2001)

ANEXO 2 - Memória de cálculo

Tabela S11 - Cálculo da capacidade de aquivalência Z (Adimensional)

Subcompartimentos ambientais	Símbolos	Fórmulas ou Valores
Ar fase vapor	Z_a	$1x10^{-6}$ (a)
Aerossol	Z_q	$1x10^{8}$ (b)
Ar (bulk)	Z_1	$Z_a(1 - VF_q) + Z_q VF_q$
Água fase líquida	Z_w	1
Partículas Suspensas	Z_{sp}	$K_{spw} Z_w (d_{sp}/1000)$
Biota	Z_b	$K_{bw} Z_w (d_b/1000)$
Água (bulk)	Z_2	$Z_w(1 - VF_{sp} - VF_b) + Z_{sp} VF_{sp} + Z_b VF_b$
Solo fase sólida	Z_s	$K_{sw} Z_w (d_{ss}/1000)$
Solo (bulk)	Z_3	$Z_w(1 - VF_s - VF_a) + Z_s VF_s + Z_a VF_a$
Sedimento fase sólida	Z_{sed}	$K_{sedw} Z_w (d_{ssed}/1000)$
Sedimento (bulk)	Z_4	$Z_w(1 - VF_{sed}) + Z_{sed} VF_{sed}$
Poeira urbana	Z_{rd}	$K_{rdw} Z_w (d_{srd}/1000)$

Onde: $_1$ = ar, $_2$ = água, $_3$ = solo e $_4$ = sedimento

(a) Valor arbitrário (CHANG; LI, 2020)

(b) Valor arbitrário (LING; DIAMOND; MACKAY, 1993)

Tabela S12 - Cálculo dos parâmetros específicos de transporte D ($m^3.h^{-1}$)

Processos	Símbolos	Fórmulas
Difusão para estratosfera	D_{ST}	$U_{ST}A_1Z_a$
Difusão ar-poeira	D_{ARD}	$\frac{1}{\left(1/k_{ard}A_5Z_a\right)}$
Difusão poeira-ar	D_{RDA}	D_{ARD}
Deposição seca poeira urbana	D_{QD15}	$U_qA_5Z_qVF_q$
Deposição úmida poeira urbana	D_{QW15}	$U_RA_5Z_qVF_qQ$
Dissolução chuva na estrada	D_{RW52}	$U_{RR}A_5Z_w$
Escoamento da poeira urbana	D_{RDR}	$U_{RD}A_5Z_{rd}$
Difusão ar-água	D_{AW}	$\frac{1}{\left(1/k_{aw}A_2Z_a\right)+\left(1/k_{wa}A_2Z_w\right)}$
Difusão água-ar	D_{WA}	D_{AW}
Dissolução chuva na água	D_{RW12}	$U_RA_2Z_w$
Deposição seca aerossol na água	D_{QD12}	$U_qA_2Z_qVF_q$
Deposição úmida aerossol na água	D_{QW12}	$U_RA_2Z_qVF_qQ$
Difusão ar-solo	D_{AS}	$\frac{1}{\left(1/k_{as}A_3Z_a\right)+\left\{Y_3/A_3[(B_1Z_a)+(B_2Z_w)]\right\}}$
Difusão solo-ar	D_{SA}	D_{AS}
Dissolução chuva no solo	D_{RW13}	$U_RA_3Z_w$
Deposição seca aerossol no solo	D_{QD13}	$U_qA_3Z_qVF_q$
Deposição úmida aerossol no solo	D_{QW13}	$U_RA_3Z_qVF_qQ$
Escoamento de solo	D_{SR}	$U_SA_3Z_s$
Escoamento de água do solo	D_{WR}	$U_WA_3Z_w$
Lixiviação para água subterrânea	D_{SL}	$U_{SL}A_3Z_w$
Difusão água-sedimento	D_{WSed}	$\frac{1}{\left(1/k_{ws}A_2Z_w\right)+\left(Y_4/B_4A_2Z_w\right)}$
Difusão sedimento-água	D_{SedW}	D_{WSed}
Deposição de partículas suspensas	D_{DS}	$U_{DS}A_2Z_{sp}$
Ressuspensão de sedimentos	D_{RS}	$U_{RS}A_2Z_{sed}VF_{sed}$
Soterramento de sedimentos	D_{SB}	$U_{SB}A_2Z_{sed}$
Dissolução chuva ar-estrada	D_{RW15}	$U_RA_5Z_w$

Saída advectiva de ar	D_1	$G_{1,out}Z_1$
Saída advectiva de água	D_2	$G_{2,out}Z_2$

Onde: A_i = refere-se as áreas de cada compartimento ambiental

$G_{i,out}$ = refere-se as vazões de saída

$_1$ = ar, $_2$ = água, $_3$ = solo, $_4$ = sedimento e $_5$ = rua

Tabela S13 - Cálculo dos parâmetros globais de transporte intermeio D ($m^3.h^{-1}$)

Ambientes de troca	Símbolos	Fórmulas
Ar-Água	D_{12}	$D_{AW} + D_{RW12} + D_{QD12} + D_{QW12}$
Água-Ar	D_{21}	D_{AW}
Ar-Solo	D_{13}	$D_{As} + D_{RW13} + D_{QD13} + D_{QW13}$
Solo-Ar	D_{31}	D_{AS}
Solo-Água	D_{32}	$D_{SR} + D_{WR}$
Água-Sedimento	D_{24}	$D_{WSed} + D_{DS}$
Sedimento-Água	D_{42}	$D_{SedW} + D_{RS}$
Ar-Poeira urbana	D_{15}	$D_{ARD} + D_{RW15} + D_{QD15} + D_{QW15}$
Poeira urbana-Ar	D_{51}	D_{ARD}
Poeira urbana-Água	D_{52}	$D_{RW52} + D_{RDR}$

Onde: $_1$ = ar, $_2$ = água, $_3$ = solo, $_4$ = sedimento e $_5$ = rua