

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA - IO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA,
QUÍMICA E GEOLÓGICA - PPGOFQG**

**FLUXO SUBTERRÂNEO DE METAIS TRAÇO PARA A
COSTA EXTREMO SUL DO BRASIL**

IDEL CRISTIANA BIGLIARDI MILANI

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Oceanografia Física, Química e Geológica.

Orientador: Luis Felipe Hax Niencheski, Dr.
Oceanografia

Co-orientador: Márcio Raimundo Milani, Dr.
Química

Rio Grande, abril de 2009.

Dedico ao meu esposo Márcio,

a meus filhos Luísa e Otávio e

a minha família do coração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao amigo e orientador Felipe Niencheski, pelo apoio e pelo carinho com que sempre me tratou durante estes anos que passamos juntos. Saiba que muito do que hoje sou, devo a ti, pelo exemplo de esforço, dedicação, conhecimento acumulado e principalmente pelo respeito que tens comigo e com todos que te cercam. Poucos tiveram a oportunidade que tive de te conhecer como profissional e como amigo e agradeço por teres me dado esta oportunidade, enfim só posso te dizer: OBRIGADO!

Aos professores Ednei Gilberto Primel, João Sarkis Yunes, Walkyria Scivittaro e Mônica Wallner-Kersanach pela participação na banca de avaliação desta dissertação e pelas valiosas sugestões fornecidas.

Ao grande grupo do Laboratório de Hidroquímica, que neste período se tornaram meus grandes amigos e que estarão sempre em meu coração: Leonardo, Ágata, Guilherme, Liara, Janice, Bruno, Vanderlen, Lúcia, Fabíola, Célia, Sérgio, Oscar, Yasmina, Graça e muitos outros.

Agradeço a ti Isaac que sempre foi um exemplo de profissional para todos nós.

Em especial quero agradecer a minha equipe: Karina e Carlos! Vocês foram essenciais neste trabalho, mas principalmente fazem parte da minha vida como grandes amigos. Obrigada pelos momentos maravilhosos que passamos juntos e principalmente pelo sentimento de grupo que temos uns com os outros.

Aos meus pais Clair e Sidinei por todo amor e carinho em todos os momentos de minha vida. Novamente tive todo o apoio que precisei em vários momentos ao longo desta jornada. Agradeço o carinho que vocês tem por mim e por meus filhos. Amo vocês!

Agradeço a minha família de Bento Gonçalves que sempre me deram total apoio e incentivo em todos os momentos. Amo todos vocês!

Agradecimento especial a minha querida irmã Denise que sempre me incentivou e esteve presente em grande parte dos momentos deste trabalho. Agradeço cada momento nos quais tivemos a oportunidade de dividir e o carinho com que sempre tivesse por mim. Nunca esquecerei das manhãs que passavas em minha casa...que saudades. Obrigada Dê!

Aos meus irmãos e cunhados que muitas vezes deixei de dar atenção para poder agora estar concluindo esta etapa. Em especial à minha irmã Saninha por toda amizade, empenho e apoio incondicional em qualquer momento.

À minha querida amiga e comadre Dedéia, nunca esquecerei o amor que tens pelos meus filhos e que sem o teu apoio não teria a tranqüilidade para concluir mais esta etapa na minha vida pessoal e profissional. OBRIGADA!

Ao meu grande amor, companheiro e amigo de todas as horas. Te amo acima de qualquer coisa e agradeço por todo apoio desde o início, pelo conhecimento que me passaste ao longo dos trabalhos, e principalmente pela paciência infinita que tiveste sempre. Tua presença viabilizou este trabalho e momentos de grande felicidade e realização. Te amo!

Aos meus filhos, pois com certeza são os principais incentivadores e motivadores de cada ação de minha vida. Concluo este trabalho também por vocês!!! Luísa, cada vez que lembro do teu rostinho me perguntando: “Mamãe ainda tem muito trabalho para fazer? Eu queria brincar, mas não tem problema eu te espero mamãezinha”. Ou a tua mãozinha Otávio me chamando para brincar e eu tentando te dar atenção, mas ao mesmo tempo tendo que terminar minhas atividades. Só posso dizer que AMO VOCES e agradeço a compreensão de muitos momentos de minha ausência.

Obrigada a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

Com carinho sincero, Idel.

“A vida não é um corredor reto e tranquilo que nós percorremos livres e sem empecilhos, mas um labirinto de passagens, pelas quais nós devemos procurar nosso caminho, perdidos e confusos, de vez em quando, presos em um beco sem saída. Porém, se tivermos fé, uma porta sempre será aberta para nós, não talvez aquela sobre a qual nós mesmos nunca pensamos, mas aquela que definitivamente se revelará boa para nós”.

A.J. Cronin

SUMÁRIO

Páginas

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Resumo

Abstract

Introdução	1
Capítulo 1 Espectrometria de Absorção Atômica	5
1 Espectrometria de Absorção Atômica	6
1.1 Objetivo Geral	6
1.2 Considerações Gerais	6
1.3 Histórico da Espectrometria de Absorção Atômica	9
1.4 Técnica	11
1.5 Interferências em EAA-FG	14
1.6 Metodologia	17
1.6.1 Estabelecimento do Método	17
1.6.2 Eliminação de Interferentes	19
1.7 Resultados	20
1.7.1 Método	20
1.7.2 Nível de Exatidão após a Eliminação do Efeito Salino	21
1.8 Conclusão	22
Capítulo 2 Validação Analítica	23
2 Validação Analítica	24
2.1 Objetivo Geral	24
2.2 Considerações Gerais	24
2.3 Parâmetros de Validação	27
2.3.1 Linearidade	27
2.3.2 Precisão	28
2.3.3 Exatidão	31

2.3.3.1	Materiais de Referência Certificados (MRC)	32
2.3.3.2	Ensaio de Recuperação	32
2.3.4	Limite de Detecção (LD)	34
2.3.5	Limite de Quantificação (LQ)	35
2.4	Metodologia	36
2.5	Resultados	38
2.5.1	Linearidade	38
2.5.2	Precisão	44
2.5.3	Exatidão	46
2.5.3.1	Material de Referência Certificado	46
2.5.3.2	Solução Padrão	47
2.5.4	Limites de Detecção e de Quantificação	50
2.6	Conclusão	51
Capítulo 3 Influência do Aquífero Superficial na Dinâmica de Metais Traço na Região da Lagoa Mangueira e Adjacências		52
3 Influência do Aquífero Superficial na Dinâmica de Metais Traço na Região da Lagoa Mangueira e Adjacências		53
3.1	Justificativa	53
3.2	Hipóteses	54
3.3	Objetivo Geral	55
3.4	Objetivos Específicos	55
3.5	Introdução	56
3.6	Águas Superficiais e Subterrâneas	60
3.7	Características Regionais	64
3.7.1	Impactos da Atividade Orizícola	68
3.7.2	Informação Regional	71
3.8	Estimativa de Fluxos de Advecção de Água Subterrânea	73
3.9	Materiais e Métodos	79
3.9.1	Caracterização das Águas Subterrâneas	79
3.9.1.1	Estratégia para Poços Artesanais	79
3.9.1.2	Estratégia para Poços Piezométricos	82

3.9.2	Caracterização das Águas Superficiais da Lagoa Mangueira	86
3.9.3	Distribuição de íons maiores na região da Lagoa Mangueira	88
3.9.4	Interação entre Aquífero Superficial e Águas Superficiais da Lagoa Mangueira	89
3.9.5	Estimativa dos Fluxos Advectivos de Água Subterrânea para a Lagoa Mangueira	90
3.9.6	Estimativa dos Fluxos Advectivos de Água na Restinga que Separa a Lagoa Mangueira do Oceano Atlântico	94
3.9.7	Estimativa dos Fluxos Advectivos de Metais Associado à Água Subterrânea que Advecta na Lagoa Mangueira	95
3.9.8	Estimativa dos Fluxos Advectivos de Metais Associado à Água Subterrânea que Advecta no Oceano Atlântico	95
3.10	Resultados e Discussão	96
3.10.1	Caracterização das Águas Subterrâneas	96
3.10.1.1	Estratégia para Poços Permanentes	96
3.10.1.2	Estratégia para Poços Piezométricos	103
3.10.2	Caracterização das Águas Superficiais da Lagoa Mangueira	116
3.10.3	Distribuição de íons Maiores na Região da Lagoa Mangueira	125
3.10.4	Interação entre Aquífero Superficial e Águas Superficiais da Lagoa Mangueira	132
3.10.5	Estimativa dos Fluxos Advectivos de Água Subterrânea para a Lagoa Mangueira	133
3.10.6	Estimativa dos Fluxos Advectivos de Água na Restinga que Separa a Lagoa Mangueira do Oceano Atlântico	138
3.10.7	Estimativa dos Fluxos Advectivos de Metais Associado à Água Subterrânea que Advecta na Lagoa Mangueira	139
3.10.8	Estimativa dos Fluxos Advectivos de Metais Associado à Água Subterrânea que Advecta na Região Costeira Oceânica	142
3.11	Conclusões	147
Capítulo 4	Conclusões Gerais e Recomendações para Trabalhos Futuros	150
4	Conclusões Gerais e Recomendações para Trabalhos Futuros	151
	Referências Bibliográficas	154

Anexos	169
Anexo 1 – Parâmetros dos métodos de EAA –FG para os metais Fe, Cd, Cu, Cr, Zn e Pb	170
Anexo 2 – Distribuição das Concentrações de Ferro Dissolvido na Barreira IV	177
Anexo 3 – Distribuição das Concentrações de Zinco Dissolvido na Barreira IV	181
Anexo 4 – Distribuição das Concentrações de Cobre Dissolvido na Barreira IV	185
Anexo 5 – Distribuição das Concentrações de Cádmio Dissolvido na Barreira IV	189
Anexo 6 – Distribuição das Concentrações de Chumbo Dissolvido na Barreira IV	193
Anexo 7 – Distribuição das Concentrações de Cromo Dissolvido na Barreira IV	197
Anexo 8 – Distribuição das Concentrações de Ferro Dissolvido às Margens da Barreira III e da Barreira IV	201
Anexo 9 – Distribuição das Concentrações de Zinco Dissolvido às Margens da Barreira III e da Barreira IV	204
Anexo 10 – Distribuição das Concentrações de Cobre Dissolvido às Margens da Barreira III e da Barreira IV	207
Anexo 11 – Distribuição das Concentrações de Cádmio Dissolvido às Margens da Barreira III e da Barreira IV	210
Anexo 12 – Distribuição das Concentrações de Chumbo Dissolvido às Margens da Barreira III e da Barreira IV	213
Anexo 13 – Distribuição das Concentrações de Cromo Dissolvido às Margens da Barreira III e da Barreira IV	216
Anexo 14 – Distribuição dos íons na Lagoa Mangueira e adjacências	219
Anexo 15 – Coeficientes de correlação de Pearson	221
Anexo 16 – Resultados brutos dos parâmetros analíticos para o inverno de 2006	223
Anexo 17 – Resultados brutos dos parâmetros analíticos para o verão de 2007	226

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1.1 – Protótipo do AA1 apresentado por Walsh	10
Figura 1.2 – Esquema do forno de grafite	11
Figura 1.3 – Estágios gerais do programa de temperatura	13
Figura 1.4 – Programas de temperaturas para determinação dos metais	21
Figura 2.1 – (a) Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método, para ferro e (b) – avaliação detalhada da linearidade do método, para ferro.	38
Figura 2.2 – (a) Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método, e (b) linearidade para o metal cádmio, com sua respectiva equação da reta e coeficiente de determinação	39
Figura 2.3 – (a) Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método, e (b) linearidade para o cromo, com a respectiva equação da reta interpolante e o coeficiente de determinação	40
Figura 2.4 – (a) Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método, e (b) linearidade para o chumbo, com sua respectiva equação da reta e coeficiente de determinação	41
Figura 2.5 – (a) Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método, e (b) linearidade para o cobre, com a equação da reta e coeficiente de determinação	42
Figura 2.6 – (a) – Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método, e (b) linearidade para zinco, com a equação da reta e coeficiente de determinação	43
Figura 3.1 – Mapa da área de estudo	65
Figura 3.2 – Localização das barreiras arenosas da região em estudo	67
Figura 3.3 – Localização dos poços artesanais	80
Figura 3.4 – Coleta de amostra em um poço artesanal	81
Figura 3.5 – Coleta e filtração de amostra em poço piezométrico	82
Figura 3.6 – Tratamento preliminar das amostras	83

Figura 3.7 – Sistema de sucção e filtração de amostra	83
Figura 3.8 – Retirada do piezômetro	84
Figura 3.9 – Localização dos poços piezométricos no inverno (a) e no verão (b)	85
Figura 3.10 – Localização das estações amostrais na Lagoa Mangueira no inverno (pontos azuis) e verão (pontos verdes)	87
Figura 3.11 – Localização das amostragens em água subterrânea (quadrados) e amostras de águas superficiais (círculos) e amostragens em poços no Canal Vitor Barbosa (VB) para determinação dos íons maiores	88
Figura 3.12 – Sistema RAD-7 acoplado à embarcação	91
Figura 3.13 – Canal de drenagem situado na margem Oeste da Lagoa Mangueira	93
Figura 3.14 – Concentração dos metais Pb, Fe e Cu em amostras coletadas nos poços permanentes em agosto/2006, dezembro/2006 e janeiro/2007	99
Figura 3.15 – Concentração dos metais Cr, Cd e Zn em amostras coletadas nos poços permanentes em agosto/2006, dezembro/2006 e janeiro/2007	100
Figura 3.16 – Distribuição da condutividade na parte sul para o inverno de 2006 para os poços 1, 2 e 3 da Figura 3.9.a.	104
Figura 3.17 – Distribuição do ferro ao longo do transecto sul da barreira IV no Inverno	105
Figura 3.18 – Distribuição do ferro ao longo do transecto central da barreira IV	106
Figura 3.19 – Distribuição do zinco ao longo do transecto sul da barreira IV	107
Figura 3.20 – Distribuição de cobre ao longo do transecto sul para o inverno de 2006	108
Figura 3.21 – Distribuição do cádmio ao longo do transecto central da barreira IV	109
Figura 3.22 – Distribuição do chumbo ao longo do transecto central da barreira IV	110
Figura 3.23 – Distribuição do cromo ao longo do transecto sul da barreira IV	111
Figura 3.24 – Perfil de distribuição do cromo nas águas subterrâneas da barreira III	

dos poços as margens da Lagoa Mangueira, para o período do inverno	114
Figura 3.25 – Perfil de distribuição do cromo nas águas subterrâneas da barreira IV dos poços as margens da Lagoa Mangueira, para o período do inverno	115
Figura 3.26 – Distribuição de material em suspensão da Lagoa Mangueira no período de inverno/verão	119
Figura 3.27 – Teores de ferro dissolvido na Lagoa Mangueira	120
Figura 3.28 – Teores de cádmio para a Lagoa Mangueira	121
Figura 3.29 – Teores de chumbo para a Lagoa Mangueira	122
Figura 3.30 – Teores de cobre para a Lagoa Mangueira	123
Figura 3.31 – Teores de zinco para a Lagoa Mangueira	123
Figura 3.32 – Teores de cromo para a Lagoa Mangueira	124
Figura 3.33 – Distribuição das variáveis selecionadas para as águas superficiais da Lagoa Mangueira. Cores mais escuras representam concentrações mais elevadas. As concentrações iônicas estão em nmol L^{-1}	127
Figura 3.34 – Resultados do transecto normal à costa do Canal de Vitor Barbosa. Dados de Rn de Santos et al. (2008)	129
Figura 3.35 – Diagrama de Piper para as águas da Lagoa Mangueira, água subterrânea adjacente, transecto normal à costa de VB e média anual da água da chuva. Composição média de água da chuva foi obtida de Viana (2005) para uma localização aproximadamente a 100 km ao norte da Lagoa Mangueira	130
Figura 3.36 – Nível diário da Lagoa Mangueira (preto), em metros, e variação de pressão diária (cinza), em metro de coluna d'água, no poço 1	132
Figura 3.37 – Distribuição do ^{222}Rn ao longo de 4 dias de expedição na Lagoa Mangueira	134
Figura 3.38 – Razão entre o nível freático no tempo t sobre o nível freático no tempo 0 (h/h_0) em escala logarítmica para o poço permanente	136
Figura 3.39 – Resultados da primeira série de medições de radônio efetuada em janeiro de 2007	138

LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela 1.1 – Limites de detecção por EAA-FG	8
Tabela 1.2 – Condições de operação no forno de grafite, onde λ , comprimento de onda selecionado; t_i , tempo de integração; slit, largura da fenda; i_{HCL} , corrente da lâmpada de cátodo do analito; i_{D2HCL} , corrente da lâmpada de Deutério, usada para correção do sinal de fundo (<i>background</i>).	20
Tabela 1.3 – Recuperação de metais para soluções padrões e material de referência certificado ao passar por coluna de Chelex-100.	21
Tabela 2.1 – Coeficientes de variação percentuais para os metais Cd, Cr, Zn, Cu e Pb nas respectivas faixas de concentrações	45
Tabela 2.2 – Coeficientes de variação para ferro nas respectivas faixas de concentrações	45
Tabela 2.3 – Erro Relativo (ER) e Exatidão, em %, e concentrações nominais e determinadas do MRC associado aos desvios padrões e intervalos de medidas $\mu\text{g L}^{-1}$	46
Tabela 2.4 – Exatidão e recuperação, em porcentagem, determinadas em associação com os intervalos de concentrações avaliados	48
Tabela 2.5 – Exatidão e recuperação de ferro, em porcentagem, associadas aos intervalos de concentrações avaliados	49
Tabela 2.6 – Limites de detecção e de quantificação estimados pelos desvios padrões do branco e do MRC para os seis metais em estudo	51
Tabela 3.1 – Teores médios e desvios padrões e intervalos mínimos e máximos associados para os parâmetros hidroquímicos básicos nas amostragens de verão	97
Tabela 3.2 – Teores médios e desvios padrões dos parâmetros hidroquímicos para o verão	102
Tabela 3.3 – Teores médios e desvios padrões dos parâmetros hidroquímicos para o inverno	102
Tabela 3.4 – Salinidades médias associadas aos respectivos desvios padrões para diferentes profundidades	104
Tabela 3.5 – Teores médios associados aos respectivos desvios padrões para a barreira III para o verão	112

Tabela 3.6 – Teores médios associados aos respectivos desvios padrões para a barreira III para o inverno	112
Tabela 3.7 – Teores médios associados aos respectivos desvios padrões para a barreira IV para o inverno	113
Tabela 3.8 – Resultados de médias dos parâmetros hidroquímicos e de metais para a Lagoa Mangueira	116
Tabela 3.9 – Média (e desvios padrões) das concentrações (em nmol L ⁻¹ , exceto condutividade em µS cm ⁻¹ e Eh em mV) nas águas superficiais, águas subterrâneas e água da chuva e fluxos anuais determinados dos constituintes químicos derivados da água subterrânea e da água da chuva na Lagoa Mangueira	126
Tabela 3.10 – Resultados obtidos pela da série temporal do ²²² Rn nos canais de irrigação	135
Tabela 3.11 – Dados utilizados para o calcular o nível da Lagoa no verão	137
Tabela 3.12 – Concentração média de metais traço nas águas superficiais e subterrâneas e fluxo de metais associado à água subterrânea	140
Tabela 3.13 – Teores médios dos metais e seus respectivos fluxos para o Oceano Atlântico	143
Tabela 3.14 – Taxas e fluxos de advecção de água e de ferro para as restingas sul e norte e suas respectivas áreas de drenagem e concentrações médias de ferro nas águas subterrâneas destas restingas	144

RESUMO

Em um balanço hídrico tradicionalmente são consideradas a contribuição da precipitação, da evapotranspiração e do escoamento superficial. Porém, a contribuição da água subterrânea raramente é inserida, embora ela possa contribuir significativamente tanto em volume de água quanto em massa de elementos. A advecção da água subterrânea pode ser apontada como a principal fonte da riqueza ecológica da Lagoa Mangueira, uma vez que ela não apresenta expressivos tributários. A Lagoa Mangueira e costa adjacente definiram a área de estudo em que métodos analíticos adaptados e validados durante este trabalho foram usados para determinar os teores dos metais cádmio, cromo, zinco, cobre, chumbo e ferro nessas águas. Os resultados analíticos obtidos foram usados para avaliar a influência da descarga de água subterrânea na química das águas, em termos de metais traço e elementos dissolvidos, na área de estudo, em períodos hidrológicos distintos. Esse estudo apresenta uma estimativa dos fluxos advectivos de metais para a Lagoa Mangueira e para a restinga que separa a Lagoa Mangueira do Oceano Atlântico, com base em medições das concentrações de ^{222}Rn . Também é apresentada uma forma alternativa de estimar fluxos de advecção de água baseado na Lei de Darcy. Foi demonstrado que a Lagoa Mangueira está sujeita a importantes aportes de elementos provenientes da associação entre processos de advecção da água subterrânea, de remineralização da matéria orgânica das águas do Banhado do Taim e da ressuspensão dos sedimentos de fundo. Desta forma, foi evidenciado que os fluxos de elementos dissolvidos via água subterrânea contribuem significativamente para o enriquecimento das águas superficiais da Lagoa Mangueira e da região oceânica adjacente e que a advecção de água subterrânea deve ser inserida no balanço hidrológico e de elementos do sistema Mirim-Mangueira-Oceano Atlântico.

ABSTRACT

In a water balance are traditionally considered the contribution of precipitation from evapotranspiration and runoff. However, the contribution of groundwater is rarely included, although it can contribute significantly both in volume of water as mass of elements. The advection of groundwater can be identified as the main source of ecological wealth of Mangueira Lagoon, as it has no significant tributaries. The Mangueira Lagoon and adjacent coastal defined the study area in which analytical methods adapted and validated during this study were used to determine the levels of the metals cadmium, chromium, zinc, copper, lead and iron in these waters. The analytical results obtained were used to assess the influence of the discharge of groundwater in water chemistry in terms of metals and trace elements dissolved in the study area in different hydrological periods. This study presents an estimate of the flows of metals advectivos to Mangueira Lagoon and the restinga Mangueira Lagoon that separates the Atlantic Ocean, based on measurements of concentrations of ^{222}Rn . Is also presented an alternative way to estimate flows of advection of water based on the Law of Darcy. It was shown that Mangueira Lagoon is subject to important contributions of elements from the association between processes of advection of water, remineralization of organic matter of water from the bath of Taim and resuspension of bottom sediment. Thus, it was shown that the flow of elements dissolved by groundwater contributes significantly to the enrichment of surface waters of Mangueira Lagoon and the region adjacent ocean and that the advection of groundwater should be included in water balance and elements of the system Mirim-Mangueira-Atlantic Ocean.

INTRODUÇÃO

CONSIDERAÇÕES GERAIS

A região costeira do Estado do Rio Grande do Sul - RS é privilegiada pelo grande número de rios e lagoas, destacando-se em volume de água a Laguna dos Patos e as Lagoas Mirim e Mangureira. O sistema lagunar Mirim-Mangureira tem seu uso voltado para diversas atividades, tais como pesca, recreação e irrigação. Grande parte da região compreendida entre esse sistema é utilizada para a atividade orizícola e pecuária extensiva e as águas subterrâneas da região são intensamente utilizadas para o abastecimento doméstico da população rural.

O volume de água da Lagoa Mangureira está condicionado às descargas superficiais sazonais, como índice de precipitação e evaporação, e a seus múltiplos usos, seja por atividades econômicas ou consumo humano. Outra potencial fonte de aportes de água, não tão evidente, e significativa em termos de metais e outros elementos, são as descargas subterrâneas, podendo ser responsáveis pelo enriquecimento (Niencheski et al., 2007, Santos et al., 2008) e a manutenção destes elementos nas águas superficiais da Lagoa Mangureira. A avaliação da parcela de contribuição subterrânea da região possibilita um melhor refinamento do balanço hidrológico desse sistema lagunar e a avaliação da real contribuição desta para o enriquecimento das águas superficiais.

Existem diferentes métodos para quantificar descargas de água subterrânea, cada um com suas vantagens inerentes, dentre eles destacam-se os traçadores naturais geoquímicos, a utilização de piezômetros e os *seepage meters*. Uma das formas de abordagem mais atuais é a que utiliza os radioisótopos naturais como o ^{222}Rn (Burnett e Dulaiova, 2006), a qual apresenta grandes vantagens por disponibilizar resultados de medidas diretas *in situ* com alta

confiabilidade, porém, seu uso é restrito a poucos grupos de pesquisa, por ser caro e necessitar de pessoal qualificado ou capacitado para este fim. Um modelo alternativo para estimativa de fluxos, porém pouco utilizado ainda, é o baseado na Lei de Darcy (Fetter, 2001) o qual também pode ser aplicado a fim de expressar as descargas subterrâneas. A principal vantagem deste método é o baixo custo, uma vez que dados simples de condutividade hidráulica e o nível do lençol freático em relação ao nível da lagoa podem ser aplicados para obtenção das estimativas de fluxos. Porém, ainda necessita um maior aprofundamento no conhecimento desta ferramenta para a garantia na qualidade dos fluxos gerados.

A importância dos aportes subterrâneos no enriquecimento e a manutenção dos teores de elementos e metais dissolvidos nas águas superficiais da Lagoa Mangureira e na região costeira oceânica devem ser avaliados em termos dos fluxos destes elementos.

O desenvolvimento deste estudo na região Sul do Brasil faz-se muito importante no momento atual, em função principal dos seguintes pontos:

- o sistema Mirim-Mangureira possui grande complexidade e características peculiares, como localização em região de fronteira (interesse estratégico e geopolítico), banhados com importância reconhecida pela UNESCO, elevada sensibilidade e biodiversidade (interesse ecológico) e grande demanda hídrica (interesse econômico);
- as características regionais indicam que a água subterrânea tem papel fundamental na ciclagem de elementos entre os diferentes sistemas e o conhecimento ambiental é limitado na região (praticamente ausente na Lagoa Mangureira);
- a utilização de isótopos para avaliação de fluxos subterrâneos é ainda limitada no Brasil devido ao seu alto custo, necessitando de metodologias alternativas para estimar as descargas subterrâneas;

- o potencial produtivo da região costeira adjacente à Lagoa Mangueira pode estar diretamente ligado a advecção de água subterrânea, sendo necessário avaliar a parcela de água e de metais presente na barreira arenosa que separa a Lagoa do Oceano Atlântico, possibilitando assim sua inserção no balanço hidrológico da região.

OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da descarga de água subterrânea na química das águas, em termos de metais traço e elementos dissolvidos na Lagoa Mangueira e costa adjacente, em períodos hidrológicos distintos.

ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está organizada em quatro capítulos principais.

No primeiro capítulo, está apresentada a fundamentação teórica englobando os conceitos teóricos da Espectrometria de Absorção Atômica e apresenta os métodos adaptados para a determinação dos teores dos metais cádmio, cromo, zinco, cobre, chumbo e ferro em amostras de água.

O segundo capítulo apresenta a validação do método estabelecido para determinação de metais em amostras de água salgada, ou não, pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

O terceiro capítulo é dedicado a avaliação da influência da descarga de água subterrânea na química das águas, em termos de metais traço e elementos dissolvidos na Lagoa Mangueira e costa adjacente, em períodos hidrológicos distintos.

O quarto capítulo apresenta as conclusões e recomendações gerais dos trabalhos desenvolvidos.

CAPÍTULO 1

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente capítulo tem por objetivo apresentar uma revisão geral sobre a técnica analítica de Espectrometria de Absorção Atômica e detalhes específicos sobre o método adaptado para determinação dos teores dos metais Cd, Cu, Pb, Cr, Zn e Fe no presente estudo.

1.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Embora alguns metais sejam essenciais para a vida, todos são tóxicos em concentrações suficientemente altas e, para alguns, a diferença entre a concentração em que são tóxicos ou essenciais é pequena (Abollino et al., 1995).

Em águas naturais, alguns metais estão presentes em concentrações menores que $1 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo considerados em nível de traço por alguns autores (Achtemberg, 1997) e, mesmo nesse nível, podem causar danos que levam ao comprometimento de toda a biota (Ahlers, 1999). Em vista desse problema, muitos esforços têm sido feitos a fim de desenvolver e aperfeiçoar métodos para análise de metais traço. A espectrometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica espectroanalítica para determinações quantitativas de elementos, baseada na absorção da radiação das regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos no estado fundamental (Welz e Sperling, 1999).

A absorção atômica fundamenta-se na passagem de radiação de um dado comprimento de onda, que atinge átomos livres no estado fundamental. Os átomos absorvem luz e passam a um estado excitado. A propriedade de um átomo absorver no comprimento de radiação específico é utilizada na espectrometria atômica. A quantidade de interesse em medidas de absorção atômica é a quantidade de radiação no comprimento de onda ressonante, que é absorvida quando a luz passa através de uma nuvem de átomos (Ewing, 1972; Thompson, G.W. & Reynolds, 1978; Beat, 1978; Welz, 1985; Ewing, 1980, Filho, 1999). Quando o número de átomos no caminho de luz aumenta, a quantidade de luz absorvida aumenta de uma forma previsível de acordo com a Lei de Beer. Medindo essa quantidade de luz absorvida, pode-se fazer a determinação quantitativa do analito em uma amostra.

Os princípios básicos que regem a Espectrometria de Absorção Atômica são:

- todos os átomos absorvem luz;

- o comprimento de onda no qual a luz é absorvida é específico para cada elemento.

Por exemplo, se uma amostra contém cromo, porém possui outros metais em sua composição e esta é exposta à luz de comprimento de onda característico para cromo, somente os átomos deste metal irão absorver a radiação;

- a quantidade de luz absorvida em determinado comprimento de onda será incrementada proporcionalmente ao número de átomos do elemento selecionado em um caminho ótico, e é proporcional à concentração de absorção destes átomos.

Dois métodos convencionais de atomizar as amostras em AAS são: aquecimento por chama e por meio eletrotérmico, este último usualmente conhecido como forno de grafite. Desde o seu surgimento, proposto por L'vov em 1959, o método de atomização eletrotérmica em forno de grafite teve um acentuado desenvolvimento (L'vov, 1961).

A Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG) é considerada uma das técnicas mais apropriadas para a determinação de elementos traço e ultratraços devido à alta sensibilidade e relativa simplicidade (Ficaris, 2004). Desde que foi implementada, esta tem sido amplamente utilizada na determinação de metais nas mais diversas matrizes. As áreas atualmente beneficiadas pela utilização desta técnica são áreas de interesse ambiental, clínico e biológico.

A Tabela 1.1 apresenta os limites de detecção para diversos íons metálicos, mediante a utilização da técnica de espectrometria de absorção atômica por forno de grafite.

TABELA 1.1 – Limites de detecção por EAA-FG. Fonte: Ficaris, 2004

Elemento	Limite de Detecção, $\mu\text{g L}^{-1}$
Alumínio	0,01
Antimônio	0,1
Arsênio	0,2
Bário	0,04
Berílio	0,03
Cádmio	0,003
Cromo	0,01
Cobalto	0,02
Cobre	0,02
Estanho	0,1
Ferro	0,02
Chumbo	0,05
Manganês	0,01
Níquel	0,2
Selênio	0,5
Prata	0,05
Tálio	0,1
Vanádio	0,2
Zinco	0,001

1.3 HISTÓRICO DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Na primeira década, após a introdução em 1970, a Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite era descrita como uma técnica muito sensível, porém de difícil uso devido a inúmeras interferências. Esta situação começou a mudar quando Slavin (1980) introduziu o conceito STPF (do inglês, Stabilized Temperature Platform Furnace). Este conceito tem como principais pontos a atomização da amostra via plataforma de L'vov, a medida da absorbância integrada ao invés da altura do pico, o uso de modificadores químicos e um eficiente sistema de correção de fundo. Mais tarde, o uso de tubos com aquecimento transversal, substituindo os atomizadores longitudinais, foi acrescentado ao conceito, resultando, assim, em condições de atomização essencialmente isotérmicas. A obediência plena do conceito STPF resultou em um elevado grau de liberdade de interferências, mesmo quando na presença de matrizes complexas, tornando a técnica bem consolidada na década de 90. Recentemente, a introdução da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS), permitindo uma maior eficiência no controle das interferências espectrais, vem trazer uma nova “roupagem da EAA-FG”. Os conceitos bem estabelecidos em conjunto com as inovações surgidas permitem afirmar que esta é a técnica mais robusta para a determinação de elementos traço na presença de matrizes complexas.

A história da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica teve início em 1953, surgindo a primeira patente em EAA por Walsh, 1955. Já em final de 1955, este mesmo pesquisador fez uma primeira publicação em EAA moderna e realizou com sucesso o primeiro protótipo de um instrumento de absorção atômica (AA1), que pode ser visualizado na Figura 1.1.



FIGURA 1.1 – Protótipo do AA1 apresentado por Walsh, 1955

Um ano depois, estes mesmos pesquisadores publicaram o primeiro trabalho científico em aplicação desta técnica. Apenas em 1959, L'vov propôs o método de forno de grafite, visando torná-la uma técnica mais sensível e minimizar as interferências analíticas. Para atingir tal objetivo, este pesquisador sugeriu a redução nas quantidades do analito, usualmente utilizada e realizar a atomização da amostra num forno montado no caminho ótico de um espectrofotômetro. Este pesquisador comprovou que, desta forma, o sinal de absorção integrado deveria ser proporcional à concentração do metal na amostra. Em 1961, Elwell e Gidley lançaram o primeiro livro detalhado sobre a técnica de espectrometria de absorção atômica. Em 1968, Massmann construiu um forno de grafite simplificado, que consistia de um tubo de grafite de 5 cm de comprimento aquecido pela passagem de uma corrente elétrica de 500 A e com uma voltagem de 10 V. Este aquecimento resistivo permitia um controle fino na temperatura e, desse modo, a seleção de condições ótimas para atomização de vários elementos, individualmente. Em 1971 foi lançada a correção de fundo Zeeman. Já em 1977, foram disponibilizados no mercado, fornos com temperaturas constantes, marcando o início de uma nova era nesta técnica analítica.

1.4 TÉCNICA

O forno de grafite na década de 70 (Figura 1.2) consistia em um cilindro oco com 50 mm de comprimento e com 9 mm de diâmetro interno, situado de modo que o feixe de radiação atravessa o tubo longitudinalmente. Cabe salientar que os tubos utilizados atualmente são bem menores, com comprimentos variando de 19 a 30 mm e diâmetro interno entre 3 e 8 mm.

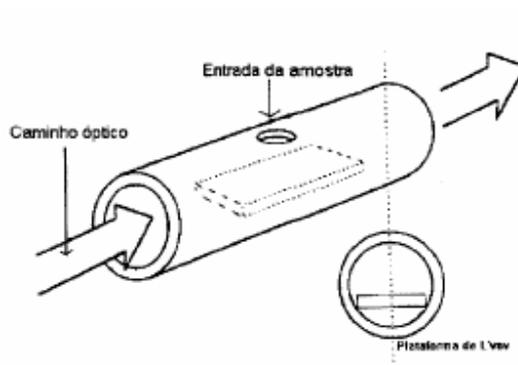


FIGURA 1.2 – Esquema do forno de grafite. Fonte: Ficarís, 2004

Em EAA-FG, um programa de temperatura é usado para volatilizar os componentes da amostra de uma forma seletiva, separando e/ou minimizando os possíveis interferentes do analito (Welz, 1988). Quatro estágios de programação de temperatura são comumente utilizados, sendo eles:

Primeiro estágio – Secagem: Consiste na aplicação de uma temperatura fixa que varia de 50 a 200° C durante 10 a 20 s, visando remover completamente o solvente e os ácidos voláteis.

Usualmente é utilizado apenas um estágio de secagem, porém quanto maior o número de estágios, mais eficiente será esta etapa.

Segundo estágio – Pirólise ou queima: Etapa de remoção do maior volume possível de matriz antes da etapa de atomização, diminuindo, assim, a possibilidade de interferências químicas e reduzindo a magnitude do sinal de fundo. Esta etapa é realizada após a etapa de secagem, na qual a temperatura é elevada à 200-800°C durante 20 s. A melhor temperatura de pirólise é a maior possível, sem perda do sinal de absorbância. Entretanto, usualmente, é utilizada uma temperatura cerca de 100°C menor que a temperatura máxima otimizada (Filho, 2006).

Terceiro estágio – Atomização: Após a etapa de pirólise, ocorre um aumento rápido da temperatura para 2000-3000°C visando a atomização do elemento de interesse. Nesta etapa, os átomos ficam no interior do tubo de grafite por um tempo de 2 a 7 s, sendo que neste momento é realizada a leitura do sinal de absorbância. A temperatura selecionada nesta etapa deve ser alta o suficiente para garantir a completa volatilização do analito. Um gráfico de absorbância versus temperatura deve mostrar o ponto onde ocorre a maior absorbância possível na menor temperatura, uma vez que temperaturas elevadas diminuem o tempo de vida útil de um tubo de grafite. A forma do pico também pode indicar quando devem ser alteradas as temperaturas de atomização (Filho, 2006). Nesta etapa, pode-se utilizar ou não fluxo de gás interno, dependendo da necessidade de aumento ou redução da sensibilidade do método. Usualmente, não se utiliza gás interno nesta etapa, pois na maioria dos casos deseja-se aumentar a sensibilidade analítica.

Quarto estágio – Limpeza: Vaporiza os constituintes menos voláteis da amostra e remove algum resíduo condensado nas partes frias do tubo.

Cabe salientar que argônio é freqüentemente usado como gás de purga para remover excesso de material durante a secagem, a fase de queima e após atomização, para reduzir a oxidação no tubo, provendo uma atmosfera inerte durante a atomização, uma vez que sob alta temperatura o carbono reage com o nitrogênio produzindo cianogênio, sendo necessária uma exaustão.

A Figura 1.3 apresenta um gráfico do programa típico no forno de grafite.

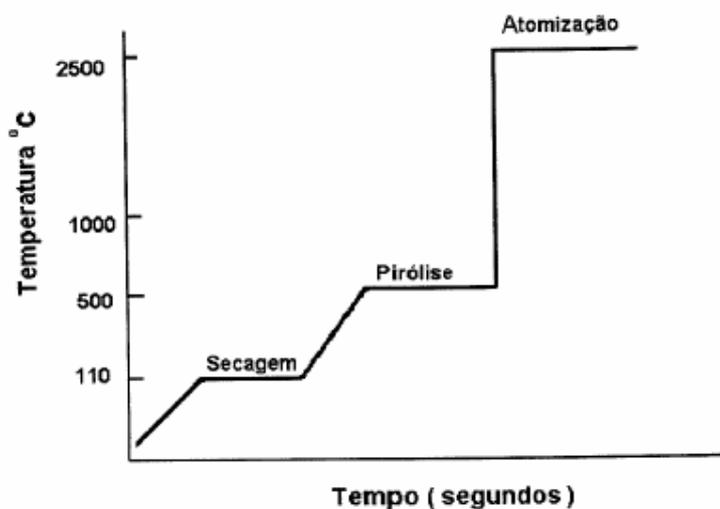


FIGURA 1.3 – Estágios gerais do programa de temperatura (Ficarís, 2004)

A fase mais crítica das etapas de aquecimento é a pirólise. A temperatura nesta fase deve ser tão alta quanto possível, visando garantir a eliminação dos possíveis interferentes sem perda do analito, no tubo de grafite (Welz, 1988). Para uma determinação confiável por

esta técnica analítica, é importante que a matriz seja estável e que possua razoável estabilidade térmica, ou seja, baixa volatilidade do analito. A fim de conseguir reprodutibilidade, as temperaturas e os tempos de secagem, de pirólise e de atomização devem ser otimizados experimentalmente, de acordo com o elemento a ser determinado.

1.5 INTERFERÊNCIAS EM EAA-FG

Desde a introdução do tubo de grafite associado à técnica de espectrometria de absorção atômica, este tem mostrado uma problemática quanto à suscetibilidade a interferências de matriz, as quais podem causar severas reduções ou elevações do sinal analítico.

Interferências espectrais, causadas por absorção molecular e espalhamento de luz, têm sido eliminadas com êxito, na maioria dos casos, através do uso de sistemas de correção de fundo. Interferências físicas tendem a alterar o perfil do pico de absorção por mudanças no tempo de aparecimento do sinal de absorção atômica e, dessa forma, a temperatura aparente do analito. Isso resulta numa mudança no perfil do sinal e, por conseguinte, na resposta do analito. Exemplos de mecanismos que ocasionam interferências físicas incluem co-volatização do analito com matriz volátil e oclusão do analito nos cristais da matriz. Interferências químicas podem ser causadas pela reação entre o analito com as paredes quentes do grafite, os quais formam carbeto refratários e pela formação de moléculas gasosas estáveis, as quais são perdidas antes de serem decompostas em átomos. As moléculas podem ser formadas com o analito e vaporizar, apresentando, ainda, a possibilidade de resultar em reações na fase gasosa.

Os métodos usados para reduzir as interferências de matriz, em adição à otimização dos parâmetros do forno, incluem tratamento químico do tubo de grafite e introdução de um gás ativo como hidrogênio ou ar numa etapa do ciclo de aquecimento do forno.

Em EAA-FG, a interferência espectral não é freqüente, enquanto a interferência de absorção de fundo é significativa. Esta pode ser causada pela condensação da matriz ou das amostras nas partes mais frias do forno ou por partículas de carbono lançadas das paredes do tubo de grafite. A absorção molecular também pode contribuir na absorção de fundo, quanto à formação de espécie molecular, ou por sua vaporização na etapa de atomização. Essas interferências têm sido corrigidas com sucesso, por técnicas de corretores de fundo, como o efeito Zeeman e a lâmpada de Deutério.

Para superar as interferências na determinação de alguns elementos por EAA-FG, recorre-se ao conceito de Temperature Platform Furnace (STPF). Este conceito estabelece condições que, se utilizadas, reduzem, substancialmente as interferências de matriz e, na maioria dos casos, tornam possível fazer análises em condições simplificadas. Dentre as condições destacam-se:

- rápido aquecimento do forno na etapa de atomização ($>1500^{\circ}\text{C/s}$);
- uso da plataforma de L'vov;
- uso de um modificador químico para melhorar a atomização do analito, principalmente quando a matriz for complexa;
- uso de absorbância integrada por unidade de área para quantificação;
- uso de tubos de grafite piroliticamente revestidos;
- uso de argônio como gás inerte em substituição ao nitrogênio e,
- uso de um poderoso corretor de fundo, se possível Zeeman.

O uso de tubos de grafite piroliticamente revestidos e de alta qualidade são essenciais, pois estes são impermeáveis a gases aquecidos, possuem maior resistência a oxidação do que o tubo de grafite normal e não são reativos quimicamente.

Logo, a boa performance de análise em forno de grafite depende de muitos fatores que, experimentalmente, são otimizados, sendo eles: plataforma de tubo de grafite ideal e otimização das etapas de pirólise e de atomização (temperaturas, tempos e rampas). Os demais parâmetros de análise, a princípio, são funções das propriedades físico-químicas das amostras e reagentes, que devem ser avaliados no decorrer dos experimentos, destacando-se a temperatura de secagem, rampas de aquecimento e a duração de cada estágio.

Um interferente na determinação de elementos traço em águas oceânicas ou salinas é o efeito matriz gerado pela alta concentração de eletrólitos, resultando em baixa sensibilidade e precisão. Este efeito matriz deve ser eliminado em etapa preliminar à análise. Usualmente é utilizada a técnica de passagem da amostra salina por uma coluna contendo resina específica. A resina Chelex-100[®] é amplamente utilizada para eliminação do efeito matriz e/ou pré-concentração da amostra, permitindo que sejam atingidos limites de detecção mais baixos dos obtidos sem o uso das resinas (Alves et al., 2007; Andrade, 2005). A resina Chelex é altamente seletiva para cobre, ferro e outros metais, principalmente na forma bivalente. De acordo com o fabricante da resina (BIO RAD), sua seletividade para íons bivalentes é cerca de 5000 vezes maior que para íons monovalentes. Porém, a seletividade para qualquer sistema depende do pH, da força iônica e da presença de outras espécies formadoras de complexos. Assim, o Hg²⁺ aparece no alto da série de seletividade na presença de íons nitrato, mas sua seletividade diminui na presença de íons cloreto, com o qual forma

complexos. A série de seletividade para cátions na presença de nitrato e cloreto, como é o caso da água do mar é:



Cabe salientar que os ditos íons maiores constituintes da água do mar são considerados interferentes analíticos, devido à sua concentração estar na ordem de porcentagem e os metais em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb). Somente por este motivo é que existe a necessidade de eliminar os íons maiores antes da determinação dos metais pela técnica de espectrometria de absorção atômica.

1.6 METODOLOGIA

1.6.1 ESTABELECIMENTO DO MÉTODO

A metodologia analítica empregada neste trabalho baseou-se nos métodos adotados no Laboratório de Hidroquímica da FURG com diversas adaptações analíticas. Para a determinação dos metais na fração dissolvida foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica da Zeiss, modelo AAS-5, usando forno de grafite com revestimento pirolítico e sem plataforma. Como fonte de radiação, foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco (LCO) operadas segundo as recomendações do fabricante. A leitura do valor de absorbância foi realizada em área, integrando-se o pulso de absorção, após ter sido feita a correção do sinal de fundo por lâmpada de Deutério.

As etapas de secagem, pirólise e atomização foram otimizadas experimentalmente, por construção das curvas de pirólise e de atomização. Para o levantamento dessas curvas, fixou-se uma das temperaturas e fez-se variar a outra. O sinal obtido foi graficado em função da temperatura que está sendo avaliada, ou seja, daquela que está variando.

A otimização da temperatura de pirólise permite avaliar a temperatura máxima que pode ser utilizada sem perdas do analito, a qual é chamada de temperatura ótima de pirólise. A temperatura ótima é assim chamada, dado que nela o máximo de concomitantes será eliminado por volatilização, simplificando a matriz, mas sem perda do analito.

As condições otimizadas diminuem as interferências presentes durante a etapa de atomização. A temperatura ótima de atomização também pode ser obtida por procedimento similar ao usado para a definição da temperatura ótima de pirólise. Esta temperatura é chamada de ótima, pois é a temperatura mínima que produz o melhor sinal analítico, poupando a vida do forno, que é mais desgastado quanto maior for a temperatura de atomização.

Os métodos anteriormente utilizados pelo Laboratório de Hidroquímica contavam com apenas uma ou duas etapas de secagem. Os métodos aqui estabelecidos incluem três etapas de secagem, proporcionando uma variação lenta da temperatura, permitindo uma maior eficiência na eliminação dos solventes existentes, favorecendo uma maior eliminação de interferentes.

A construção de tais curvas foi utilizada para o estabelecimento do programa de temperatura utilizado no corrente trabalho.

1.6.2 ELIMINAÇÃO DE INTERFERENTES

A eliminação de interferentes presentes nas amostras de água foi realizada mediante diversos procedimentos, sendo eles: otimização das temperaturas utilizadas nos métodos analíticos de absorção atômica e o incremento no número de etapas de secagem na programação do forno (citados anteriormente) e a eliminação de interferentes salinos pela utilização de resina Chelex 100[®].

Inicialmente, foram realizados testes para o estabelecimento das condições de trabalho desta resina, tais como as concentrações dos reativos, pureza mínima necessária e condições mínimas do ambiente de trabalho. Para avaliação da eficiência da resina, foram avaliados brancos de coluna utilizando alíquotas de água ultra-pura (n=10). O percentual de recuperação de padrão de metais foi estabelecido mediante o uso de Material de Referência Certificado de ambiente salino (NASS-4 – Open Ocean Water Certified Reference Materials), além de soluções padrão de 1 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ preparadas por diluições apropriadas de Padrão Certificado Internacional Multielemento de 1000 mg L^{-1} , em água ultra-pura (n=10).

1.7 RESULTADOS

1.7.1 MÉTODO

As condições de operação do equipamento foram estabelecidas sendo a síntese das condições apresentadas na Tabela 1.2.

TABELA 1.2 – Condições de operação no forno de grafite, onde λ , comprimento de onda selecionado; t_i , tempo de integração; slit, largura da fenda; i_{HCL} , corrente da lâmpada de cátodo oco do analito; i_{D2HCL} , corrente da lâmpada de Deutério, usada para correção do sinal de fundo (*background*).

	λ (nm)	t_i (s)	Slit (nm)	i_{HCL} (mA)	i_{D2HCL} (mA)
Fe	248,3	1,5	0,2	10,0	26,3
Cd	228,8	3,0	0,8	5,0	5,6
Pb	217,0	2,0	1,2	5,0	5,2
Zn	213,9	2,0	0,8	5,0	7,5
Cu	324,8	2,0	1,2	3,0	15,8
Cr	357,9	1,5	0,2	6,0	

A Figura 1.4 apresenta síntese dos programas de temperaturas empregados para determinação dos metais em amostras de água. Os métodos detalhados encontram-se no Anexo 01.

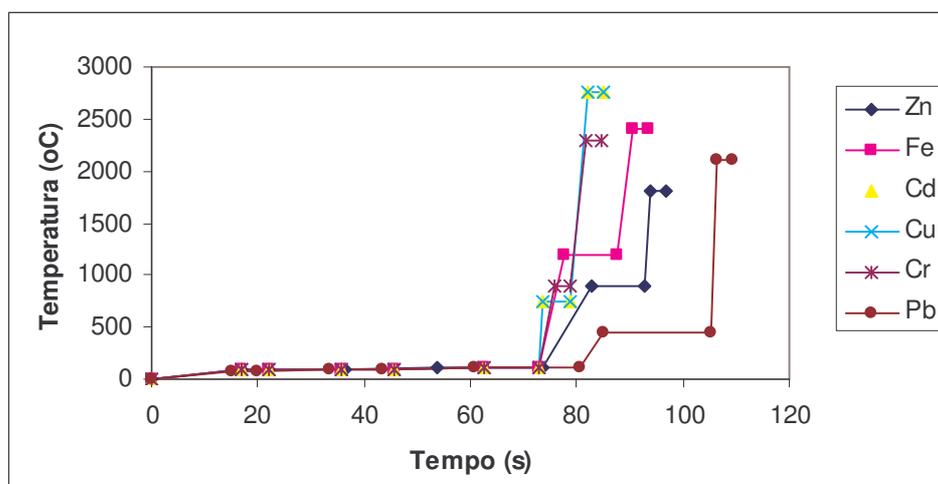


FIGURA 1.4 – Programas de temperaturas para determinação dos metais Cd, cu, Cr, Pb, Fe e Zn.

1.7.2 NÍVEL DE EXATIDÃO APÓS A ELIMINAÇÃO DO EFEITO SALINO

A eliminação do efeito salino e a pré-concentração de amostras, quando necessário, realizada com a utilização de resina Chelex-100[®], mostram na Tabela 1.3, estão apresentados os valores de recuperação médios para os padrões multielementos e para o material de referência certificado, após terem sido passados por uma coluna de Chelex-100[®].

TABELA 1.3 – Recuperação porcentual de metais para soluções padrões e material de referência certificado ao passar por coluna de Chelex-100.

AMOSTRA	Cd	Cu	Zn	Cr	Pb	Fe
1 $\mu\text{g L}^{-1}$	99,21	98,27	98,01	98,21	97,21	101,32
5 $\mu\text{g L}^{-1}$	99,98	99,71	98,56	98,03	97,56	102,21
NASS-4	98,23	99,21	98,21	97,89	97,20	98,23

A recuperação para os metais avaliados (Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Fe) situou-se acima dos 97%. Desta forma, a resina Chelex mostrou-se bastante eficiente nas condições analíticas estabelecidas, sendo apropriada para a eliminação do efeito matriz salino e pré-concentração das amostras.

1.8 CONCLUSÃO

A avaliação da exatidão a partir da análise de Material de Referência Certificado de água do mar (NASS 4) e de soluções padrão (1 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$) atestam que os parâmetros instrumentais otimizados (tempos, temperaturas e rampas de aquecimento) estão adequados às matrizes a serem analisadas.

Os métodos analíticos descritos determinação dos teores dos metais cobre, cádmio, cromo, chumbo, ferro e zinco em água pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite foram adaptados, cabendo validá-los.

CAPÍTULO 2

VALIDAÇÃO ANALÍTICA

2 VALIDAÇÃO ANALÍTICA

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente capítulo tem por objetivo validar o método estabelecido para determinação de metais em amostras de água, pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica apresentado no Capítulo 1. Será demonstrada adequação da metodologia proposta para a determinação dos teores dos metais cádmio, cromo, zinco, cobre, chumbo e ferro em amostras de água provenientes dos ambientes em estudo.

2.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A necessidade de assegurar a qualidade de medições analíticas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a conclusões e conseqüentes tomadas de decisões incorretas (Milani et al., 2005). É importante salientar que um método de análise química deve possuir as características que assegurem a obtenção de resultados com a qualidade exigida. Para garantir que um método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação (Ribani et al., 2004).

De acordo com a United States Pharmacopeia (1999), a validação de métodos analíticos “é o processo pelo qual é estabelecido, por estudos de laboratório, que as características executadas do método satisfazem os requisitos para as aplicações analíticas praticadas. Validar um resultado analítico significa garantir que o procedimento, que inclui

desde as condições de operação do equipamento até toda a seqüência analítica, seja aceito como correto (Leal et al., 2008). Além disso, é importante enfatizar que alterações significativas em um método implicam na necessidade de sua revalidação, para que seja demonstrado que as modificações não alteram a qualidade do resultado obtido.

A realização da validação deve ser executada sempre que a metodologia tenha sido alterada; os resultados analíticos forem duvidosos; forem usados equipamentos novos e em caso de alteração de metodologia analítica (Emanuelli et al., 2000; Pasteelnick, 1993; Espires, 1998).

Nos últimos anos, muito se tem falado sobre validação, certificação e qualificação de laboratórios, equipamentos, processos e metodologia analítica, porém a falta de uma padronização de linguagem do setor cria uma barreira para o entendimento total dos termos (Guevara-Riba et al., 2006). Não existe uma definição única para os parâmetros analíticos de validação e pode-se dizer que os conceitos continuam evoluindo e estão constantemente sob consideração pelas agências reguladoras. Vários trabalhos têm sido publicados a respeito de validação de métodos analíticos (Ribani et al., 2004; Thompson et al., 2002; Shabir, 2002; Swartz e Krull, 1998; Bruce et al., 1998; Jenke, 1998), os quais descrevem definições, procedimentos, parâmetros e etapas de validação.

Existem razões legais e técnicas para a implantação da validação de métodos analíticos. Os laboratórios que desejam mostrar sua competência técnica, atualmente submetem-se a um credenciamento de um órgão vigente de âmbito nacional ou internacional. No Brasil, há duas agências credenciadoras, o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) e a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Um guia indicando procedimentos de validação analítica disponibilizado pela ANVISA é a Resolução ANVISA RE nº 899, de maio de 2003 (ANVISA, 2003) bastante

utilizado atualmente. Outro documento de extrema importância no processo de validação é o documento intitulado “Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos” publicado em março de 2003 pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2003).

A validação de um método analítico não significa que este possa ser aplicado sem restrições para diferentes matrizes, uma vez que os resultados das análises são influenciados por inúmeros fatores. Para cada caso, há necessidade de resultados experimentais evidentes que garantam a funcionalidade do método, bem como do tratamento analítico adequado, da avaliação estatística dos resultados e da definição dos critérios de aceitação. É essencial que os estudos de validação sejam representativos e conduzidos de modo que a variação da faixa de concentração e os tipos de amostras sejam adequados. Um método desenvolvido para análise de constituintes traço, como é o caso da determinação dos teores de metais em água, requer critérios de avaliação e de aceitação diferente de um método desenvolvido para análise de elementos maiores. A frequência de utilização do método em avaliação também é importante para delineamento do processo de validação (Pecora, 2000).

As características analíticas típicas usadas na validação de métodos são: exatidão, precisão, especificidade, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, intervalo de aceitação, robustez e conformidade do sistema (Espires, 1998; Pecora, 2000; Emanuelli, 2000). Os documentos do INMETRO, 2003 e da ANVISA, 2003 foram utilizados como base para o delineamento dos experimentos realizados neste trabalho de tese.

2.3 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO

Não existe uma regra que estabeleça quais parâmetros analíticos devam ser incluídos no processo de validação, pois depende da intenção da utilização do método.

Os parâmetros de validação, também conhecidos como características de desempenho do método, usualmente utilizados nas metodologias para determinação dos teores de metais traço pela técnica de absorção atômica por forno de grafite incluem a avaliação dos seguintes parâmetros: linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação. Os parâmetros analíticos validados encontram-se descritos a seguir.

2.3.1 LINEARIDADE

Segundo a ANVISA, 2003, “*linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra*”. Este parâmetro de validação reflete a habilidade do método em gerar resultados que sejam diretamente proporcionais às concentrações do analito correspondente a uma determinada faixa de concentração.

A relação matemática entre o sinal e a concentração, ou massa do analito, deve ser determinada empiricamente a partir de sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie (Augusto et al., 2008). Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de *curva analítica* (Neto et al., 2002), que deve ser definida por no mínimo cinco pontos, devido aos possíveis erros associados (ICH, 1995). Se houver relação linear aparente após exame visual do gráfico (sinal *versus* concentração), os resultados deverão ser tratados por métodos estatísticos apropriados para

determinação do coeficiente de correlação (r). Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão (Shabir, 2003; Jenke, 1998; Green, 1996). A ANVISA, 2003 recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO, 2003, um valor acima de 0,90.

Em qualquer técnica instrumental, a relação linear simples só é válida em um determinado intervalo de massa ou concentração da espécie medida. Este intervalo de massa ou concentração, no qual se pode construir uma curva analítica linear, é a *faixa de trabalho*. Ainda que as causas para a perda de linearidade sejam características de cada técnica, este é um fenômeno que pode ocorrer com qualquer conjunto de dados. Assim, o cálculo dos coeficientes de regressão de uma curva analítica deve ser acompanhado de uma cuidadosa inspeção, para verificar se todos os pontos a serem usados estão dentro da faixa linear.

No limite inferior da faixa de concentração, os fatores limitantes são o valor do limite de quantificação. No limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição.

2.3.2 PRECISÃO

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluto (σ), que utiliza um número significativo de medições, normalmente maior que 20. Na prática, em validação de métodos, o número de determinações é geralmente

pequeno e o que se calcula é a estimativa do desvio padrão absoluto (s). A precisão também pode ser estimada pelo intervalo de confiança da média, que é uma faixa de valores na qual existe uma determinada probabilidade de se encontrar um certo valor de uma variável. Outra forma bastante utilizada para avaliar a precisão é através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD, do inglês Relative Standard Deviation), também conhecido como coeficiente de variação (CV). Este pode ser calculado pela Equação 2.1:

$$\text{RSD (\%)} \text{ ou } \text{CV(\%)} = (s / \bar{x}) \times 100 \quad (2.1)$$

Sendo:

s: a estimativa do desvio padrão populacional e

x: a estimativa da média populacional.

Em métodos de análise de traço ou impurezas, são aceitos RSD % menores ou iguais a 20%, devido à complexidade das determinações a serem realizadas (Huber, 1998).

O coeficiente de variação é expresso em termos de porcentagem de uma série de medidas que podem ser avaliadas pela reprodutibilidade e pela repetibilidade do método analítico sob condições normais de operação. Neste contexto, a reprodutibilidade refere-se ao uso de procedimentos analíticos em diferentes laboratórios, diferentes analistas e em diferentes dias, enquanto que a repetibilidade refere-se ao uso de procedimentos analíticos num curto espaço de tempo utilizando os mesmos analistas e os mesmos equipamentos (Cienfuegos, 2005). Para inúmeros propósitos, a repetibilidade é o critério que interessa em um método analítico oficial (USPC, 1999; USP, 1999). Neste trabalho, será avaliado o critério da repetibilidade.

Para conhecer a repetibilidade de um método, onde se queiram considerar todas as possíveis variabilidades, deve-se planejar um experimento com esse fim, de tal forma que

sejam obtidos resultados realizados no menor intervalo de tempo permitido pelo processo de medição (Ribani et al., 2004).

Não se deve confundir repetibilidade com precisão instrumental, que é medida pelas injeções repetitivas e seqüenciais da mesma amostra (tipicamente 10 ou mais vezes), seguida pela média dos valores da área do pico ou altura do pico e determinação da estimativa do desvio padrão relativo de todas as injeções.

Os documentos da ICH, 1995 e da ANVISA, 2003 recomendam um mínimo de nove determinações, cobrindo todo o intervalo (triplicata de três concentrações diferentes). Já, o INMETRO, 2003 recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão.

A partir do desvio padrão dos resultados dos ensaios sob condição de repetibilidade, é indicado pelo INMETRO que seja calculado o limite de repetibilidade “*r*” que capacita o analista a decidir se a diferença entre análises duplicatas de uma amostra, determinada sob condições de repetibilidade é significativa.

Para um nível de confiança de 95%, o limite de repetibilidade (*r*) é avaliado pelo resultado da Equação 2.2:

$$r = 2,8 S_r \quad (2.2)$$

Sendo:

S_r o desvio padrão de repetibilidade associado

O Regulamento 121/2008 da Comissão da Comunidade Européia estabelece limites de repetibilidade de 1,1% como aceitáveis.

2.3.3 EXATIDÃO

A exatidão de um método analítico avalia o grau de concordância entre o resultado de uma medição e o respectivo valor de referência aceito como verdadeiro (ICH, 1995; INMETRO, 2003). É importante observar que um valor exato ou verdadeiro é o valor obtido por uma medição perfeita e este valor é indeterminado por natureza (ISO, 1993; Emanuelli e Scandiuzzi, 2000; ANVISA, 2003). Uma baixa exatidão resulta de erros sistemáticos, que contribuem para desvios ou tendências (*bias*) nos resultados. A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança, ou seja, aparece sempre associada a valores de precisão. Estes limites podem ser estreitos em níveis de concentração elevados e mais amplos em níveis de traços.

O número de ensaios varia segundo a legislação ou diretriz adotada e também com as características da pesquisa. A ICH, 1995 estabelece que um mínimo de nove determinações envolvendo um mínimo de três diferentes níveis de concentração deve ser obedecido. ICH, 1995 e ANVISA, 2003 recomendam que sejam feitos ensaios em triplicata para três níveis de concentração para avaliar a exatidão.

Várias metodologias para determinação da exatidão estão disponíveis dependendo de sua aplicação (ICH, 1995). Usualmente ela é calculada através da diferença entre o valor da concentração considerado como verdadeiro e o valor experimental, obedecendo intervalos de segurança (USP, 1999). A exatidão, segundo Pasteelnick, 1993 pressupõe que não existem erros sistemáticos inerentes ao processo. Expressa em porcentagem, a exatidão pode ser calculada com base na Equação 2.3:

$$\text{Exatidão} = \{ 1 - [(\text{valor obtido} - \text{valor real}) / \text{valor real}] \} * 100 \quad (2.3)$$

Segundo Leite, 2002, os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; ensaios de recuperação e adição padrão. Neste trabalho a exatidão será avaliada mediante a utilização do método de material de referência certificado e por ensaios de recuperação, sendo estes detalhados a seguir.

2.3.3.1 Materiais de Referência Certificados (MRC)

Os materiais de referência certificados possuem o valor de concentração de uma dada substância associada a uma incerteza de medida. Estes materiais são fornecidos por institutos reconhecidos e confiáveis, como NIST (“National Institute of Standards and Technology” - USA), LGC (“Laboratory of the Government Chemist” - UK) ou NRC (National Research Council-Canadá).

Os valores obtidos pelo laboratório (a média e a estimativa do desvio padrão de uma série de replicatas) da mesma fração do MRC devem ser comparados com os valores certificados do material de referência, para verificar a exatidão do método.

2.3.3.2 Ensaios de Recuperação

Ensaios de recuperação são definidos mediante a estimativa do fator de recuperação, que estabelece a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada (Thompson et al., 2002).

A informação de recuperação pode ser estimada de padrões certificados ou de padrões internos com alta confiabilidade. A recuperação envolve a concentração determinada

na amostra (C_1) e a concentração conhecida teórica (C_2). A porcentagem de recuperação pode ser calculada pela seguinte Equação 2.4:

$$\% \text{ recuperação} = (C_1 * 100) / C_2 \quad (2.4)$$

A limitação do procedimento de recuperação é a de que por mais similar que o padrão seja da amostra em estudo, não está, necessariamente, na mesma forma que a presente na amostra. Isso pode implicar, por exemplo, na presença de substâncias com características distintas de detecção, ocasionando erros nos fatores de recuperação. Pelo fato de outros componentes da matriz poderem interferir na quantificação da substância, efeitos dos componentes da matriz devem ser investigados.

É importante considerar como a eficiência do método varia em função da concentração da substância. Na maioria dos casos, a dispersão dos resultados aumenta com a diminuição da concentração e a recuperação pode diferir substancialmente a altas e baixas concentrações.

Por esse motivo, a recuperação deve ser avaliada na faixa de concentração esperada para o composto de interesse. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$. Porém, dependendo da complexidade analítica e da amostra, valores de recuperação entre 50 e 120%, com precisão de até $\pm 15\%$ (GARP, 1999) podem ser aceitáveis.

2.3.4 LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

Quando são realizadas análises de constituintes traço em amostras, por exemplo, é importante saber qual a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método. Segundo orientações sobre validação de ensaios químicos fornecidas pelo INMETRO, esta medida é conhecida como limite de detecção. Este órgão define o limite de detecção como “*a menor quantidade de uma substância presente em uma amostra que possa ser detectado por um procedimento analítico ao qual se associa um nível de confiança especificado, mas não necessariamente quantificado*”. De acordo com Ribani et al., 2004, o limite de detecção pode ser calculado por: método visual; método relação sinal-ruído e por método baseado em parâmetros da curva analítica, sendo este último o mais utilizado em validação analítica, por ser estatisticamente mais confiável.

O limite de detecção (LD) baseado nos parâmetros da curva analítica pode ser calculado pela equação 2.5:

$$LD = 3 * (s / S) \quad (2.5)$$

Onde:

s: a estimativa do desvio padrão da população, neste caso específico da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco ou a estimativa do desvio padrão de um material de referência certificado;

S: a inclinação (“*slope*”) ou coeficiente angular da curva analítica.

2.3.5 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

O limite de quantificação representa a menor quantidade de um composto presente em uma amostra que pode ser determinado com precisão e exatidão aceitáveis sob condições experimentais declaradas (USP, 1999; ISO, 1999; INMETRO, 2003).

Como o limite de detecção, o limite de quantificação é expresso em unidades de concentração, sendo que a precisão e exatidão das determinações também devem ser registradas. Esse critério é uma boa regra a ser seguida, porém não se deve esquecer que a determinação do LQ representa um compromisso entre a concentração, a precisão e a exatidão exigidas. Isto significa que, quando decresce o nível de concentração do LQ, a medição torna-se menos precisa. Se houver necessidade de maior precisão, uma concentração maior deve ser registrada para o LQ. O método analítico e seu respectivo uso ditam esse compromisso.

O limite de quantificação pode ser calculado a partir da Equação 2.6:

$$LQ = 9 * (s / S) \quad (2.6)$$

Onde:

s: a estimativa do desvio padrão da resposta;

S: a inclinação (“*slope*”) ou coeficiente angular da curva analítica, similar ao usado no cálculo do LD.

2.4 METODOLOGIA

Para verificar o intervalo no qual as concentrações dos metais em estudo se comportam de forma linear com a absorvância, realizou-se o ensaio de linearidade das curvas analíticas. Para tanto, foram preparadas, em triplicata, no mínimo 5 (cinco) soluções em diferentes concentrações, cobrindo uma ampla faixa de concentração, a partir de diluições adequadas de uma solução estoque 1000 mg L^{-1} multielemento da Merck. Realizou-se a leitura em espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, seguindo a metodologia estabelecida neste trabalho. Mediante uma avaliação visual e de avaliações dos coeficientes de determinação da curva, foi estabelecida uma faixa de concentração linear. A partir da faixa visual, foram preparadas soluções de diferentes concentrações ao longo desta faixa, considerado como ensaio detalhado da linearidade, constando de sete replicatas em cada uma das concentrações. Neste ensaio detalhado, foram realizadas 35 determinações para cada metal em estudo, exceto para o ferro para o qual foram realizadas 98 determinações. Este maior detalhamento na curva analítica do ferro foi realizado devido ao fato das concentrações serem bastante discrepantes nas diferentes matrizes em estudo (água superficial e água subterrânea), necessitando uma avaliação mais aprofundada e detalhada do comportamento linear das concentrações em função das absorvâncias geradas, as quais são influenciadas pelas diferentes matrizes.

A precisão foi avaliada pelo parâmetro da repetibilidade realizado mediante ensaios analíticos feito pelo mesmo analista em intervalo relativamente curto de tempo (no máximo 4 h para cada metal) e foi expresso através do coeficiente de variação (CV %). Para este ensaio, foram utilizados os resultados analíticos do ensaio detalhado da faixa de linearidade.

A exatidão dos métodos estabelecidos foi avaliada mediante a utilização de material de referência certificado de água de rio (SLRS-4 – River Water Reference Material for Trace Metals), da NRC, e por ensaios de recuperação realizados em soluções padrão preparadas a partir da diluição do Padrão Merck de 1000 mg L⁻¹, de modo que suas concentrações estivessem situadas dentro da faixa linear estabelecida.

A partir do desvio padrão dos resultados dos ensaios sob condição de repetibilidade, foi calculado o limite de repetibilidade “*r*”, o qual servirá para determinar se a diferença entre as análises sob condições de repetibilidade é significativa.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados baseado nos desvios padrões obtidos na análise das provas em branco de amostra e do material de referência certificado (SLRS-4).

2.5 RESULTADOS

2.5.1 LINEARIDADE

A avaliação da linearidade da curva analítica para o ferro mediante a preparação de oito soluções, em triplicata, com concentrações de 5,0; 10,0; 20,0; 28,5; 32,0; 40,0; 56,0 e 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de provas em branco de água ultra-pura, também em triplicata estão apresentados na Figura 2.1a, o qual relaciona as absorvâncias e as concentrações obtidas.

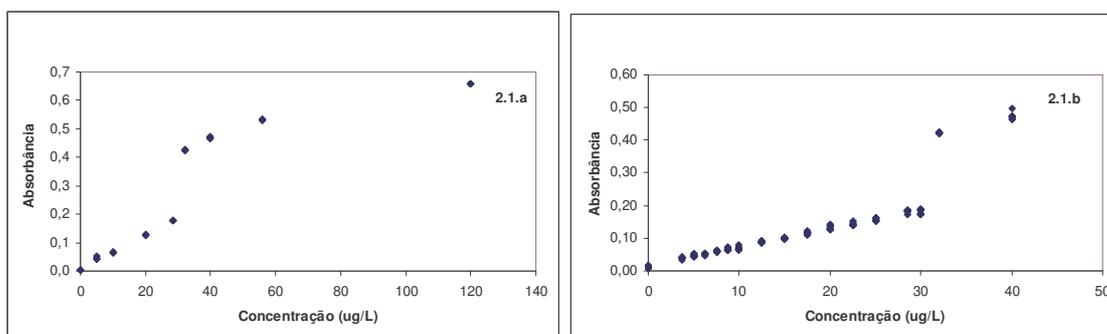


FIGURA 2.1: (a) – Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método, para ferro e (b) – avaliação detalhada da linearidade do método, para ferro.

Como pode se observar na Figura 2.1a parece haver uma faixa em que a concentração do metal ferro se relaciona linearmente com a absorvância, estando esta entre 0 e 32 $\mu\text{g L}^{-1}$. Concentrações acima deste valor não apresentam relação linear com a absorvância. Desta forma, realizou-se estudo da linearidade com maior detalhamento nesta faixa. Para tanto, foram preparadas sete soluções de cada uma das seguintes concentrações: 3,75; 5,00; 6,25; 7,50; 8,75; 10,00; 12,50; 15,00; 17,50; 20,00; 22,50; 25,00; 28,50; 30,00; 32,00 e 40,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de diluições apropriadas de uma solução de 1000 mg L^{-1} multielemento da Merck. A Figura 2.1b apresenta os resultados encontrados para este ensaio detalhado, que

demonstra que soluções com concentração de ferro superior a $32 \mu\text{g L}^{-1}$, não se relacionam de forma linear com a absorbância, não sendo recomendada a determinação direta de amostras com concentrações superiores a esta, na metodologia estabelecida.

Para esse intervalo de concentrações, a equação da reta encontrada foi $y=0,0057x+0,016$ com coeficiente de determinação de 0,9916. Logo, os ensaios de linearidade para o ferro demonstraram que a faixa linear está restrita a um intervalo de concentrações entre 0 e $32 \mu\text{g L}^{-1}$, com uma alta correlação, demonstrando que o método delineado se comporta de forma linear neste intervalo de concentração.

Para a avaliação da linearidade da curva analítica do cádmio foram preparadas, em triplicata, cinco soluções com concentrações de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} multielemento da Merck. Foi realizada a leitura das absorbâncias destas amostras e de branco de água ultra-pura, também em triplicata. Com os resultados obtidos foi construído um gráfico (Figura 2.2) que relaciona as absorbâncias e as concentrações obtidas.

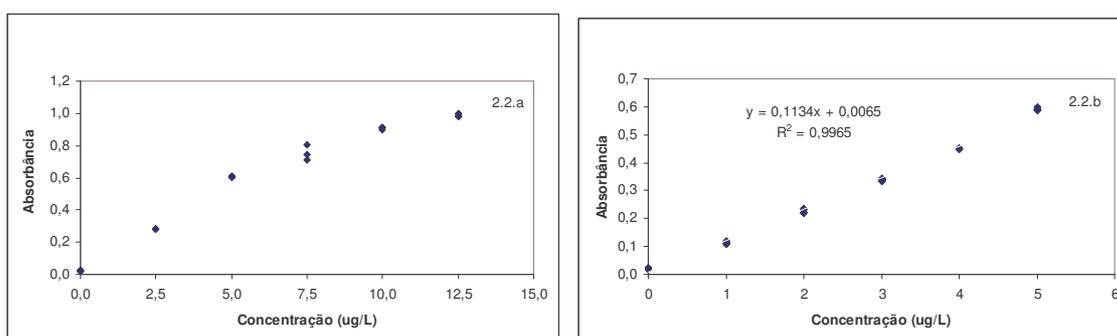


FIGURA 2.2: (a) – Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método e (b) linearidade para o metal cádmio, com sua respectiva equação da reta e coeficiente de determinação.

Como pode se observar na Figura 2.2.a, há um intervalo aonde a concentração de cádmio se relaciona linearmente com a absorvância, estando esta entre 0 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Concentrações acima deste valor parecem não possuir relação linear e, além disto, proporcionar absorvâncias acima do limite superior recomendado pela Lei de Beer (0,75). Desta forma, realizou-se estudo de linearidade com maior detalhamento na faixa de linearidade. Para tanto, foram preparadas sete soluções de cada uma das seguintes concentrações: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} multielemento da Merck. A Figura 2.2.b demonstra que a faixa linear está restrita à faixa de concentrações entre 0 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, com uma alta correlação, demonstrando que os teores de cádmio gerados pelo método estabelecido se relaciona linearmente com as absorvâncias neste intervalo de concentrações.

Para a avaliação da linearidade da curva analítica do cromo, foram preparadas, em triplicata, cinco soluções com concentrações de 5,0; 12,5; 15,0; 20,0 e 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de diluições sucessivas de solução estoque de 1000 mg L^{-1} multielemento da Merck. Foi realizada a leitura das absorvâncias destas amostras e de branco de água ultra-pura, também em triplicata. Com os resultados obtidos foi construído um gráfico, apresentado na Figura 2.3, que relaciona as absorvâncias e as concentrações do metal.

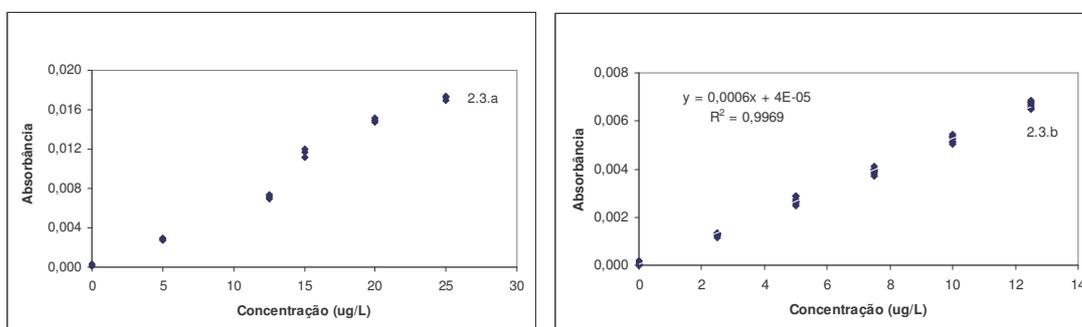


FIGURA 2.3: (a) – Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método e (b) linearidade para o cromo, com sua respectiva equação da reta e coeficiente de determinação.

Como pode se observar na Figura 2.3.a, parece haver uma faixa aonde a concentração do metal cromo se relaciona linearmente com a absorbância, estando esta entre 0 e 12,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Concentrações acima deste valor parecem não possuir relação linear,. Desta forma, realizou-se estudo de linearidade com maior detalhamento nesta faixa. Para tanto, foram preparadas cinco soluções, em triplicata, com concentrações de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de diluições sucessivas uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} multielemento da Merck.

A Figura 2.3.b demonstra que a faixa linear está restrita à faixa de concentrações entre 0 e 12,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, com uma alta correlação, demonstrando que o método delineado se comporta de forma linear neste intervalo de concentração.

Para a avaliação da linearidade da curva analítica do chumbo, foram preparadas, em triplicata, cinco soluções com concentrações de 10; 20; 30; 40 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de diluições sucessivas de solução estoque de 1000 mg L^{-1} multielemento. Foi realizada a leitura das absorbâncias destas amostras e de branco de água ultra-pura, em triplicata. Com os resultados obtidos foi plotado um gráfico (Figura 2.4), que relaciona as absorbâncias e as concentrações obtidas.

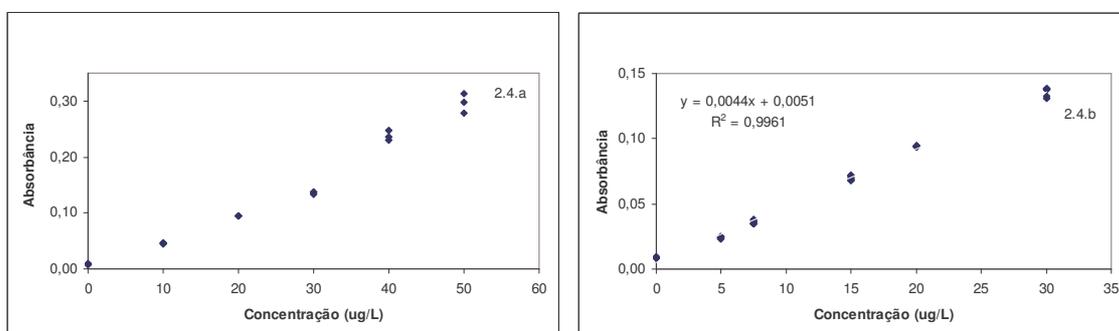


FIGURA 2.4: (a) – Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método e (b) – linearidade para o chumbo, com sua respectiva equação da reta e coeficiente de determinação.

Como pode se observar na Figura 2.4.a, existe um intervalo de concentrações do chumbo que se relaciona linearmente com a absorvância, estando esta entre 0 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. Concentrações acima deste valor parecem não possuir relação linear e ainda apresentam maiores desvios nas leituras das tréplicas. Desta forma, realizou-se estudo de linearidade com maior detalhamento nesta faixa. Para tanto, foram preparadas sete soluções de cada uma das seguintes concentrações: 5,0; 7,5; 15,0, 20,0 e 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de diluições sucessivas uma solução de 1000 mg L^{-1} multielemento da Merck.

A Figura 2.4b demonstra que a faixa linear está restrita à faixa de concentrações entre 0 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, com uma alta correlação, demonstrando que o método delineado se comporta de forma linear neste intervalo de concentração.

Para a avaliação da linearidade da curva analítica do cobre, foram preparadas, em triplicata, cinco soluções com concentrações de 3; 5; 9; 12 e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de diluições sucessivas de solução estoque de 1000 mg L^{-1} multielemento. Foi realizada a leitura das absorvâncias destas amostras e de branco de água ultra-pura. Com os resultados obtidos foi construída a Figura 2.5 que relaciona as absorvâncias e as concentrações obtidas.

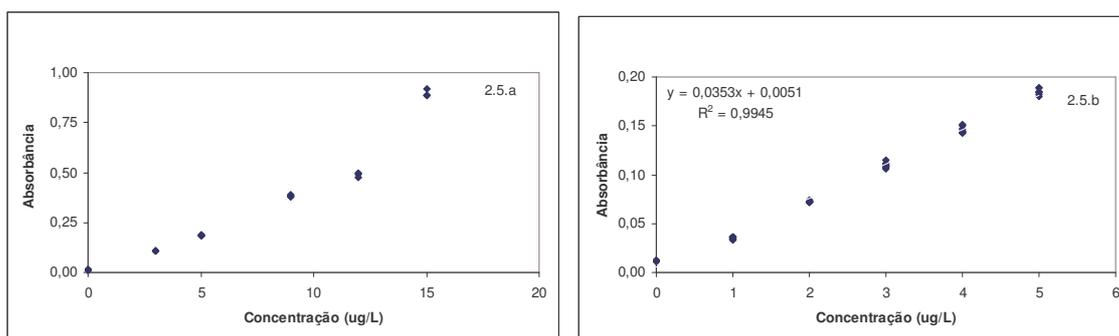


FIGURA 2.5: (a) – Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método e (b) – linearidade para o cobre, com sua respectiva equação da reta e coeficiente de determinação.

Como pode se observar na Figura 2.5a, de modo semelhante aos outros metais, foi verificado um intervalo em que a concentração se relaciona linearmente com a absorbância, estando esta entre 0 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Concentrações acima deste valor parecem não possuir relação linear. Desta forma, realizou-se estudo de linearidade com maior detalhamento nesta faixa. Para tanto, foram preparadas sete soluções de cada uma das seguintes concentrações: 1,2,3,4 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de diluições sucessivas de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} multielementar.

A Figura 2.5.b evidencia que a faixa linear está restrita à faixa de concentrações entre 0 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, com uma alta correlação, demonstrando que o método delineado se comporta de forma linear neste intervalo de concentração.

Para a avaliação da linearidade da curva analítica do zinco, foram preparadas, em triplicata, cinco soluções com concentrações de 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de diluições sucessivas de solução estoque de 1000 mg L^{-1} multielemento. Foi realizada a leitura das absorbâncias destas amostras e de branco de água ultra-pura, em triplicata. Com os resultados obtidos foi plotado um gráfico (Figura 2.6.a), que relaciona as absorbâncias e as concentrações obtidas.

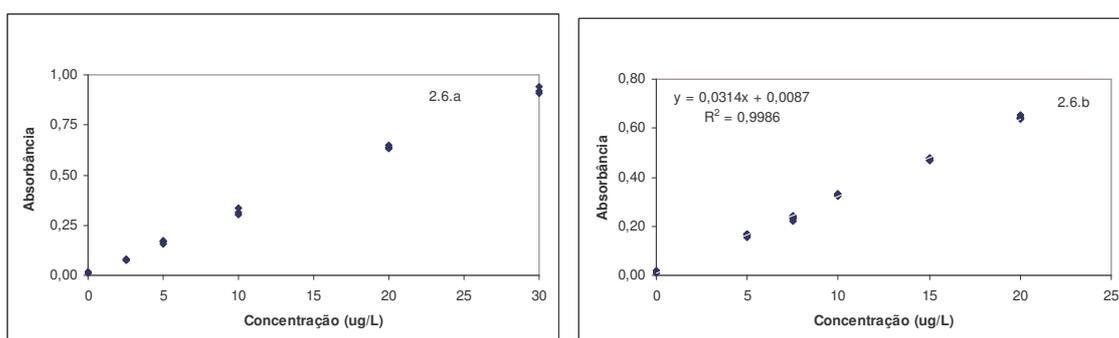


FIGURA 2.6: (a) – Resultado da avaliação preliminar da linearidade do método e (b) linearidade para zinco, com sua respectiva equação da reta e coeficiente de determinação.

Como pode se observar na Figura 2.6.a, existe alta correlação ao longo de toda a faixa avaliada, porém, em concentrações superiores a $20 \mu\text{g L}^{-1}$, as absorvâncias são muito elevadas, além do limite indicado pela Lei de Beer. Desta forma, realizou-se estudo de linearidade com maior detalhamento na faixa entre 0 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Para tanto, foram preparadas sete soluções de cada uma das seguintes concentrações: 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 e $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a partir de diluições sucessivas de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} multielemento da Merck.

A Figura 2.6.b demonstra que o método se comporta linearmente na faixa de concentrações entre 0 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$, com uma alta correlação, podendo ser utilizado sem problemas de determinação.

Os ensaios de linearidade avaliados com os parâmetros analíticos permitiram estabelecer quais os intervalos de concentrações para os metais em estudo nos quais os métodos propostos no Capítulo 1 desta tese podem ser utilizados sem perda na qualidade analítica dos resultados gerados.

2.5.2 PRECISÃO

Os coeficientes de variação (CV) para os metais Cd, Cr, Cu, pb, Fe e Zn foram determinados pela substituição das concentrações médias e dos respectivos desvios padrões na Equação 2.1 e estão apresentados nas Tabelas 2.1 e 2.2. As faixas de concentração nas quais os coeficientes de variação foram estimados estão dentro das faixas lineares do método, avaliadas anteriormente.

TABELA 2.1 – Coeficientes de variação percentuais para os metais Cd, Cr, Zn, Cu e Pb em diferentes concentrações (n = 40 para cada um dos metais).

Cd		Cr		Zn		Cu		Pb	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	CV (%)								
1,0	2,89	2,5	6,04	5,0	3,10	1,0	5,24	5,0	3,50
2,0	2,61	5,0	5,36	7,5	3,21	2,0	1,14	7,5	4,35
3,0	1,13	7,5	3,30	10,0	0,82	3,0	2,85	15,0	2,54
4,0	0,50	10,0	2,59	15,0	0,79	4,0	2,23	20,0	0,37
5,0	0,61	12,5	2,27	20,0	0,93	5,0	1,80	30,0	2,38

TABELA 2.2 – Coeficientes de variação para em diferentes concentrações (n=104).

[$\mu\text{g L}^{-1}$]	CV (%)
3,75	12,74
5,00	12,02
6,25	7,52
7,50	4,78
8,75	7,15
10,0	9,03
12,5	3,14
15,0	2,45
17,5	4,06
20,0	5,56
22,5	3,70
25,0	3,38
28,5	2,57
30,0	4,83

Os resultados dos coeficientes de variação encontrados para os metais em estudo foram considerados satisfatórios por serem bem inferiores ao limite recomendado por Huber (1998), que é de 20%, para análise de traço ao longo de toda a faixa linear.

O limite de repetibilidade “*r*” foi calculado a partir do desvio padrão dos resultados dos ensaios sob condição de repetibilidade. Cabe apenas destacar que para todos os metais avaliados, este foi inferior a 1%, o que corrobora a afirmativa anterior de que a diferença entre análises repetidas de uma amostra, executada sob condições de repetibilidade não é significativa para o método proposto. Desta forma, este parâmetro de validação também atestou a qualidade dos métodos a serem utilizados nas determinações analíticas estabelecidas.

2.5.3 EXATIDÃO

2.5.3.1 Material de Referência Certificado

A Tabela 2.3 apresenta os resultados encontrados nos ensaios de exatidão realizado no Material de Referência Certificado SLRS-4.

TABELA 2.3 – Exatidão e concentrações nominais e determinadas do MRC associado aos desvios padrões e intervalos de medidas $\mu\text{g L}^{-1}$ (n=10).

	MRC _{nominal}		MRC _{determinado}		Exatidão %
	[conc.± s] $\mu\text{g L}^{-1}$	Intervalo $\mu\text{g L}^{-1}$	[conc.± s] $\mu\text{g L}^{-1}$	Intervalo $\mu\text{g L}^{-1}$	
Cd	0,012±0,002	0,010 a 0,014	0,015±0,001	0,014 a 0,016	75,00
Cr	0,33±0,02	0,31 a 0,35	0,33±0,03	0,30 a 0,36	99,76
Cu	1,81±0,08	1,73 a 1,89	1,82±0,001	1,821 a 1,824	99,33
Fe	103±5	98 a 198	107,75±2,61	105,14 a 110,36	95,39
Pb	0,086±0,007	0,079 a 0,093	0,091±0,008	0,083 a 0,099	94,44
Zn	0,93±0,10	0,83 a 1,03	0,98±0,043	0,94 a 1,02	94,62

Os resultados demonstram que para todos os metais avaliados a exatidão ficou acima de 94%, excetuando-se para o cádmio, que teve baixa recuperação. A baixa exatidão do método avaliada pelo material de referência certificado pode estar associada ao baixo valor do metal na matriz utilizada, estando abaixo do limite de quantificação do método, que será apresentado nas próximas seções). Porém, mesmo para o metal cádmio, os intervalos das concentrações determinadas estão dentro do intervalo aceitável estabelecido pelo fabricante.

2.5.3.2 Solução Padrão

A Tabela 2.4 apresenta os resultados encontrados nos ensaios de exatidão realizados com soluções padrão preparadas a partir do padrão multielemento da Merck.

TABELA 2.4 – Exatidão e recuperação, em porcentagem, determinadas em associação com os intervalos de concentrações avaliados (n = 40).

Cd			Cr			Zn			Cu			Pb		
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	Exatidão (%)	Rec. (%)	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	Exatidão (%)	Rec. (%)	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	Exatidão (%)	Rec. (%)	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	Exatidão (%)	Rec. (%)	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	Exatidão (%)	Rec. (%)
1,0	94,55	94,55	2,5	90,26	92,86	5,0	97,38	98,71	1,0	95,11	95,11	5,0	92,06	92,06
2,0	96,04	96,86	5,0	92,95	92,95	7,5	95,54	99,94	2,0	95,65	95,67	7,5	92,34	92,34
3,0	97,65	97,65	7,5	90,54	92,54	10,0	98,18	101,82	3,0	97,94	98,79	15,0	97,62	98,01
4,0	97,77	97,77	10,0	91,00	93,00	15,0	99,05	99,05	4,0	98,15	99,99	20,0	98,60	101,4
5,0	97,09	102,9	12,5	92,61	92,61	20,0	99,09	100,86	5,0	97,90	101,85	30,0	98,31	99,39

Os resultados encontrados para o ensaio de exatidão usando solução padrão baseados na porcentagem de exatidão estão acima de 90% e com porcentuais de recuperação acima de 92%. A baixa exatidão encontrada para o cádmio ao avaliar a exatidão usando o material de referência certificado não foi verificada quando avaliada pelo uso de solução padrão, devido às maiores concentrações usadas neste ensaio.

A Tabela 2.5 apresenta os resultados do ferro encontrados nos ensaios de exatidão a partir da solução padrão obtida pela diluição do padrão multielemento da Merck.

TABELA 2.5 – Exatidão e recuperação de ferro, em porcentagem, associadas aos intervalos de concentrações avaliados (n = 104).

Conc, $\mu\text{g L}^{-1}$	Exatidão %	Recuperação %
3,75	86,75	108,74
5,00	88,27	109,72
6,25	94,64	99,84
7,50	94,96	103,19
8,75	94,51	100,97
10,0	93,35	99,11
12,5	97,82	101,37
15,0	97,43	99,93
17,5	97,30	100,19
20,0	97,39	101,83
22,5	97,78	99,77
25,0	97,14	99,05
28,5	97,01	102,90
30,0	97,86	99,70

As menores exatidões e maiores recuperações foram encontradas nas faixas de concentrações mais baixas, estando de acordo com o esperado para as baixas concentrações analisadas. Porém, em concentrações superiores a $6 \mu\text{g L}^{-1}$ para o metal ferro, o ensaio de exatidão apresentou valores aceitáveis para toda a faixa avaliada.

Para confirmar a exatidão do método aplicou-se teste de significância, *t* de *Student*. O valor de *t* obtido enquadrou-se no intervalo estabelecido pelo valor tabelado, para *n*-1 graus de liberdade com nível de confiança de 95%, demonstrando que o método analítico pode ser considerado exato, pelos dois critérios adotados (MRC e solução padrão).

Os estudos evidenciaram que o método analítico para determinação de metais em água é considerado adequado ao objetivo a que se destina e, portanto, considera-se validada em termos deste parâmetro de validação.

2.5.4 LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO

Na Tabela 2.6 podem ser visualizados os Limites de Detecção e de Quantificação calculados baseados nos desvios padrões das provas em branco (LDB e LQB respectivamente) e baseados nos desvios padrões do material de referência certificado de água de rio (LDC e LQC, respectivamente).

TABELA 2.6 – Limites de detecção e de quantificação estimados pelos desvios padrões da prova em branco e do MRC para os seis metais em estudo em $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Branco		SLRS-4	
	LDB	LQB	LDC	LQC
Ferro	0,09431	0,28293	0,24935	0,74805
Cobre	0,01294	0,03882	0,01547	0,04641
Chumbo	0,09375	0,28125	0,13725	0,41175
Cromo	0,01416	0,04248	0,01909	0,05727
Cádmio	0,01223	0,03669	0,01326	0,03978
Zinco	0,00955	0,02865	0,01924	0,05771

Os limites de detecção e de quantificação foram estimados por dois métodos distintos e estão adequados para as análises pretendidas utilizando os métodos estabelecidos no capítulo 1, estando também coerentes com os limites recomendados na literatura para análises de água em ambientes similares aos que serão avaliados no capítulo 3 desta tese.

2.6 CONCLUSÃO

Os métodos analíticos propostos para determinação dos teores de metais cádmio, cobre, cromo, chumbo, ferro e zinco em água pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite foram validados, sendo considerados exatos e precisos, nas faixas consideradas lineares. Os limites de detecção e de quantificação revelam que os métodos podem ser aplicados para análise de metais das amostras, uma vez que a concentração dos metais historicamente situa-se acima dos limites determinados. Assim, fica demonstrado que os dados gerados nas condições estabelecidas são consistentes e passíveis de serem utilizados para avaliação dos ambientes em estudo.

CAPÍTULO 3

INFLUÊNCIA DO AQUÍFERO SUPERFICIAL NA DINÂMICA DE METAIS TRAÇO NA REGIÃO DA LAGOA MANGUEIRA E ADJACÊNCIAS

3 INFLUÊNCIA DO AQUÍFERO SUPERFICIAL NA DINÂMICA DE METAIS TRAÇO NA REGIÃO DA LAGOA MANGUEIRA E ADJACÊNCIAS

3.1 JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento deste estudo na região Sul do Brasil, região dominada por extensas e importantes lagoas costeiras (Lagoas dos Patos, Mirim e Mangueira) e que possui a sua economia sustentada pela agricultura irrigada, faz-se muito importante na hora atual, em função principal dos seguintes pontos:

- o sistema Mirim-Mangueira possui grande complexidade e características peculiares, como localização em região de fronteira (interesse estratégico e geopolítico), banhados com importância reconhecida pela UNESCO, elevada sensibilidade e biodiversidade (interesse ecológico) e grande demanda hídrica (interesse econômico);
- as características regionais indicam que a água subterrânea tem papel fundamental na ciclagem de elementos entre os diferentes sistemas e o conhecimento ambiental é limitado na região (praticamente ausente na Lagoa Mangueira);
- a utilização de isótopos para a avaliação de fluxos subterrâneos é ainda limitada no Brasil devido ao seu alto custo e pessoal habilitado, necessitando de metodologias alternativas para estimar as descargas subterrâneas;
- o potencial produtivo da região costeira adjacente à Lagoa Mangueira pode estar diretamente ligado a advecção de água subterrânea, sendo necessário avaliar a parcela de água e de metais presente na barreira arenosa que separa a Lagoa do Oceano Atlântico, possibilitando, assim, sua inserção no balanço hidrológico da região.

3.2 HIPÓTESES

- ◆ As águas subterrâneas utilizadas para consumo humano na região da Lagoa Mangueira estão aptas para essa finalidade em termos de metais traço.

- ◆ Existe variação nos teores de metais nas diferentes barreiras geológicas que circundam a Lagoa Mangueira, indicando a existência de diferentes classes de solo e a presença de diferentes aquíferos superficiais, que contribuem de forma diferenciada para a composição das águas superficiais e subterrâneas desse sistema.

- ◆ A composição das águas superficiais da Lagoa Mangueira é influenciada pelos períodos hidrológicos. Estas águas são influenciadas pelas descargas subterrâneas adjacentes.

- ◆ O processo de advecção de metais traço, através das águas subterrâneas, é capaz de enriquecer e/ou contaminar a Lagoa Mangueira e a região oceânica adjacente.

3.3 OBJETIVO GERAL

Avaliar, em diferentes períodos hidrológicos, a influência da descarga de água subterrânea na química das águas, em termos de metais traço e elementos dissolvidos na Lagoa Mangueira e costa adjacente.

3.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ◆ Caracterizar as águas subterrâneas das diferentes barreiras geológicas que circundam a Lagoa Mangueira, subsidiando o estabelecimento de valores de referência para o aquífero bem como possíveis contaminações que impeçam o consumo humano em razão dos teores de metais traço.
- ◆ Avaliar a composição das águas superficiais da Lagoa Mangueira em termos de metais e elementos dissolvidos em períodos hidrológicos distintos.
- ◆ Estimar os fluxos de advecção de água subterrânea para a Lagoa Mangueira por dois métodos distintos, em diferentes períodos hidrológicos, sendo eles a utilização de ^{222}Rn e pela Lei de Darcy.
- ◆ Estimar os fluxos de advecção de água subterrânea na barreira que separa a Lagoa Mangueira do Oceano Atlântico pelo método do ^{222}Rn .
- ◆ Estimar o fluxo de metais dissolvidos (Fe, Cu, Pb, Cr, Cd e Zn) associado à água subterrânea que abastece a Lagoa Mangueira e também o que permeia a barreira arenosa em direção ao Oceano Atlântico.

3.5 INTRODUÇÃO

A região costeira do Estado do Rio Grande do Sul - RS é privilegiada pelo grande número de rios e lagoas, destacando-se em volume de água a Laguna dos Patos e as Lagoas Mirim e Mangueira. O sistema lagunar Mirim-Mangueira tem seu uso voltado para diversas atividades, tais como pesca, recreação e irrigação. Grande parte da região compreendida entre esse sistema é utilizada para a atividade orizícola e pecuária extensiva e as águas subterrâneas da região são intensamente utilizadas para abastecimento doméstico da população rural. O volume de água das lagoas está condicionado às descargas superficiais sazonais, como índice de precipitação e evaporação, e a seus múltiplos usos, seja por atividades econômicas ou pelo consumo humano.

As lagoas costeiras ocupam cerca de 13% da zona costeira mundial, sendo geralmente rasas, separadas por barreiras arenosas, paralelas ao oceano e altamente produtivas. A conexão com o oceano pode ser intermitente e as transferências subterrâneas são uma das grandes lacunas para uma melhor compreensão dos processos costeiros (Knoppers et al., 1999; Moore, 1999).

Embora não seja tão evidente quanto a descarga superficial, os fluxos de elementos para os corpos lagunares também ocorrem através de descargas subterrâneas (Moore, 1999). Esse é um fenômeno freqüente, especialmente quando um aquífero se conecta com as águas superficiais através de sedimentos permeáveis (Burnett et al., 2003a), que é o caso da planície costeira do sul do Brasil. Quando o nível do lençol freático baixa, pode ocorrer intrusão de água subterrânea, o que pode ocorrer após a utilização excessiva da água de lagoas costeiras para a irrigação e/ou pela redução temporária no índice de precipitação. A importância relativa das descargas subterrâneas na zona costeira é dependente de diversas variáveis, incluindo o enriquecimento antrópico, a circulação das águas superficiais e as taxas de fluxos subterrâneos, que são determinadas basicamente

pela porosidade e permeabilidade do estrato sedimentar e gradiente hidráulico (Charette et al., 2002).

A dificuldade de obtenção de água tem transformado as águas subterrâneas em alternativas para diversas comunidades. Contudo, sua exploração excessiva pode diminuir a disponibilidade e qualidade. Em áreas rurais, o manejo inadequado do solo é a principal fonte de degradação dos aquíferos (Zhang et al., 1998). Vários elementos podem intoxicar populações humanas, como por exemplo, ferro, bário, zinco, alumínio, flúor e arsênio (Baird, 1998; Smedley et al., 2002; Srinivasan et al., 1999). A escassez de estudos relativo à caracterização dessas águas limita a avaliação dos riscos à saúde por consumo das águas subterrâneas no sul do Brasil. A problemática da contaminação do lençol freático é ainda maior na região costeira, porque sua má utilização pode provocar a intrusão de águas salinas, que passariam a ocupar as áreas de exploração (Melloul & Azmon, 1997). O transporte de elementos e substâncias através de águas subterrâneas pode alterar a composição de águas superficiais aparentemente sem influências antrópicas (Burnett et al., 2001b).

O impacto relativo de água subterrânea para um corpo de água particular é controlado pelas camadas subjacentes e pelas fontes de componentes derivados da água subterrânea (Swarzenski et al., 2007). Fatores que aumentam a descarga de água subterrânea doce incluem altas taxas de precipitação, relevo, e permeabilidade (Zektser e Loaiciga, 1993). Além disso, a convecção induzida por águas densas sobrejacentes a águas subterrâneas menos densas também tem sido relatada como potencialmente infiltrante de água (Smith, 2004). Não só processos naturais de curto prazo (por exemplo, variação das marés e ondas) e de longo prazo (por exemplo, alterações no gradiente hidráulico), mas também fatores antropogênicos (tais como bombeamento e irrigação) podem mudar a pressão hidrostática, principal fator no controle da descarga de água subterrânea. Embora

tenham sido feitos recentes progressos em relação às forças motrizes das descargas naturais de água subterrânea (Burnett et al., 2006; Chanton et al., 2003; e Kim Hwang, 2002; Michael et al., 2005, Santos et al., 2008), ainda há necessidade de investigar como mudanças antropogênicas no ciclo hidrológico influenciam na descarga de água subterrânea para lagoas costeiras.

Muitas investigações têm abordado os efeitos das fontes pontuais de poluição nos rios e lagoas do Brasil e de todo o mundo. No entanto, pouco se sabe sobre a contribuição das fontes difusas, tal como a descarga de águas subterrâneas, porque é extremamente difícil quantificar taxas de infiltração e separar as entradas de águas subterrâneas difusas de outros processos. Algumas investigações recentes abordam a contribuição das águas subterrâneas no litoral oceânico do Brasil (Burnett et al. 2008; Godoy et al. 2006; Oliveira et al. 2006; Windom et al. 2006), mas nenhuma investigação anterior quantificou as entradas de espécies dissolvidas através de águas subterrâneas em lagoas costeiras do Brasil.

Windom et al., (2006) destacam a água subterrânea como uma importante fonte de ferro para a região costeira, normalmente não incluída nos balanços de massa dos elementos dissolvidos. Devido ao fato do ferro e outros elementos traços estarem presentes nas águas subterrâneas em altas concentrações (Santos et al., 2008b e Niencheski et al., 2008), no momento em que a água subterrânea advecar nas zonas costeiras, possivelmente esta aumentará a produtividade nestes locais.

A existência de um gradiente topográfico no sentido Lagoa Mangueira-Oceano Atlântico, associado à existência de uma barreira arenosa, sugerem que a hidrogeoquímica desse ecossistema seja controlada por fluxos subterrâneos.

Este trabalho relata as primeiras observações hidroquímicas nas águas subterrâneas e águas superficiais da Lagoa Mangueira (Figura 3.1), um ambiente de água

doce que faz parte do maior sistema de lagoa costeira em todo o mundo, o sistema Patos-Mirim-Mangueira no Sul do Brasil. O trabalho experimental foi concebido para testar se a água subterrânea exerce controle sobre sua hidroquímica. A Lagoa Mangueira foi selecionada para este estudo, pois representa um exemplo extremo de controle de utilização da água (por exemplo, a irrigação do arroz), e, portanto, oferece uma oportunidade única para investigar as relações entre as alterações do uso do solo e as descargas de águas subterrâneas. A falta de afluentes e de conexão com o oceano simplifica a estimativa de fontes de espécies dissolvidas e podem permitir uma melhor compreensão da vizinhança, ou seja, de lagoas mais complexas.

A estimativa dos fluxos de advecção de água associada às concentrações de metais traço é fundamental para avaliar o potencial de contaminação, o potencial de enriquecimento e/ou de manutenção das águas da Lagoa Mangueira e da região costeira oceânica, via transporte subterrâneo.

3.6 ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS

Segundo Lesack (1995), a interação entre corpos lagunares e águas subterrâneas adjacentes tem recebido maior atenção em estudos hidrológicos nas duas últimas décadas. Porém, ainda se observa um reduzido número de trabalhos limnológicos avaliando a dinâmica do material dissolvido e de contaminantes na drenagem superficial e sub-superficial e a influência na qualidade dos ambientes aquáticos. Miranda (1997) considera que o interesse mais aprofundado tem aumentado na última década, mas ainda é inexpressivo. Crowe (1990) sugere que, por conveniência, muitos estudos assumem que a água subterrânea tem pouco significado no balanço hídrico ou então este componente é completamente ignorado. Há também dificuldade metodológica na quantificação dos fluxos entre os ambientes lacustres e a água subterrânea (Miranda, 1997) e o intercâmbio entre elementos e contaminantes que alterem a qualidade da água. Machado et al.(2007), Attisano et al.(2008), Maître et al.(2003), entre outros autores, consideram a existência de forte relação entre o aquífero e os corpos d'água continentais na dinâmica das distribuições de nutrientes e de elementos dissolvidos.

Compreender a interação entre a água subterrânea e a água de superfície é essencial para o gerenciamento de recursos hídricos e para a determinação da mobilidade de contaminantes (Oxtobee e Novakowski, 2002). A interação de águas superficiais e subterrâneas é um sistema real que inclui elementos naturais (aquíferos, rios, lagos); elementos introduzidos pelo homem (canais, poços e barragens) e práticas agrícolas (Caicedo, 2002).

Segundo a definição da Associação Brasileira de Normas Técnicas, água subterrânea é a água que ocupa a zona saturada do subsolo, ou num sentido mais amplo, toda a água situada abaixo da superfície do solo, preenchendo os poros das rochas

sedimentares, ou as fissuras das rochas compactadas e que, sendo submetida às forças de adesão e de gravidade, desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios e lagos. A água subterrânea cumpre uma fase do ciclo hidrológico, uma vez que constitui uma parcela da água precipitada (Borguetti et al., 2004).

A maioria dos compostos encontrados na zona de transição dos corpos hídricos está relacionada com as características hidrológicas, sendo elas a dinâmica do fluxo de água subterrânea, granulometria e biogeoquímica do solo e interações hidrológicas do aquífero com ecossistemas superficiais adjacentes (Gilbert, 1991). O processo de infiltração da água entre as camadas do solo arrasta elementos químicos e altera a sua composição. Espera-se que a água subterrânea aumente as concentrações de substâncias dissolvidas em seu trajeto. No entanto, muitos outros fatores interferem, tais como, clima, composição da água de recarga e meio físico, além das perturbações antrópicas.

Cabral et al. (2003) consideram que o solo é constituído de três fases: sólida, líquida e gasosa. Um determinado volume de solo contém uma parcela referente ao volume de sólidos, um volume de água, que constitui a fase líquida, e um volume de poros que é ocupado por gases. Portanto, representa uma matriz porosa composta por partículas sólidas e por espaços que são ocupados por água e gases.

Segundo Caicedo (2002), a distribuição vertical da umidade do solo pode ser dividida em zonas, de acordo com a proporção relativa do espaço poroso ocupado pela água, dividindo-se em: zona de saturação (os poros estão ocupados pela água) e zona de aeração (os poros contêm água e ar). A zona de saturação está limitada superiormente pela linha de saturação (superfície piezométrica) e inferiormente por uma barreira impermeável. As fontes, os poços e as correntes efluentes têm origem na zona de saturação. A zona de

aeração ou região não saturada está localizada entre a linha de saturação e a superfície do terreno.

Fatores antrópicos e naturais (geologia e topografia) podem promover interferências químicas e físicas (Miranda, 1997), provocando mudanças na qualidade e no sentido do fluxo do aquífero freático, alterando as características dos cursos d'água e de ambientes lacustres. O solo, de maneira geral, atua como um filtro, tendo a capacidade de depuração e imobilizando grande parte dos elementos químicos e impurezas nele depositadas. No entanto, alterações da qualidade do solo podem ocorrer, devido ao efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, à aplicação de agrotóxicos e fertilizantes e pela disposição de resíduos sólidos industriais e urbanos.

Os ecossistemas sobrevivem por trocar matéria e energia com suas vizinhanças, as quais também necessitam dessas trocas, pois são igualmente sistemas ecológicos. Essas trocas (entradas e saídas) se dão em forma de fluxos, que devem ser bem caracterizados para determinar o grau de importância e o seu mecanismo de atuação. Os vários tipos de ambientes aquáticos existentes estabelecem interações de fluxos entre si e com outros sistemas através de suas fronteiras (Miranda, 1997).

Segundo Carmo (2007), aquíferos podem ser classificados em confinados e não-confinados (livres). O aquífero confinado encontra-se a uma pressão maior que a pressão atmosférica e está limitado superior e inferiormente por formações impermeáveis. No aquífero freático (livre), a superfície piezométrica serve como fronteira superior.

Segundo Cabral, et al, 2003, aquíferos livres são aqueles que conseguem aflorar na superfície e o seu nível da água serve como limite superior da zona de saturação do solo, apresentando as maiores interações com os corpos d'água superficiais.

A interferência da água subterrânea no balanço hídrico varia entre insignificante até ser a principal fonte de entrada de nutrientes e elementos e manutenção do nível d'água em ambientes lênticos (Carmo, 2007).

Antes dos anos 70 acreditava-se que as águas subterrâneas tinham certo nível de proteção natural contra a contaminação. Acreditava-se que os solos e as camadas de areia e rochas do subsolo funcionavam como filtros, retendo os contaminantes antes que pudessem chegar às águas subterrâneas (EPA, 1990). Mais recentemente, constatou-se que estes podem chegar à zona saturada e contaminar as águas subterrâneas.

Durante o percurso no qual a água caminha entre os poros do subsolo e das rochas esta é depurada, através de uma série de processos físico-químicos (troca iônica, decaimento radioativo, remoção de sólidos em suspensão, neutralização de pH em meio poroso, entre outros), que modificam as suas características anteriores, tornando-a particularmente mais adequada ao consumo humano. A composição química da água subterrânea é o resultado combinado da composição da água que percola no solo e da evolução química influenciada diretamente pelas litologias atravessadas, sendo que o teor de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas vai aumentando à medida que prossegue no seu movimento (Borguetti et al., 2004; EPA, 1990).

As águas subterrâneas apresentam algumas propriedades que tornam o seu uso, geralmente, mais vantajoso em relação ao das águas dos rios: são filtradas e purificadas naturalmente através da percolação, determinando excelente qualidade e dispensando tratamentos prévios; não ocupam espaço em superfície; sofrem menor influência das variações climáticas; são passíveis de extração perto do local de uso; possuem temperatura constante; possibilitam a implantação de projetos de abastecimento à medida da necessidade (Borguetti et al, 2004, EPA, 1990).

A seleção de parâmetros analíticos para o monitoramento da qualidade de águas subterrâneas é necessária em função da complexidade hidrogeológica, da variada gama de elementos potencialmente presentes nas águas, do difícil acesso e representatividade das amostras e do custo relativamente alto das análises de laboratório. Várias espécies químicas, tais como: sódio, cloreto, magnésio, ferro, manganês, bário, cromo e etc., podem estar presentes naturalmente nas águas subterrâneas, como um resultado da interação geoquímica água-solo-rocha, em alguns tipos de ambiente hidrogeológico (CETESB, 2001). Além disso, uma avaliação da qualidade do solo e das águas subterrâneas requer associações com base na questão de saúde humana e de outros importantes aspectos do meio ambiente, considerando os efeitos sobre os processos biológicos e outras funções do solo.

Para Miranda (1997), os mananciais subterrâneos são alvos de constante preocupação em função da crescente exploração através de poços. O aumento da demanda de água associada ao desenvolvimento urbano e da agricultura tem gerado, em grande escala, resíduos que são despejados nos ambientes aquáticos. Estudos das interações entre águas superficiais e subterrâneas são essenciais para o gerenciamento dos recursos hídricos e para determinação da mobilidade de elementos.

3.7 CARACTERÍSTICAS REGIONAIS

No extremo sul do Brasil, encontra-se a bacia hidrográfica do sistema lagunar Mirim-Mangueira, cuja área é de 57.000 km², sendo 49% em território brasileiro e 51% em território uruguaio (Figura 3.1). A lagoa mais recente é a Lagoa Mangueira formada no Holoceno (Villwock & Tomazelli, 1995), é um sistema raso, não apresenta tributários, nem efeitos de marés, possui comprimento de 90 km e uma área de 900 km²

Unidade de Conservação Federal tombada pela UNESCO como reserva da biosfera, que faz parte do sistema hídrico Mirim-Mangueira.

Essas águas, exceto as do Banhado do Taim, são utilizadas para pesca, recreação e especialmente na orizicultura, que é a principal atividade econômica da região, a qual mantém lâminas de água sobre o cultivo. Dessa forma, o regime hidrológico desses três ambientes também está interligado, de modo que a retirada de água para a irrigação do arroz e as obras de construção de sistemas de irrigação afeta todo o sistema, aumentando a alimentação subterrânea, pela diminuição no volume de água disponível para a manutenção dos ecossistemas (Burger, 2000 in Attisano et al., 2008).

Essa região é influenciada por regime de ventos, onde os predominantes são os do quadrante NE-SW (DHN, 1974). Estes ventos sopram ao longo do eixo principal do corpo das lagoas da região e são identificados como o principal fator forçante, controlando a circulação e os níveis de água (Garcia, 1998). Sob efeito dos ventos NE, as águas das lagoas são direcionadas para o sul, aumentando o nível das Lagoas Mirim e Mangueira nesta direção e, conseqüentemente, a pressão hidrostática. Comportamento oposto ocorre quando sopram ventos do quadrante sul. Dessa forma, presume-se que a Lagoa Mangueira exerça um papel importante no fornecimento de água para o lençol freático e este, por diferença de pressão hidrostática, terminaria por advectar na região costeira. Acredita-se que esse transporte deva ser intensificado em períodos de altos índices pluviométricos, quando a pressão hidrostática exercida sob estas águas é ainda maior (Attisano et al., 2008).

A geologia da região é predominantemente composta por rochas graníticas pré-cambrianas e sedimentos cenozóicos areno-argilosos (Baisch, 1994; Leão et al., 1998). Uma análise do estudo evolutivo da planície costeira do Rio Grande do Sul identificou quatro gerações de barreiras arenosas (Villwock e Tomazelli, 2005). Neste contexto, as

barreiras arenosas possuem grande permeabilidade, o que proporciona tanto descarga de água continental subterrânea como intrusão da água do mar, promovendo, assim, reações, circulação e troca de elementos dissolvidos entre os aquíferos continental e costeiro. Essas barreiras, sem dúvida, compartimentam a geologia e o fluxo subterrâneo das águas. Entre a Lagoa Mirim e a Lagoa Mangueira encontra-se a barreira III e entre a Lagoa Mangueira e o Oceano Atlântico está a barreira IV (Figura 3.2), indicando a existência de diferentes tipos de solo e, até mesmo, a presença de diferentes aquíferos superficiais, os quais podem contribuir de forma diferenciada para a composição das águas superficiais e subterrâneas desse sistema. A barreira IV se comporta como um canal de acesso ao Oceano Atlântico e não apenas como uma barreira para águas superficiais. Portanto, além do transporte de água superficial do complexo lagunar Mirim-Mangueira, soma-se a este, o transporte subterrâneo, que, sem dúvida, acaba por abastecer um importante aquífero freático costeiro. A utilização de água subterrânea para consumo humano ocorre em toda planície costeira, sendo que, no Balneário do Hermenegildo, a salinização é uma reclamação dos moradores locais, embora ainda não tenha sido reportada na literatura.



FIGURA 3.2 – Localização das barreiras arenosas da região em estudo.

3.7.1 IMPACTOS DA ATIVIDADE ORIZÍCOLA

A planície costeira do sul do Brasil tem sua paisagem dominada por lavouras de arroz irrigado, sendo esta uma das principais atividades econômicas da região em estudo, a qual mantém lâminas de água sobre os cultivos durante grande parte do período de cultivo (Villanueva et al., 2000 in Attisano et al., 2008).

A utilização de defensivos agrícolas e a irrigação são as principais formas de impacto negativo dessa atividade. Na Bacia da Lagoa Mirim, a utilização de água em atividades agrícolas representa, respectivamente, 99,8% e 97,5% da demanda hídrica em território uruguaio e brasileiro (Friedrich, 2004). A vazão utilizado para a irrigação da lavoura de arroz ($\sim 420 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) é equivalente a 54% da vazão média superficial do sistema (Beltrame & Tucci, 1998; Santos et al., 2004). O nível freático é um dos fatores que afeta a demanda de água para irrigação da lavoura de arroz, sendo os requerimentos de água inferiores quando o aquífero é superficial (Tabbal et al., 2002).

O cultivo de arroz é tão importante para a região, que todo sistema hidrológico foi alterado na década de 70 para atender os requisitos dos orizicultores. Para evitar a entrada de águas salobras estuarinas em épocas de estiagem foi construída uma barragem que impede o influxo de água através do Canal São Gonçalo (Figura 3.1).

A extração de água para orizicultura tem alterado o regime hidrológico da região, incluindo as Lagoas Mirim e Mangueira e o Banhado do Taim. Esse ecossistema é ainda mais afetado quando associado aos picos de evapotranspiração, observados por Villanueva (1997) nos meses de fevereiro/março do ano de 1997. Nestas épocas de estiagem a retirada de água das lagoas é maior, visando suprir o déficit das taxas de precipitação. Esta etapa coincide com a fase do desenvolvimento das plantações e nesta fase, o nível de água, nas lavouras de arroz, pode ser gradativamente de 10 a 15 cm,

mantendo-o assim durante o desenvolvimento (ANA, 2001). Porém, usualmente estas espessuras de lâminas de água tem sido reduzidas.

Os processos de retirada de água para a irrigação necessitam da construção de canais de drenagem e de levantes para irrigação que permitem o escoamento das águas até as lavouras. Os canais de irrigação são abertos às margens da Lagoa e são aprofundados para uma melhor captação de água nos períodos de estiagem (Figura 3.2).

Os transportes subterrâneos podem contribuir de forma considerável para o aumento dos teores de nutrientes e elementos dissolvidos, principalmente em regiões onde a atividade agrícola é predominante (Shuwartz, 2003).

A Lagoa Mangueira abastece grande parte do plantio de arroz da região. Para a retirada de água desta lagoa, tem que se ter um cuidado maior com os volumes extraídos (Attisano et al., 2008), quando comparado à Lagoa Mirim, por ela ser a principal fonte de abastecimento do Banhado do Taim e este, sendo parte de uma estação ecológica, deve ser devidamente conservado, tendo em vista suas importantes funções ecológicas. Estas lagoas acabam garantindo a disponibilidade de água durante todo o período de irrigação, fazendo com que muitos produtores tenham a impressão errônea de que as fontes de recursos hídricos da região são inesgotáveis (Amaral & Righes, 2005), tornando assim ainda mais difícil a conscientização da população local.

No cultivo do arroz irrigado, usam-se muitos insumos particularmente agrotóxicos e fertilizantes (Bueno et al., 2006). A utilização de fertilizantes, apesar de aumentar a fertilidade dos solos, aumentando os índices de produtividade, também pode causar sérios impactos, principalmente considerando que a água utilizada na irrigação pode retornar aos mananciais, via águas superficiais e lençol freático, sem nenhum tipo de tratamento. A recomendação para o cultivo de arroz em solos gaúchos é de até 60 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de P₂O₅ e 10 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de nitrogênio em adubação de base, mas na realidade são

utilizadas quantias muito maiores (pelo menos $180 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de adubo NPK, Camargo et al., 2000). Logo, a inserção de contaminantes via insumos agrícolas, pode se dar em quantidades excessivas à lavoura e, conseqüentemente, aos corpos hídricos. Esses insumos aportam impurezas, como elementos terras raras e metais pesados (Camelo et al., 1997; Garcia et al., 1996). Geralmente, o Cd é o elemento de maior preocupação, mas outros elementos, como U, Th, Cu, Zn, Pb, Cr e As também têm sido associados ao uso de fertilizantes (Camargo et al., 2000). Nos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos, por exemplo, foi demonstrado que os efluentes das indústrias de fertilizantes são as principais fontes de Cd e As (Mirlean et al., 2003; Niencheski et al., 2002). Além disso, complexos metálicos (Cu, Zn e Mn, por exemplo) ainda são utilizados como princípios ativos de fungicidas, (Cheggour et al., 2001).

As implicações do aporte de elementos são ainda especulações e, não existem dados concretos que demonstrem um real impacto nos ambientes aquáticos adjacentes (Friedrich, 2004). Por enquanto, o sistema parece estar suportando bem os excessos de nutrientes e contaminantes lançados, uma vez que a Lagoa Mirim apresenta concentrações de nutrientes ainda dentro do estipulado para um ambiente em equilíbrio e na Lagoa Mangueira os peixes ainda estão se desenvolvendo muito bem, atingindo tamanhos acima do usual (Brusch, 2005, Attisano et al., 2008). No entanto, este sistema precisa de monitoramento, uma vez que essas concentrações não estão aumentando de forma natural e sim como resposta das atividades humanas praticadas na região.

A possibilidade de que o cultivo de arroz irrigado cause alterações no equilíbrio do sistema Mirim-Mangueira é evidente, o que pode inclusive inviabilizar o prosseguimento do processo produtivo. A contaminação e salinização desse patrimônio ecológico compartilhado entre Brasil e Uruguai é uma possibilidade concreta e estudos são necessário para a compreensão dos processos antrópicos e naturais e a proposição de

medidas mitigadoras. A disponibilidade hídrica do sistema Mirim-Mangueira ainda é grande, ou seja, a degradação pode ser prevenida. Nesse sentido, estudos que integrem processos da bacia de drenagem com processos aquáticos são fundamentais para essa previsão.

3.7.2 *INFORMAÇÕES REGIONAIS*

Apesar de sua importância ecológica, econômica e geopolítica o sistema fluvio-lagunar Mirim-Mangueira, no litoral Sul do Rio Grande do Sul, é ainda pouco conhecido cientificamente. Com exceção de inventários biológicos, poucos são os trabalhos de investigações ambientais. Sua hidrologia tem sido bastante investigada pelo Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IPH-UFRGS). As informações de caráter quantitativo, como estudos de níveis, precipitação, evaporação, descargas, balanço e disponibilidade hídrica e demanda potencial de água são abundantes (Beltrame & Tucci, 1998; Leão et al., 1998; Obregon et al., 1999), mas não vem sendo acompanhadas de investigações sobre a qualidade ambiental do sistema. Na área geológica os estudos são escassos, sendo razoavelmente conhecidos aspectos como a sedimentologia (Vieira, 1995) e a evolução holocênica da paleodesembocadura do sistema Mirim-Mangueira (Buchmann et al., 1997).

Resgatando trabalhos anteriores realizados na região, encontrou-se uma publicação datada de janeiro de 1952, a qual já indicava a importância de estudar a Lagoa Mangueira devido ao possível impacto gerado pela atividade orizícola sobre aquele ecossistema. Apontava-se, já naquela época, sobre a raridade de informações ambientais de base relativas àquela região. Um dos raros trabalhos atualmente realizados na região foi o de Crossetti et al., 2007, o qual avaliou a influência das mudanças hidrológicas sobre a dinâmica e a estrutura fitoplantônica, porém avaliando apenas águas superficiais.

Através do Programa Mar de Dentro do Governo do Estado do Rio Grande do Sul, foram realizadas as primeiras abordagens sobre a qualidade ambiental da Lagoa Mirim, que indicaram processos incipientes de contaminação por metais pesados e nutrientes devido aos fertilizantes empregados na orizicultura (Friedrich, 2004; Friedrich et al., 2004; Santos, 2003; Milani, 2005). Contudo, estes estudos não abordaram as interações entre os diferentes sistemas aquáticos e terrestres e o respectivo papel da água subterrânea.

Nos últimos dois anos, o grupo do Laboratório de Hidroquímica da FURG vem desenvolvendo diversos projetos tendo como tema central a Lagoa Mangueira. Estes projetos têm gerado diversos trabalhos de pesquisa, os quais tem sido publicado em diversos meios de divulgação. Um dos trabalhos publicado por Attisano et al. em 2008 apresenta a Lagoa Mangueira como um corpo hídrico distinto das demais lagoas costeiras da região, pelos seus elevados valores de pH e altos teores de nutrientes, apontando a necessidade da identificação da fonte desses fatores. Esse trabalho já aponta evidências da influência da descarga de água subterrânea da região da Lagoa Mangueira para o aumento da produtividade da zona costeira do Albardão.

Já, Andrade et al, 2008 demonstraram haver interação entre as águas superficiais da Lagoa Mangueira e o lençol freático superior, indicando a possibilidade de incremento dos teores de elementos dissolvidos na coluna d'água via água subterrânea. Estimativa dos fluxos de advecção de água subterrânea para a Lagoa Mangueira foi feita por Andrade et al, 2008; Milani et al., 2008 e Santos et al., 2008. Esses autores apontam esses fluxos como significativos e essenciais para avaliação do balanço hídrico da região. Santos et al., 2008 avalia a carga de elementos maiores existentes na região, indicando a relação entre estes elementos com a riqueza do ambiente.

Diversos outros trabalhos também resultaram destes projetos, os quais somados aos anteriormente citados fazem com que este rico sistema ambiental, que é o sistema Lagunar Mirim-Mangueira-Oceano Atlântico, comece a ser melhor compreendido.

3.8 ESTIMATIVA DE FLUXOS DE ADVECÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Existem diferentes métodos para quantificar descargas de água subterrânea, cada um com suas vantagens inerentes, dentre eles destacam-se os traçadores naturais geoquímicos, a utilização de piezômetros e os seepage meters. Uma das formas de abordagem mais atual é a que utiliza os radioisótopos naturais como o ^{222}Rn (Burnett et al, 2003), que apresenta grandes vantagens por disponibilizar resultados de medidas diretas *in situ* com alta confiabilidade, porém, seu uso é restrito a poucos grupos de pesquisa, por ter alto custo e necessitar de pessoal qualificado e/ou capacitado para este fim. Um modelo alternativo para estimativa de fluxos, porém pouco utilizado ainda, é o baseado na Lei de Darcy (Fetter, 2001) o qual também pode ser aplicado a fim de expressar as descargas subterrâneas. A principal vantagem deste método é o baixo custo, uma vez que dados simples de condutividade hidráulica e do nível do lençol freático em relação ao nível dos corpos hídricos superficiais em estudo podem ser aplicados para obtenção das estimativas de fluxos.

A seguir é apresentada uma breve descrição dos diferentes termos utilizados para a estimativa dos fluxos de advecção de água subterrânea pelos dois métodos utilizados neste estudo, sendo eles ^{222}Rn e Lei de Darcy. O detalhamento dos métodos encontra-se nos artigos publicados: Santos, et al., 2008 e Milani et al., 2008.

- PELA ATIVIDADE DO RADÔNIO (^{222}Rn)

A avaliação de descarga de água subterrânea para a Lagoa Mangueira utilizando ^{222}Rn incluiu: (1) medidas do inventário de ^{222}Rn na coluna d'água; (2) identificação das fontes de radônio do sistema; (3) determinação do fluxo total que aporta ^{222}Rn para o balanço, assim como as perdas por trocas atmosféricas e misturas; e (4) cálculo do transporte advectivo requerido para estimar o fluxo de advecção total.

Assumindo-se que os fluxos advectivos de ^{222}Rn ocorrem principalmente por advecção de água subterrânea, então os fluxos de água podem ser estimados dividindo os fluxos de ^{222}Rn por sua concentração na água subterrânea.

Para um estado estacionário, o balanço de massa de ^{222}Rn pode ser expresso pela Equação 3.1:

$$J_{\text{ben}} + (\lambda_{222}l_{226}) - (\lambda_{222}l_{222}) - J_{\text{atm}} - J_{\text{hor}} = 0 \quad (3.1)$$

Onde:

J_{ben} : fluxo bentônico de ^{222}Rn (combinação de advecção e difusão molecular);

λ_{222} : constante de decaimento para o ^{222}Rn ;

l : inventário de ^{226}Ra ou ^{222}Rn ;

J_{atm} : perda de Rn para a atmosfera;

J_{hor} : perdas horizontais (mistura de águas mais distantes da margem, as quais contêm baixas concentrações de ^{222}Rn).

Os termos $\lambda_{222}l_{226}$ e $\lambda_{222}l_{222}$ representam a fração do radônio oriundo do decaimento do ^{226}Ra na coluna d'água e o decaimento de ^{222}Rn , respectivamente.

Devido ao bombeamento de água da Lagoa Mangueira, fundamental à atividade orizícola local, no período de verão o sinal de ^{222}Rn nos canais de drenagem pode

ser mascarado e por isso foi utilizada uma forma alternativa para a Equação (3.1). Foi adotada uma aproximação do estado não estacionário para deduzir as razões de descargas subterrâneas, similar ao considerado para ambientes com regime de marés (Burnett e Corbet, 2003). Os fluxos dos canais de irrigação no verão podem ser estimados a partir da Equação 3.2.

$$dI_{222}/dt = (\lambda_{222}I_{226}) + J_{ben} - (\lambda_{222}I_{222}) - J_{atm} - J_{hor} \quad (3.2)$$

A evasão de radônio através da interface água-ar pode ser um importante sumidouro deste elemento. Seu fluxo para a atmosfera depende da difusão molecular gerada pelos gradientes de concentração e/ou transferência turbulenta. O fluxo (J_{atm}) foi estimado conforme a Equação 3.3.

$$J_{atm} = k(C_w - \alpha C_{ar}) \quad (3.3)$$

Onde:

C_w e C_{ar} são as concentrações de Rn na água e no ar ($dpm\ m^{-3}$), respectivamente;

α é o coeficiente de solubilidade de Ostwald (adimensional);

k é o coeficiente de transferência de Rn ($m\ min^{-1}$).

Aplicando a teoria de estado estacionário para uma equação de advecção-difusão é possível calcular a perda horizontal, conforme a Equação 3.4.

$$K_H \delta^2 C / \delta x^2 - \omega \delta C / \delta x - \lambda C + P = 0 \quad (3.4)$$

Onde:

C é a atividade do traçador (neste caso ^{222}Rn ; dpm m^{-3});

K_h é o coeficiente de difusão por turbilhonamento ($\text{m}^2 \text{d}^{-1}$);

ω é a advecção horizontal (m d^{-1});

λ é a constante de decaimento do ^{222}Rn ;

P é o termo que expressa a produção do ^{222}Rn pelo decaimento de ^{226}Ra , que pode ser negligenciado devido à concentração de ^{226}Ra ser muito baixa na Lagoa Mangureira.

Fluxos difusivos de ^{222}Rn através do sedimento podem ser estimados mediante uma aproximação com as diferentes profundidades, conforme apresentado pela Equação 3.5:

$$J_{\text{dif}} = (\lambda D_s)^{1/2} (C_{\text{eq}} - C_w) \quad (3.5)$$

Onde:

λ é a constante de decaimento do ^{222}Rn ;

D_s é o coeficiente de difusão no sedimento ($\text{m}^2 \text{d}^{-1}$);

C_{eq} é a concentração de equilíbrio de ^{222}Rn nos sedimentos (dpm m^{-3});

C_w é a concentração de ^{222}Rn na água (dpm m^{-3}).

- ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DA LEI DE DARCY

Em 1856, Darcy enunciou a Lei do Regime de Escoamento, como sendo a velocidade de percolação da água dentro de um regime de escoamento laminar, diretamente proporcional ao gradiente hidráulico. Baseado nesta Lei e considerando que na região em estudo exista um aquífero confinado, a Equação 3.6 apresentada em Fetter, 2001, foi utilizada para estimar os fluxos de advecção de água subterrânea. Tal equação envolve a estimativa da condutividade hidráulica, K_h ($m\ d^{-1}$); da declividade do gradiente hidráulico, dh/dl e da área total de advecção, A (m^2):

$$Q = K_h A (dh / dl) \quad (3.6)$$

A condutividade hidráulica usualmente é determinada por “slug” testes, o qual consiste basicamente em alterar o nível da água no interior de um poço em um intervalo de tempo curto e monitorar o nível da água até seu retorno ao nível original, com auxílio de sensores de pressão.

Os resultados da variação de nível de água ao longo do tempo devem ser modelados de acordo com o método de Hvorslev, detalhado em Fetter, 2001.

A condutividade hidráulica é calculada pela Equação 3.7:

$$K_h = r^2 \ln (L_e \cdot R^{-1}) / 2 L_e t_{37} \quad (3.7)$$

Onde:

r é o raio do poço (cm);

R é o raio da ponteira (cm);

L_e é o comprimento da ponteira (cm);

t_{37} é o tempo requerido para o nível da água atingir 37% do seu valor inicial após inserção do “slug”.

A razão dh / dl é calculada pela Equação 3.8:

$$dh / dl = (h_1 - h_2) / L \quad (3.8)$$

Onde:

h_1 é o nível do lençol freático;

h_2 é o nível médio da Lagoa, ambos em relação ao nível do mar;

L é a distância do poço até a margem da Lagoa.

3.9 MATERIAIS E MÉTODOS

3.9.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Para caracterização das águas subterrâneas da região da Lagoa Mangueira, foram montadas duas estratégias de amostragem. A primeira estratégia baseou-se em amostragens de água subterrânea em poços artesanais situados ao longo da margem Oeste da Lagoa Mangueira (Barreira III), os quais são utilizados para consumo humano e/ou abastecimento agrícola. A segunda estratégia baseou-se na amostragem de água subterrânea da porção Norte, central e Sul das margens Oeste e Leste da Lagoa Mangueira (Barreiras III e IV), mediante a construção de poços piezométricos multiníveis com amostragem a cada metro de profundidade.

A metodologia adotada em cada uma das estratégias é detalhada a seguir.

3.9.1.1 Estratégia para poços artesanais

Em expedição para reconhecimento da região em estudo em julho de 2006, foram identificados 14 poços artesanais (também citados como poços permanentes neste trabalho) situados às margens da Lagoa Mangueira, que foram construídos por fazendeiros locais e eram passíveis de serem amostrados. Desses poços, apenas um deles estava situado na Barreira IV e todos demais na Barreira III. A avaliação desses poços visou à investigação da distribuição espaço-temporal das características das águas subterrâneas, sob diferentes influências (urbanização, orizicultura, Lagoas Mirim e Mangueira e oceano). A distribuição espacial dos poços pode ser visualizada na Figura 3.3.

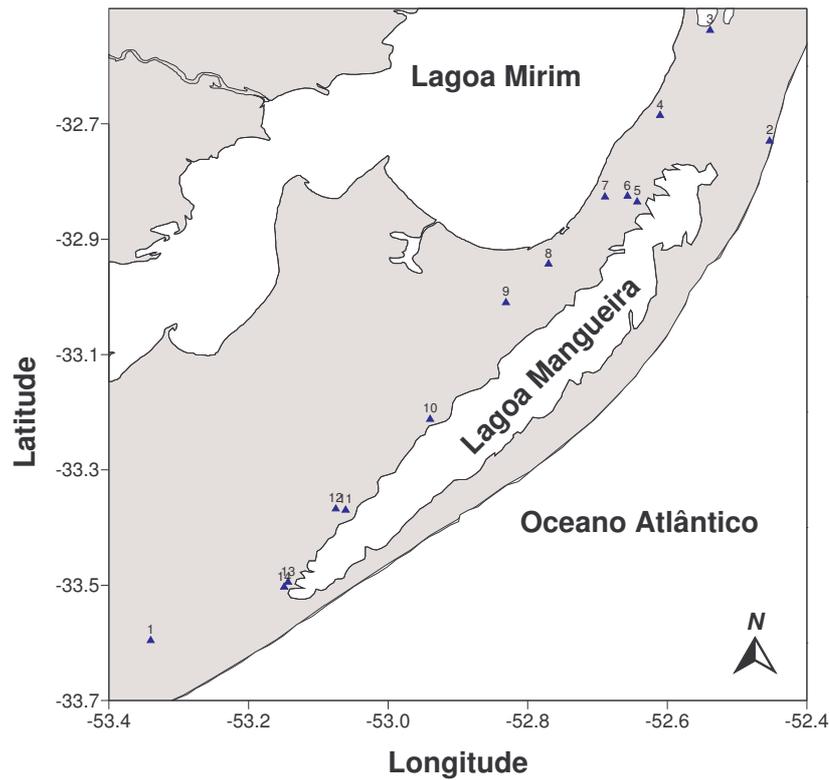


FIGURA 3.3 – Localização dos poços artesanais

Foram realizadas amostragens de água subterrânea nos poços artesanais no inverno de 2006 (10 de agosto a 01 de setembro), no verão de 2006 (12 a 19 de dezembro) e no verão de 2007 (04 a 25 de janeiro).

Para amostragem dos poços artesanais, primeiramente é inserido um sensor de registro de temperatura contínuo no tempo (Temperature Logger). Depois de determinado período, retira-se o sensor e efetua-se a leitura de um arquivo digital em que as temperaturas foram registradas ao longo do tempo, através de um leitor ótico acoplado a um laptop. Após a retirada do sensor de temperatura, é feita uma avaliação sobre a estratificação da água no poço, que estava em repouso. Obtém-se um detalhamento vertical contínuo da temperatura e condutividade/salinidade. Após esta avaliação, o poço é completamente esgotado, durante tempo suficiente para substituir seu volume por pelo

menos 3 vezes. Esta etapa de purga objetiva que o mesmo seja recarregado por água subterrânea nova, para então dar início à amostragem de água.

A coleta de amostra de água dos poços é realizada com auxílio de uma bomba peristáltica e com mangueiras Masterflex[®] (material totalmente inerte). Após a drenagem da linha, inicia-se a amostragem para determinação *in loccu* de diversos parâmetros analíticos, tais como pH, Eh, oxigênio dissolvido, temperatura e salinidade, com uma sonda multiparamétrica portátil da YSI. Uma alíquota de 50 mL da amostra foi coletada para posterior determinação em laboratório da alcalinidade, pela técnica de titulação potenciométrica usando um Titrino 702SM da Methrom, seguindo metodologia descrita em Chen et al.,1996 e adaptada pelo Laboratório de Hidroquímica da FURG.

Alíquotas de 250 mL de água subterrânea foram filtradas durante a amostragem em sistema fechado, em um *filter holder* Millipore[®], através de filtro de acetato de celulose 0,45 µm. As frações filtradas foram acidificadas com 250µL de ácido nítrico Suprapur[®]. Estas alíquotas foram conservadas sob refrigeração até o momento da análise dos teores dos metais dissolvidos (Pb, Fe, Cr, Cd, Cu e Zn) por técnica de espectroscopia de absorção atômica por forno de grafite, seguindo metodologia adaptada pelo Laboratório de Hidroquímica.

A Figura 3.4 ilustra uma coleta de amostra de água em um dos poços artesanais localizado na Reserva Ecológica do Taim, entre o Farol do Sarita e o Albardão.



FIGURA 3.4 – Coleta de amostra de água em um poço artesanal.

Amostras para determinação da abundância isotópica natural em ^{222}Rn estocadas e conservadas e posteriormente enviadas ao Laboratório da Florida State University, em Talahassee, Florida, Estados Unidos para posterior análise.

3.9.1.2 Estratégia para poços piezométricos

Dois grandes cruzeiros foram realizados às margens da Lagoa Mangueira visando à coleta de amostras de águas subterrâneas em poços piezométricos. O primeiro caracterizou o inverno de 2006 e foi realizado de 10 de agosto a 01 de setembro; o segundo caracterizando o verão de 2007 foi realizado de 04 a 25 de janeiro de 2007. Poços piezométricos multi-níveis foram instalados às margens da Lagoa, para a investigação da descarga de água subterrânea para o sistema. Eles foram construídos com auxílio de varas acopláveis de 1m de comprimento, em aço inox. No interior das varas de inox foram introduzidas mangueiras Masterflex e as amostras foram coletadas com auxílio de bomba peristáltica (Figura 3.5).



FIGURA 3.5 – Coleta e filtração de amostra em poço piezométrico.

O tratamento preliminar das amostras coletadas nos poços piezométricos é feito imediatamente em laboratório móvel (Figura 3.6) garantindo a sua qualidade e a informação precisa sob as condições do ambiente, evitando qualquer alteração da amostra.



FIGURA 3.6 – Tratamento preliminar das amostras

Após o poço piezométrico ter sido implantado, inicia-se a etapa de coleta de amostra de água, com uso de bomba peristáltica, seguida de filtração da amostra, para posterior estocagem e transporte ao laboratório.

A Figura 3.7 mostra o detalhe do sistema de sucção e filtração da amostra para determinação da abundância isotópica.



FIGURA 3.7 – Sistema de sucção e filtração de amostra

O bombeamento da água ocorre em fluxo contínuo através de uso de bomba peristáltica, a qual alimenta uma célula em circuito fechado que possui sensores para a determinação de oxigênio dissolvido, pH, Eh, condutividade/salinidade e temperatura. Para a retirada do piezômetro, faz-se necessário o uso de um macaco manual, tendo em vista que a profundidade atingida pode chegar até 12 metros abaixo da superfície. Este procedimento pode ser visualizado na Figura 3.8.



FIGURA 3.8 – Retirada do piezômetro

Foram instalados vinte e seis poços piezométricos multiníveis para a investigação das transferências entre os diferentes sistemas no inverno e no verão, sendo suas localizações mostradas na Figura 3.9. A profundidade dos poços variou entre 1 e 12 metros, sendo coletadas sub-amostras em intervalos de aproximadamente 1 metro dentro de um mesmo poço, tanto no inverno quanto no verão.

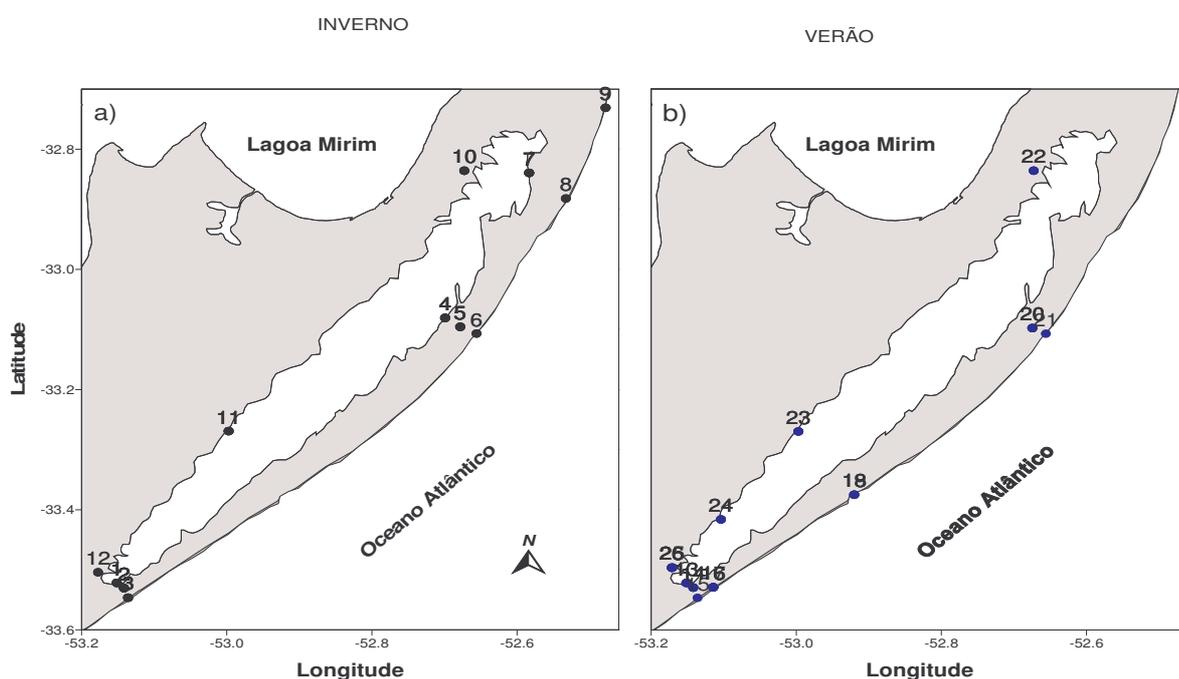


FIGURA 3.9 – Localização dos poços piezométricos no inverno (a) e no verão (b)

Foi retirada uma alíquota de 200 mL da água do poço em cada uma das profundidades, na qual foram realizadas medições *in loccu* dos seguintes parâmetros: pH, Eh, salinidade, condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido. Reservou-se alíquota de 50 mL da água para posterior determinação da alcalinidade em laboratório.

Alíquotas de 250 mL de água subterrânea foram filtradas em sistema fechado, em um *filter holder* Millipore[®], através de filtro de acetato de celulose 0,45 µm, seguidas por acidificação com 250 µL de ácido nítrico Suprapur[®]. Estas alíquotas foram

conservadas sob refrigeração até o momento da análise dos teores dos metais traços (Pb, Fe, Cr, Cd, Cu e Zn) por técnica de espectroscopia de absorção atômica por forno de grafite, seguindo metodologia adaptada pelo Laboratório de Hidroquímica.

3.9.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA LAGOA MANGUEIRA

Águas superficiais da Lagoa Mangueira foram amostradas com auxílio de uma garrafa de Van Dorn em 29 estações (Figura 3.10), em agosto de 2006 e janeiro de 2007 (concomitantemente com as amostragens de água subterrânea citadas anteriormente). A amostragem de inverno correspondeu ao período de acúmulo de água, que posteriormente foi utilizada na irrigação das lavouras de arroz. Os dados obtidos nessa etapa constituem dados de base e de referência, servindo de “background” para a época em que as águas das Lagoas Mirim e Mangueira foram transportadas para as lavouras, receberam agroquímicos e, posteriormente, foram parcialmente drenadas para os mananciais hídricos de origem. Esse período coincidiu com altas taxas pluviométricas (140 mm de chuva entre os dias 9 e 12 de agosto) na região, que vinha sendo castigada por uma longa estiagem. A amostragem correspondente a janeiro de 2007 aconteceu antes do bombeamento das águas de superfície para a lavoura. É possível visualizar na Figura 3.10 a malha amostral para as águas superficiais.

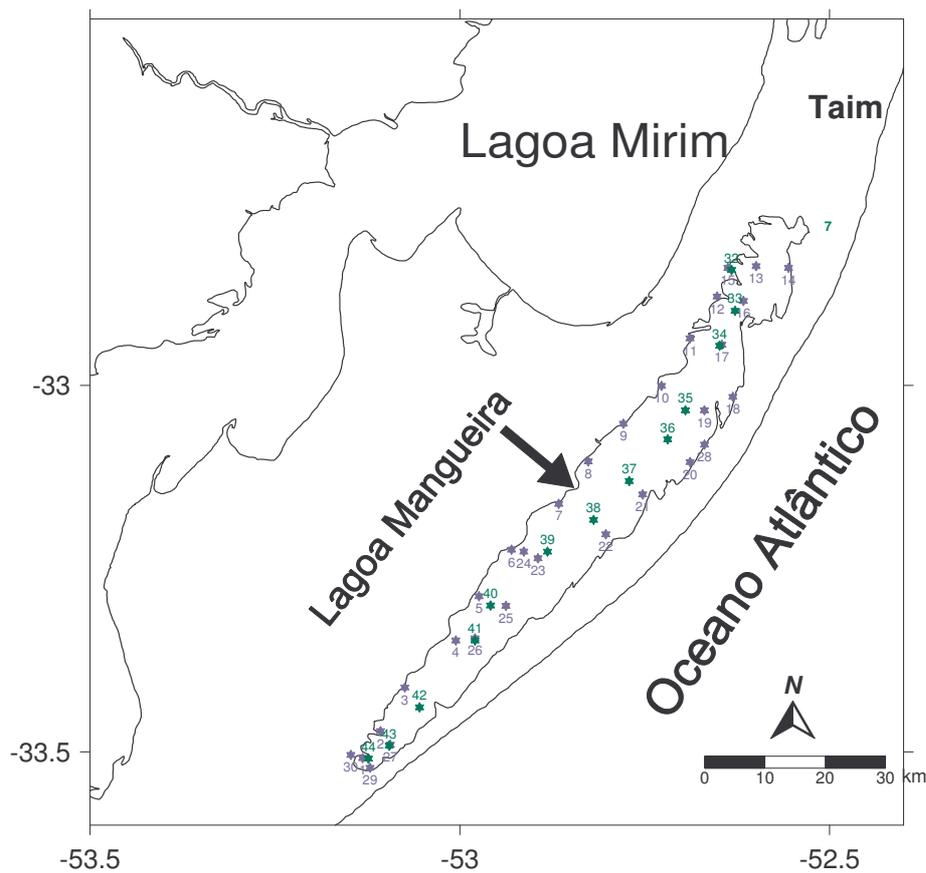


FIGURA 3.10 – Localização das estações amostrais na Lagoa Mangureira no inverno (pontos azuis) e verão (pontos verdes).

Foram medidos *in loccu* os seguintes parâmetros: pH, Eh, salinidade, condutividade, e oxigênio dissolvido. Foi reservada alíquota de 50 mL da água para posterior determinação, em laboratório, da alcalinidade. Alíquotas de 250 mL de água foram filtradas em sistema fechado, em um *filter holder* Millipore® através de filtro de acetato de celulose 0,45 μm , seguidas da acidificação com 250 μL de ácido nítrico Suprapur®. Estas alíquotas foram conservadas sob refrigeração até o momento da análise dos teores dos metais traços (Pb, Fe, Cr, Cd, Cu e Zn).

3.9.3 DISTRIBUIÇÃO DE ÍONS NA REGIÃO DA LAGOA MANGUEIRA

No momento da expedição de amostragem de água subterrâneas e superficiais da região da Lagoa Mangueira realizada em agosto de 2006, foram coletadas sub-amostras para determinação da fração de íons maiores presentes nestas águas. Um total de 11 amostras de água subterrânea foi coletado a partir de poços variando de 3 a 11 m de profundidade. A amostragem também incluiu as 27 amostras da água da Lagoa Mangueira ao longo de um transecto norte-sul (apresentado no item 3.9.2) e 7 amostras ao longo de um transecto a partir de uma casa de bombas de um canal de irrigação de arroz (Canal Vitor Barbosa) até 1000 m além da costa (Figura 3.11).

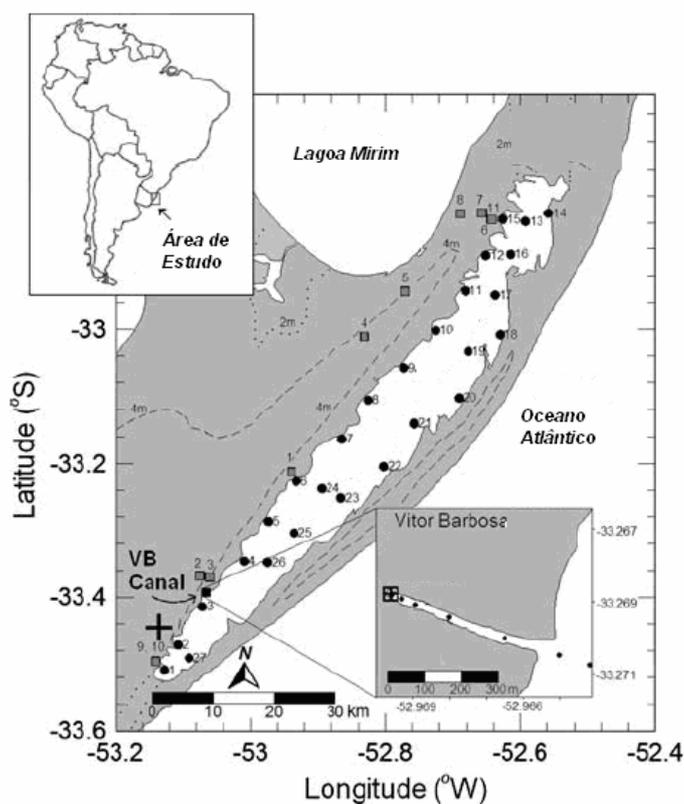


FIGURA – 3.11 - Localização das amostragens em água subterrânea

(quadrados) e amostras de águas superficiais (círculos) e amostragens em poços no Canal Vitor Barbosa (VB) para determinação dos íons maiores.

Não surpreendentemente, nenhuma alteração de temperatura e condutividade foi observada entre as águas de superfície e de fundo da lagoa rasa. Portanto, todas as amostras foram coletadas a partir da superfície. As amostras foram filtradas através de membrana (0,45 µm Millipore) imediatamente após coleta e mantidos sob refrigeração até o momento da análise. Condutividade, pH e temperatura foram determinados *in loccu* com auxílio de sonda multiparamétrica portátil YSI. Análises catiônica e aniônica dos íons maiores foram realizadas por cromatografia iônica (Metrohm). Os ânions foram separados utilizando uma coluna Metrosep A Supp5-100 4.0 x 100 mm e uma fase móvel de NaHCO₃-Na₂CO₃ a uma vazão de 0,6 mL min⁻¹. Os cátions foram coletados usando soluções de ácido tartárico 4 mmol L⁻¹ e ácido dipicolínico 0,75 mmol L⁻¹ em uma coluna Metrosep C2-100 com vazão de 1 mL min⁻¹ (Mirlean et al., 2005). A diluição das amostras foi realizada, sempre que necessário, com água ultra-pura. Para determinar a alcalinidade total, as amostras foram tituladas (Titrino 702SM-Metrohm) a pH 4 com ácido clorídrico (Chen et al., 1996). Toda a rotina analítica de determinação dos íons maiores foi realizada no Laboratório de Geologia da FURG, excetuando o parâmetro alcalinidade que foi determinado no Laboratório de Hidroquímica da FURG.

3.9.4 INTERAÇÃO ENTRE AQÜÍFERO SUPERFICIAL E ÁGUAS SUPERFICIAIS DA LAGOA MANGUEIRA

Para avaliar a interação entre o aquífero superficial e as águas da Lagoa Mangueira, foram verificados os níveis das águas superficiais e das águas subterrâneas da margem Oeste no período de janeiro a julho de 2008. Para avaliação do nível da água subterrânea foi monitorada a pressão hidrostática interna, com um sensor HOB0[®] em um poço artesanal (poço 13) situado a 250 metros da Lagoa Mangueira, possuindo 9 metros e profundidade (Figura 3.3), correspondente às águas do lençol freático superficial. Os dados

de pressão foram coletados e armazenados a cada 30 minutos pelo software HOBO Data Loggers. Os dados de nível da Lagoa Mangueira foram obtidos através de medições diárias em régua.

Dados de precipitação para a região em estudo foram fornecidos pela Agência da Lagoa Mirim e dados de vento pelo Banco de Dados Meteorológicos da estação principal da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). A metodologia adotada para comparação dos dados de pressão interna dos poços subterrâneos com os dados de nível da Lagoa Mangueira corresponde à utilização da variação destes dados, de forma a deixá-los adimensionais e variando numa faixa entre 0 e 1.

3.9.5 ESTIMATIVA DOS FLUXOS ADVECTIVOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA PARA A LAGOA MANGUEIRA

Fluxos de advecção de água subterrânea para a Lagoa Mangueira foram avaliados por dois métodos distintos, sendo eles detalhados a seguir.

- Pela atividade do ^{222}Rn

Para a estimativa dos fluxos de advecção de água subterrânea para a Lagoa Mangueira mediante radioisótopos naturais, a atividade de radônio (^{222}Rn) foi monitorada ao longo de toda extensão da Lagoa Mangueira no inverno de 2006 e verão de 2007. Foram realizadas medições de ^{222}Rn presente no ar, na água do lençol freático e nas águas superficiais da Lagoa Mangueira para aplicação no balanço de massa e obtenção das taxas de advecção de água. Todas as análises de radioisótopos foram realizadas no Laboratório da Florida State University, em Tallahassee, Florida, Estados Unidos.

Foi investigada a espécie natural ^{222}Rn como possível marcador de água subterrânea. Para a medição ^{222}Rn , aproveitou-se a capacidade de observação em tempo real do controlador de radônio Rad-7 (DurrIDGE Company – Figura 3.12).

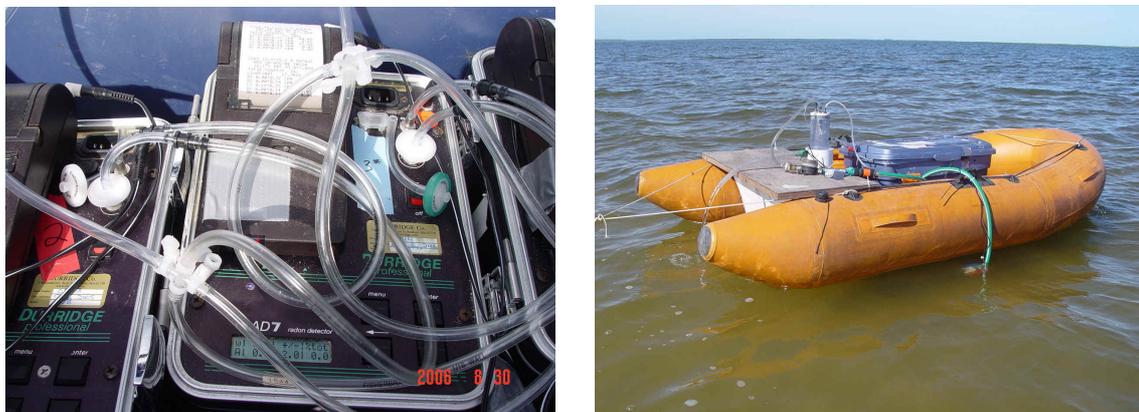


FIGURA 3.12 – Sistema RAD-7 acoplado à embarcação

O Rad-7 é um controlador de radônio no ar modificado para medição na água, sendo portátil e de medição contínua. Basicamente, a atividade de ^{222}Rn é determinada contando-se as emissões alfa derivadas da “série de decaimento”, carregadas positivamente (^{218}Po e/ou ^{214}Po), que são detectadas por um detector de silício em diferentes canais de energia. A abordagem de um sistema deste tipo é basicamente o equilíbrio de um fluxo de escoamento de água com uma corrente de ar que é distribuída através de um trocador ar-água e do Rad-7. A separação do radônio entre as fases líquida e gasosa é controlada pela temperatura, sendo os coeficientes de solubilidade determinados pelas medições contínuas da temperatura (Burnett et al., 2001).

Para as amostragens da Lagoa, foram utilizados três Rad-7s ligados em paralelo, o que triplicou o sistema de resposta, permitindo uma melhor resolução temporal e espacial. Esse sistema também incorpora navegação GPS integrada, sondagem de profundidade e medições de temperatura e de condutividade (Dulaiova et al., 2005). As amostras para a medição de ^{222}Rn nas águas subterrâneas foram coletadas em garrafas de

plástico especial HDPE projetadas para evitar a perda de gás (Stringer e Burnett, 2004) e medidas em campo utilizando o Rad-7. O frasco da amostra contendo cerca de 6 L de água subterrânea é ligado ao Rad-7 através de um circuito fechado de ar. A bomba interna do Rad-7 re-circula o ar, eliminando radônio na água para alcançar um rápido equilíbrio de radônio (≈ 50 min) entre água e ar. Uma particularidade desse sistema é que a eficiência não é uma função linear de volume, mas depende da taxa de volume ar-água (Lee e Kim, 2006).

Para a estimativa da concentração de ^{222}Rn em equilíbrio com os sedimentos (Corbett et al., 1998), cerca de 50 g de sedimento molhado permaneceram em contato com 150 mL de água (pH ajustado para 8,1 com bicarbonato de sódio para simular a água da Lagoa Mangueira) em frascos erlenmeyer tampados, até atingir o equilíbrio. Os frascos foram agitados a cada dois ou três dias. Depois de 30 dias (tempo suficiente para o equilíbrio entre ^{226}Ra e ^{222}Rn), a água contida nos frascos foi analisada através de técnicas de emissão de radônio (Stringer e Burnett, 2004). A atividade do ^{226}Ra no sedimento foi medida através de espectrometria gama para estimar os fluxos difusivos de ^{222}Rn (Burnett et al., 2003b). Para tanto, uma porção de sedimento foi seca, moída, e selada em frascos de plástico até o equilíbrio por 30 dias. Os frascos foram inseridos em um sistema gama espectrométrico por ≈ 3 dias para quantificar o ^{226}Ra através dos picos da derivada do radônio em 295, 352 e 609 keV.

Em locais onde as taxas de advecção de água subterrânea medidas foram consideradas elevadas, quando comparadas entre si, como no caso de três canais de drenagem situados na margem Oeste da Lagoa Mangueira foram realizadas séries temporais (ST) com duração de 24 horas, visando refinar a determinação dos fluxos advectivos.

A Figura 3.13 apresenta um dos canais de drenagem nos quais as taxas advectivas foram bastante elevadas quando comparadas às áreas planas, ou seja, sem escavações.



FIGURA 3.13 – Canal de drenagem situado na margem Oeste da Lagoa Mangueira

Nos locais onde existem os canais de drenagem para as lavouras de arroz da região, os fluxos advectivos ocorrem mais intensamente, devido à retirada da camada superior do sedimento, a qual expõe as camadas arenosas, favorecendo a advecção subterrânea.

Pela Lei de Darcy

A fim de estimar os aportes subterrâneos para a Lagoa Mangueira pela aplicação da Lei de Darcy, foram estudadas as águas superficiais e as águas subterrâneas da margem Oeste da Lagoa Mangueira, no período de janeiro a julho de 2008.

Dados topográficos também foram utilizados, assumindo-se uma altura de 3,0 m do lençol freático em relação ao nível da Lagoa como recomendado por Andrade et

al., 2008. Todos os ensaios basearam-se nas pressuposições da Lei de Darcy, sendo considerado que na região em estudo exista um aquífero confinado.

A condutividade hidráulica (K_h) foi determinada por “slug” teste, realizado no mesmo poço permanente (PP1) no qual foi avaliada a interação entre o aquífero superior e a Lagoa Mangueira, citado no item 3.9.4. O teste consistiu basicamente na alteração do nível da água em um intervalo de tempo curto e no monitoramento do nível da água até seu retorno ao nível original. Para alteração do nível do poço, foi inserido um cano de PVC de 3,2 cm de diâmetro, 1m de comprimento, totalmente preenchido com areia ($\rho=2,5\text{g cm}^{-3}$) e água. O nível da água foi determinado com um medidor de pressão e temperatura (Hobo[®]) programado para realizar medidas a intervalos de 1 segundo.

A declividade do gradiente hidráulico (dh/dl) foi obtida mediante a medição do nível do lençol freático, do nível médio da Lagoa, ambos em relação ao nível do mar e através da distância do poço permanente até a margem da Lagoa. Os resultados da variação de nível de água ao longo do tempo foram modelados de acordo com o método de Hvorslev, detalhado em Fetter, 2001.

3.9.6 ESTIMATIVA DOS FLUXOS ADVECTIVOS DE ÁGUA NA RESTINGA QUE SEPARA A LAGOA MANGUEIRA DO OCEANO ATLÂNTICO

Fluxos de advecção de água subterrânea na barreira arenosa (restinga) que separa a Lagoa Mangueira do Oceano Atlântico foram avaliados mediante medições de ²²²Rn realizada em janeiro de 2007, de forma similar à descrita no item 3.9.5 Para o balanço de radônio, também foram avaliadas as águas da zona de surfe.

Devido ao fato do radônio ser um gás monoatômico com uma mobilidade extremamente elevada, a atuação das ondas no ambiente praiial pode promover perdas significativas deste gás para a atmosfera, introduzindo erros no balanço. Para minimizar

este erro, assume-se no balanço de massa que a ação das ondas seja constante de acordo com o recomendado por Burnnett (2006), para ambientes similares.

3.9.7 ESTIMATIVA DOS FLUXOS ADVECTIVOS DE METAIS ASSOCIADO À ÁGUA SUBTERRÂNEA QUE ADVECTA NA LAGOA MANGUEIRA

Para estimar os fluxos de metais associados à água subterrânea que advectiona na Lagoa Mangueira, foram determinados os teores de metais médios nas águas subterrâneas dos diferentes poços piezométricos situados às margens da Lagoa Mangueira, ou seja, a carga de metal que aporta à Lagoa via transporte subterrâneo. Visando uma padronização do comportamento de distribuição dos metais nas águas subterrâneas utilizaram-se, apenas, os teores médios dos metais a uma mesma profundidade em todos os poços piezométricos, sendo esta de 1 m, conforme recomendado por Santos et al., 2008. A multiplicação da concentração média do metal pela taxa de advecção possibilita determinar as descargas de metais provenientes da advecção subterrânea.

3.9.8 ESTIMATIVA DOS FLUXOS ADVECTIVOS DE METAIS ASSOCIADO À ÁGUA SUBTERRÂNEA QUE ADVECTA NO OCEANO ATLÂNTICO

Para estimar os fluxos de metais associados à água subterrânea que advectiona no Oceano Atlântico foram determinados os teores médios de metais nas águas subterrâneas dos diferentes poços piezométricos situados na região de praia para ambos períodos hidrológicos. Visando uma padronização do comportamento de distribuição dos metais nas águas subterrâneas, utilizaram-se apenas os teores médios dos metais a uma mesma profundidade em todos os poços piezométricos, sendo esta de 1 m, conforme recomendado por Santos et al, 2008. A multiplicação da concentração média do metal pela taxa de advecção possibilita determinar as descargas de metais provenientes da advecção subterrânea.

3.10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.10.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Os resultados da caracterização das águas subterrâneas da região da Lagoa Mangueira mediante as duas estratégias abordadas são apresentados a seguir.

3.10.1.1 – Estratégia para poços artesanais

Os principais resultados encontrados nas amostragens de água subterrânea realizada nos poços artesanais situados ao longo da margem oeste da Lagoa Mangueira (Barreira III) e de um poço situado na Barreira IV são apresentados na Tabela 3.1. Nesta, pode-se observar os teores médios e desvios padrões associados para os diferentes parâmetros físico-químicos básicos encontrados para as amostras dos poços artesanais nas diferentes amostragens.

TABELA 3.1. Teores médios e desvios padrões associados e intervalos de mínimos e máximos para os parâmetros hidroquímicos básicos nas amostragens de verão e inverno

Parâmetro	Inverno	Verão	Legislação* Consumo humano	Legislação* Irrigação
Alcalinidade (meqg L ⁻¹)	2,38±1,01 (1,25 a 4,95)	3,19±1,71 (1,37 a 5,18)	-	-
Temperatura (°C)	16,69±1,87 (14,40 a 19,40)	22,60±2,10 (18,90,50 a 26,0)	-	-
pH	6,53±0,43 (5,87 a 7,35)	6,55±0,50 (5,76 a 7,48)	-	-
Condutividade (µS cm ⁻¹)	868,01±663,01 (188,10 a 2810,0)	952,83±673,00 (195,30 a 3380,00)	-	-
Eh (mV)	104,94±77,22 (-69,00 a 183,00)	43,90±151,70 (-200,00 a 280,00)	-	-
Salinidade	0,32±0,31 (0,00 a 1,30)	0,38±0,37 (0,00 a 1,60)	-	-
Pb (µg L ⁻¹)	1,34±0,73 (0,611a 2,74)	2,20±1,69 (0,76 a 7,90)	10	5000
Fe (µg L ⁻¹)	444,82±669,11 (12,50 a 2390,00)	419,89±429,19 (12,20 a 1420,00)	300	5000
Cu (µg L ⁻¹)	0,32±1,20 (0,01 a 4,81)	0,36±1,09 (0,02 a 5,16)	2000	200
Cr (µg L ⁻¹)	0,19±0,26 (0,00 a 0,77)	0,24±0,24 (0,90 a 0,00)	50	100
Cd (µg L ⁻¹)	0,29±0,19 (0,00 a 0,66)	0,60±0,49 (0,01 a 2,12)	5	10
Zn (µg L ⁻¹)	11,36±18,52 (1,50 a 78,50)	8,63±10,09 (0,15 a 43,50)	5000	2000

Resolução 396 do CONAMA, de 03 de abril de 2008 para águas subterrâneas.

A análise dos resultados das médias dos parâmetros hidroquímicos avaliados nos poços artesanais indica diferença entre as estações hidrológicas avaliadas. Destacam-se as maiores temperaturas das águas subterrâneas no verão os quais favorecem

a solubilização dos carbonatos presentes no solo, elevando assim, a alcalinidade das águas subterrâneas. Já, o pH manteve-se bastante constante tanto no inverno quanto no verão. O Eh foi menor no verão, porém, com desvios padrões muito elevados. Os metais dissolvidos nas águas subterrâneas dos poços artesanais da região da Lagoa Mangueira apresentaram variabilidade nos períodos hidrológicos avaliados. Ao comparar os teores médios dos poços e seus desvios padrões com os limites estabelecidos pela Resolução 396 do CONAMA, de 03 de abril de 2008 para águas com finalidades de consumo humano e/ou irrigação, conclui-se que estas atendem as recomendações dos valores máximos permitidos, excetuando os teores médios de ferro dissolvido nas águas subterrâneas que se encontram em desconformidade para consumo humano. Porém, cabe destacar os altos desvios padrões de ferro, indicando haver poços com características diferenciadas, não podendo generalizar esta afirmativa.

Nas Figuras 3.14 e 3.15 são apresentadas as distribuições dos metais para os diferentes poços durante as três campanhas amostrais.

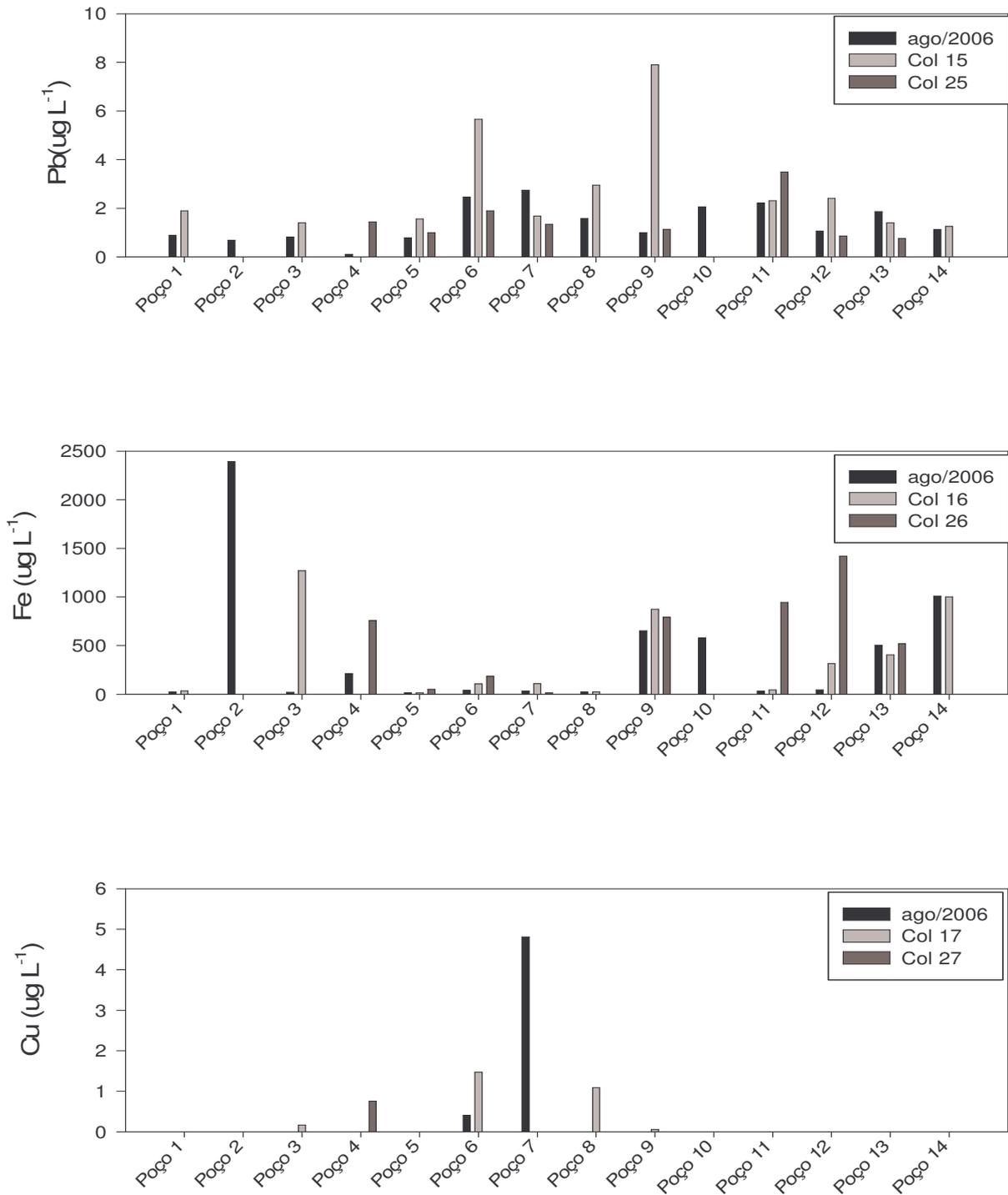


FIGURA 3.14 – Concentração dos metais Pb, Fe e Cu em amostras coletadas nos poços permanentes em agosto/2006, dezembro/2006 e janeiro/2007

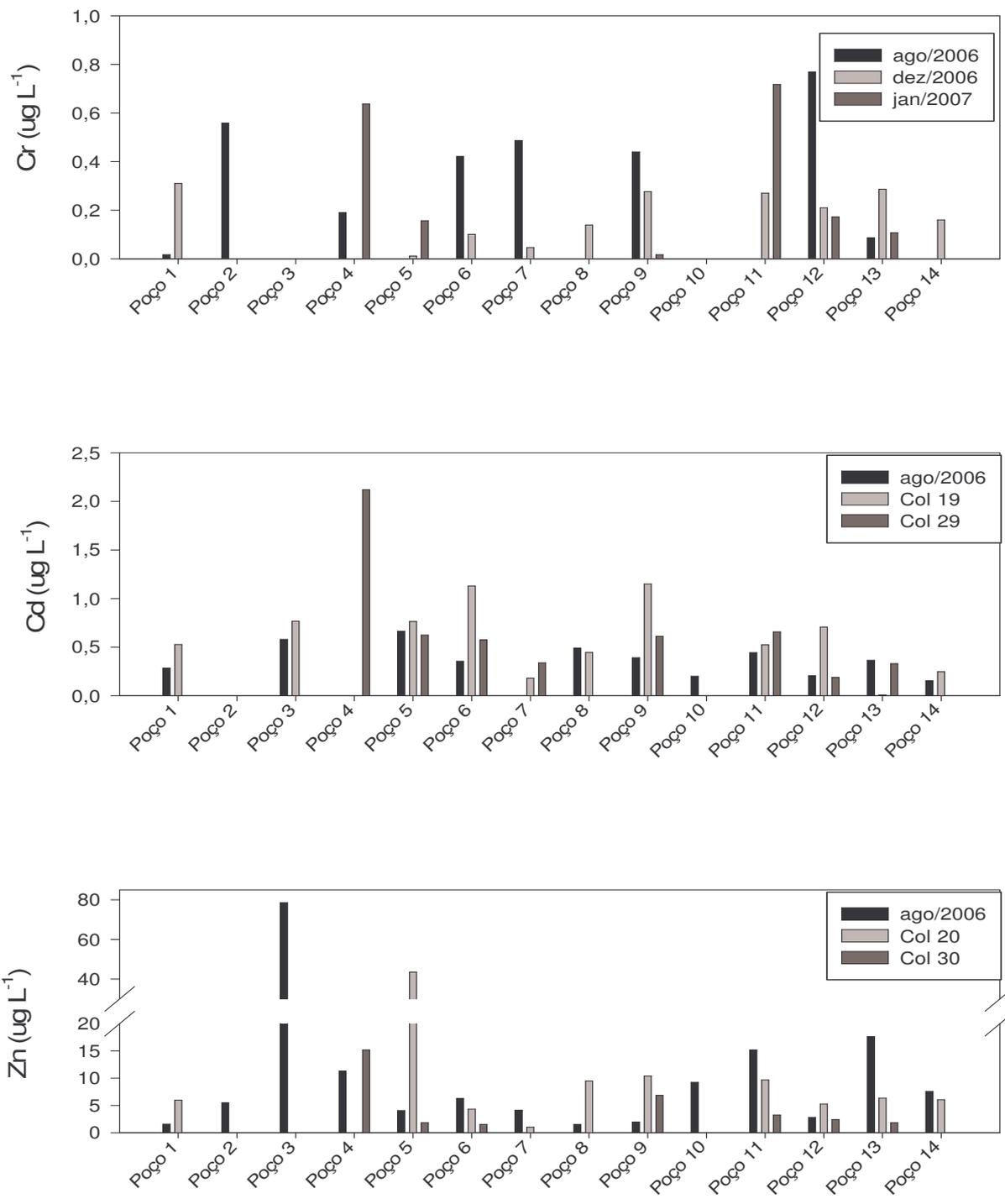


FIGURA 3.15 – Concentração de metais Cr, Cd e Zn em amostras coletadas nos poços permanentes em agosto/2006, dezembro/2006 e janeiro/2007

A avaliação das distribuições das concentrações dos metais dissolvidos nas águas subterrâneas dos poços artesanais da região em estudo, apresentadas na Figura 3.15, mostra que todos os poços estão aptos para consumo humano em termos de metais. Exceção é encontrada para ferro em diversos poços artesanais da região para os dois períodos hidrológicos, sendo desaconselhável seu uso para consumo humano. Porém, estando apto ao uso na irrigação.

A análise dos resultados para os diferentes parâmetros hidroquímicos dos poços amostrados revelou uma alta variabilidade espacial, indicando a necessidade de subdividir a rede amostral, dentro de uma mesma lógica representativa para o ambiente. Desta forma, a rede foi subdividida conforme a feição morfológica e, neste sentido, se traçou uma subdivisão no sentido sul a norte caracterizando três feições distintas: região Norte, região Central e região Sul. Na região norte, onde a planície que separa as duas lagoas é mais estreita, estão localizados os poços 5, 6 e 7. A região central, cuja planície é mais elevada em relação à porção norte, compreende os poços 8, 9 e 10. A região sul, onde a planície é elevada e mais extensa, compreende os poços 11, 12, 13 e 14. Cabe salientar que o poço número 4 não foi incluído na avaliação da porção norte devido à sua profundidade ser de aproximadamente 80 m, indicando não ser o mesmo aquífero dos demais poços em análise. Os poços identificados como 1, 2, 3 também não foram considerados nesta avaliação devido a estarem mais afastados do corpo lagunar em estudo ou por estarem em outra barreira geológica.

A Tabela 3.2 apresenta os teores médios associados aos respectivos desvios padrões para a barreira III para os poços agrupados segundo as subdivisões anteriormente citadas. Para a estimativa das médias, foram agrupados os resultados do verão da amostragem de dezembro de 2006 e janeiro de 2007.

TABELA 3.2 – Teores médios e desvios padrões dos parâmetros hidroquímicos para o verão.

	Norte (n=6)	Centro (n=4)	Sul (n=11)
Temp (°C)	23,03±1,85	22,27±0,67	22,56±2,41
Cond (µS cm ⁻¹)	1162,75±599,36	789,00±202,77	741,75±277,94
Sal.	0,48±0,36	0,30±0,20	0,25±0,22
pH	6,63±0,53	6,02±0,30	6,43±0,36
Eh (mV)	152,80±53,05	165,67±99,05	6,64±146,04
Alc (meqg L ⁻¹)	3,67±1,67	2,28±1,16	2,46±0,88
Pb (ppb)	2,19±1,73	3,99±3,50	2,00±1,16
Fe (ppb)	78,96±66,90	563,10±468,37	490,68±444,63
Cu (ppb)	0,245±0,60	0,38±0,61	0,47±1,56
Cr (ppb)	0,05±0,06	0,14±0,13	0,29±0,27
Cd (ppb)	0,60±0,33	0,74±0,37	0,44±0,44
Zn (ppb)	8,70±17,11	8,91±1,86	8,76±8,22

A Tabela 3.3 apresenta os teores médios associados aos respectivos desvios padrões dos parâmetros hidroquímicos para a barreira III no inverno de 2006, dos poços agrupados segundo as subdivisões anteriormente citadas.

TABELA 3.3 – Teores médios e desvios padrões dos parâmetros hidroquímicos para o inverno.

	Norte (n=3)	Centro (n=3)	Sul (n=6)
Temp (°C)	18,83±0,49	15,00±0,00	16,38±1,78
Cond (µS cm ⁻¹)	1094,20±693,78	801,33±167,87	690,33±368,24
Sal.	0,30±0,26	0,30±0,10	0,25±0,16
pH	6,73±0,53	6,28±0,17	6,40±0,40
Eh (mV)	153,00±24,52	112,33±35,91	102,40±82,44
Alc (meqg L ⁻¹)	1,85±0,82	2,74±1,08	2,27±0,73
Pb (ppb)	1,99±1,06	1,55±0,53	1,42±0,50
Fe (ppb)	28,00±13,79	419,17±343,95	522,78±586,96
Cu (ppb)	1,74±2,66	0,01±0,00	0,01±0,00
Cr (ppb)	0,30±0,26	0,22±0,30	0,15±0,31
Cd (ppb)	0,43±0,21	0,36±0,15	0,24±0,14
Zn (ppb)	4,82±1,26	4,24±4,35	9,73±5,83

No período do verão, os metais das águas subterrâneas da barreira III, tendem a uma homogeneidade, excetuando-se para o ferro, cuja concentração na porção

norte foi significativamente mais baixa. Este comportamento pode ser justificado pela precipitação deste íon sob a forma de hidróxido, pela observação de valores de alcalinidade e Eh mais altos, os quais favorecem sua remoção da solução. No inverno, tende a um gradiente de aumento das concentrações no sentido sul-norte. Este fato parece estar associado à ação dos ventos. Nesse período, a ação predominante dos ventos do quadrante sul-sudoeste causaria um empilhamento das águas superficiais da Lagoa Mangueira no sentido norte, forçando o gradiente hidráulico subterrâneo no sentido contrário, ou seja, no sentido norte-sul. O banhado do Taim, situado na parte norte da Lagoa Mangueira, rico em materiais em suspensão, enriquece as águas subterrâneas em elementos dissolvidos. No momento em que o gradiente hidráulico se desloca da direção do banhado até a porção central-sul da Lagoa, via fluxos subterrâneos este gera um gradiente de diluição dos elementos no sentido norte-sul.

3.10.1.2 Estratégia para poços piezométricos

Para avaliação das águas subterrâneas da região da Lagoa Mangueira mediante a técnica de poços piezométricos, recorreu-se, inicialmente, a uma avaliação preliminar do comportamento da salinidade na barreira 4, ou seja, a barreira arenosa que separa a Lagoa do Oceano Atlântico. A salinidade média encontrada nos poços situados na linha de praia a uma profundidade de 1 e 2 m, nas duas estações hidrológicas para o inverno (Tabela 3.4), indicam uma maior intrusão salina no verão, provavelmente em função da maior evaporação das águas da Lagoa Mangueira, associada ao maior uso para a atividade orizícola, os quais deslocam o gradiente hidráulico em sua direção, forçando os fluxos advectivos das barreiras adjacentes.

TABELA 3.4 – Salinidades médias associadas aos respectivos desvios padrões para diferentes profundidades.

Profundidade (m)	Inverno	Verão
1	13,18±5,36	26,54±6,36
2	6,38±2,05	24,10±16,00

Este processo também foi confirmado pelas medidas de condutividade elétrica das águas subterrâneas da mesma região, as quais apresentaram comportamento característico, ou seja, maior condutividade nos poços mais próximos à região de praia quando comparado as condutividades da região mais costeira (Figura 3.16). A intrusão salina não é verificada para os poços localizados mais afastados da linha de praia, aparentemente não havendo riscos de salinização da Lagoa Mangueira no período avaliado, apesar de historicamente ter havido salinização da lagoa, de acordo com relatos da comunidade local.

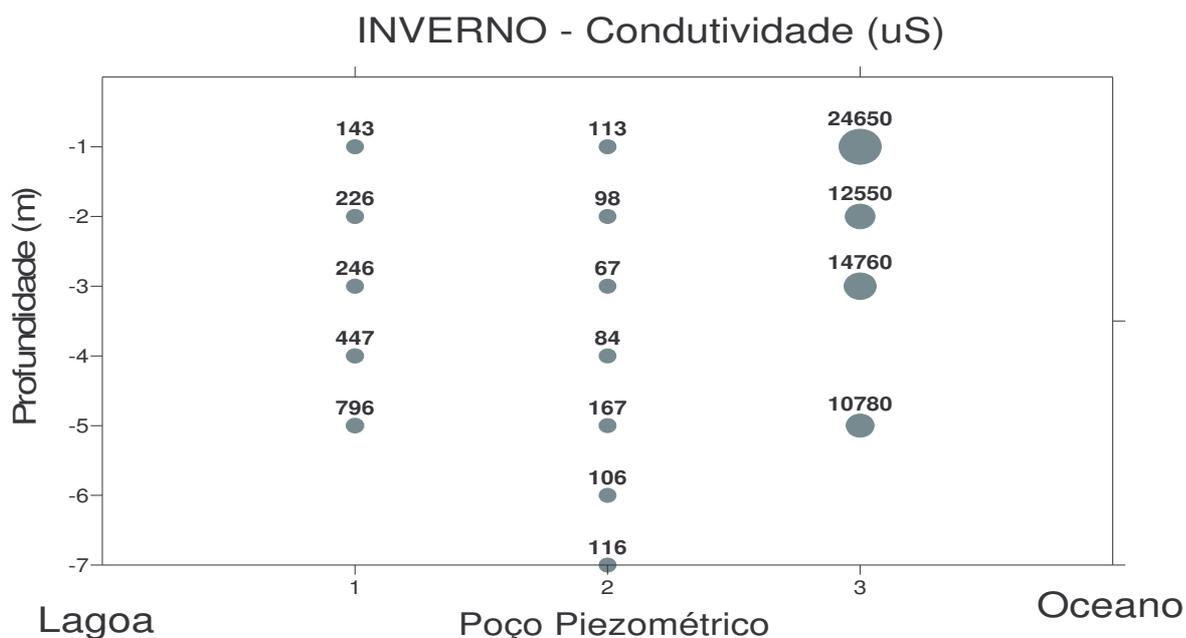


FIGURA 3.16 – Distribuição da condutividade na parte sul para o inverno de 2006 para os poços 1, 2 e 3 da Figura 3.9.a.

A interpretação dos teores de metais na água subterrânea da barreira IV foi focada na avaliação da distribuição horizontal no sentido Sul-Norte avaliando apenas as concentrações até 2 m de profundidade devido a esta ser a máxima profundidade dos poços amostrados na linha de praia. Cabe salientar que a rede amostral difere para ambos os períodos hidrológicos devido à dificuldade de acesso a região de praia no período do verão nesta região, característica por muitas dunas.

As concentrações de ferro dissolvido presente na água subterrânea da barreira IV aumentaram do Oceano em direção ao continente nas três regiões avaliadas (porção sul, centro e norte da Lagoa) tanto no período do inverno quanto para o verão. Este é o perfil esperado de acordo com a variação da salinidade. A Figura 3.17 exemplifica este comportamento para o transecto sul realizado no inverno de 2006. Os demais perfis de distribuição encontram-se no ANEXO 2.

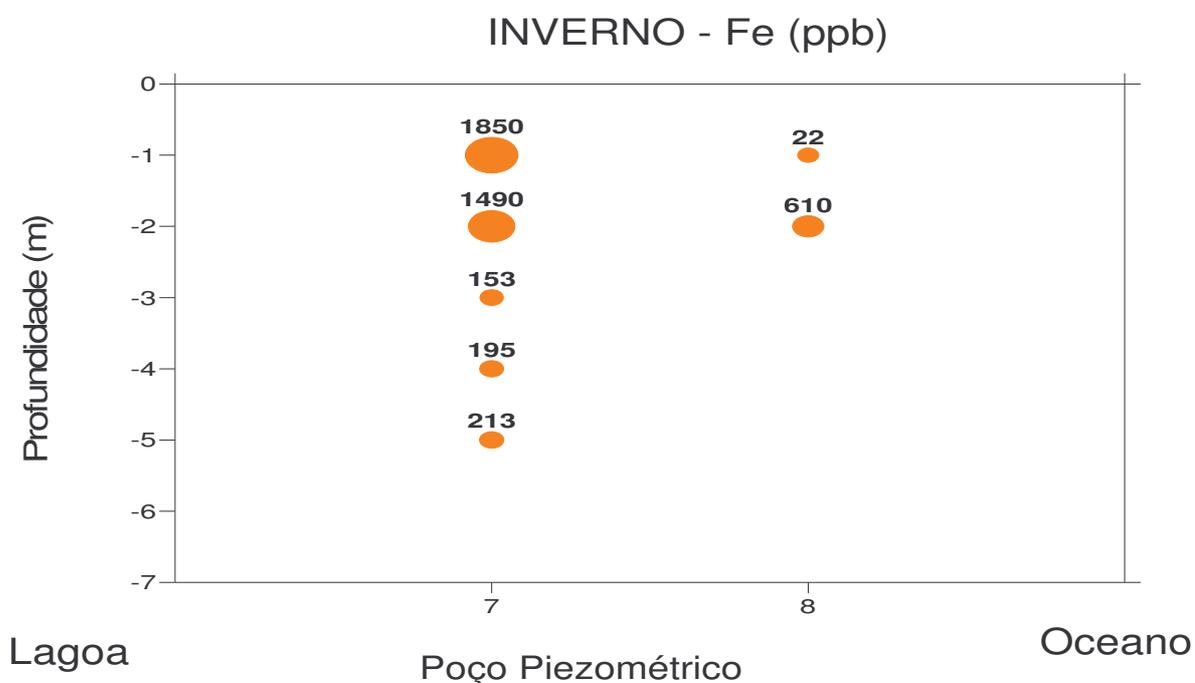


FIGURA 3.17 – Distribuição do ferro ao longo do transecto sul da barreira IV no inverno para os poços 7 e 8 da Figura 3.9.a.

Destaca-se na Figura 3.18 que o poço 5 apresenta as concentrações mais altas que a dos poços 4 (mais próximo a Lagoa) e 6 (próximo ao Oceano).

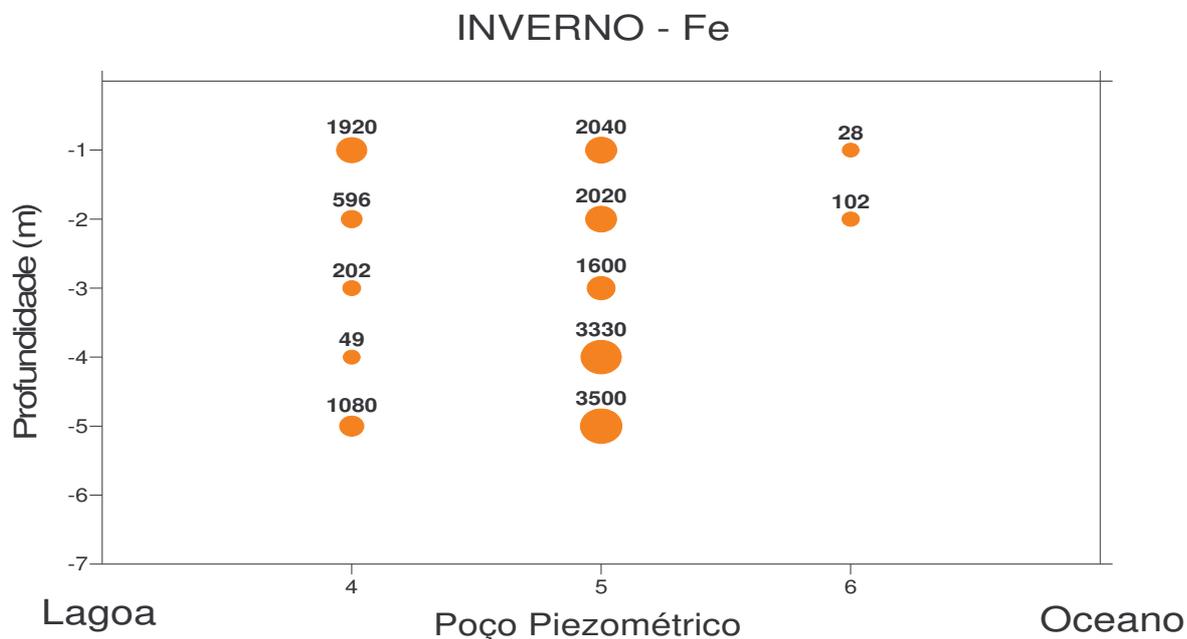


FIGURA 3.18 – Distribuição do ferro ao longo do transecto central da barreira IV para os poços 4, 5 e 6 da Figura 3.9.a.

As concentrações de zinco dissolvido presentes na água subterrânea da barreira IV aumentam do Oceano em direção ao continente nas três regiões avaliadas (porção sul, centro e norte da Lagoa) tanto no período do inverno quanto para o verão, similar ao comportamento encontrado para o ferro. A Figura 3.19 exemplifica este comportamento para o transecto sul realizado no verão de 2007. Os demais perfis de distribuição encontram-se no ANEXO 3.

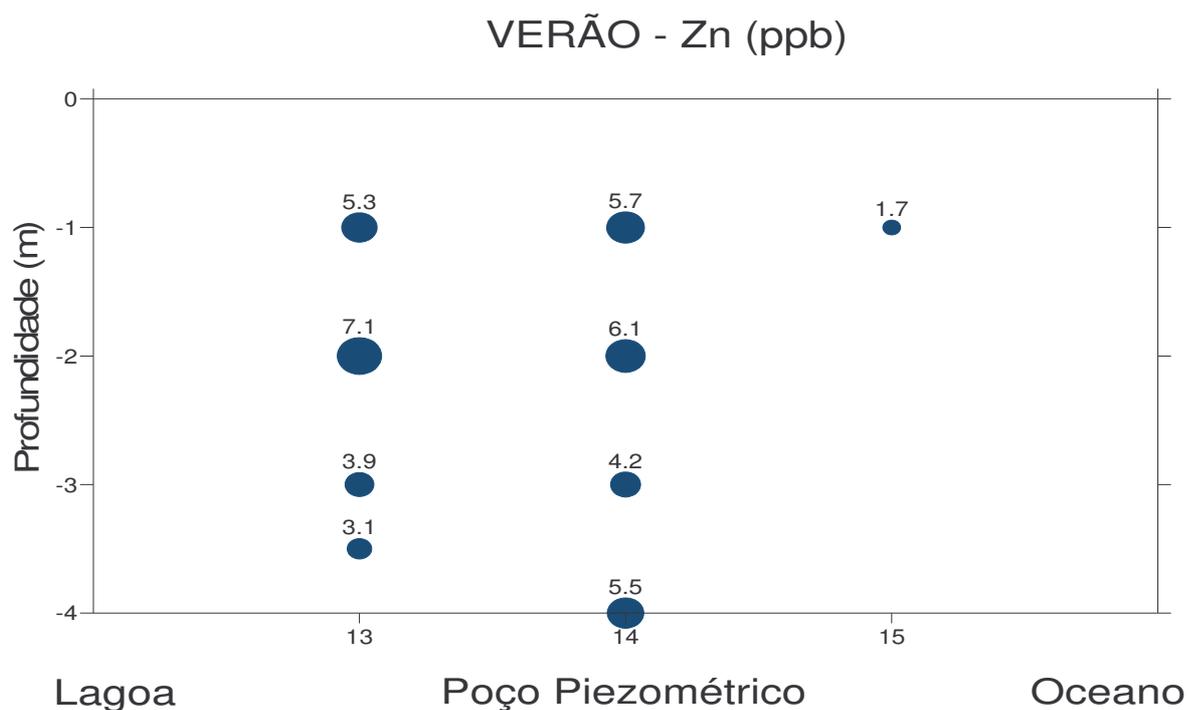


FIGURA 3.19 – Distribuição do zinco ao longo do transecto sul da barreira IV para os poços 13, 14 e 15 da Figura 3.9.b.

As concentrações de cobre dissolvido na água subterrânea dos poços amostrados na barreira IV não demonstram um padrão de distribuição norte-sul e nem ao longo da profundidade. Em geral suas concentrações foram extremamente baixas bastante próximas ao limite de detecção do método, excetuando-se determinadas profundidades, em que foram detectadas concentrações um pouco mais elevadas (Figura 3.20). Os perfis de distribuição do cobre encontram-se no Anexo 4.

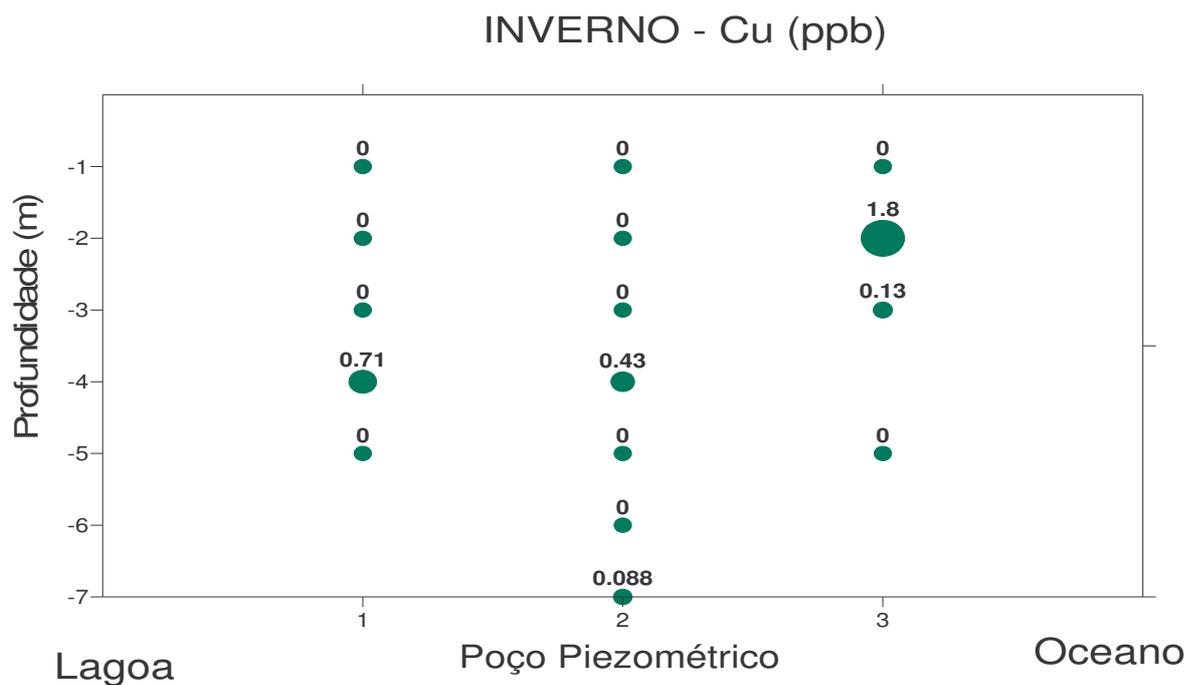


FIGURA 3.20 – Distribuição de cobre ao longo do transecto sul para o inverno de 2006 para os poços 1, 2 e 3 da Figura 3.9.a.

O perfil de distribuição do cádmio é bastante similar aos encontrados para ferro e zinco, ou seja, as concentrações da água subterrânea nos poços situados mais próximos ao Oceano são inferiores às das águas subterrâneas dos poços situados mais próximos da Lagoa Mangueira, para a parte central e norte nas duas profundidades avaliadas. No entanto, as concentrações da parte sul em quaisquer profundidades são extremamente baixas, sendo nulas ou próximas ao limite de detecção do método. Um perfil para exemplificação do comportamento do cádmio nas águas subterrâneas da região em estudo encontra-se na Figura 3.21. Os demais perfis encontrados estão apresentados no Anexo 5.

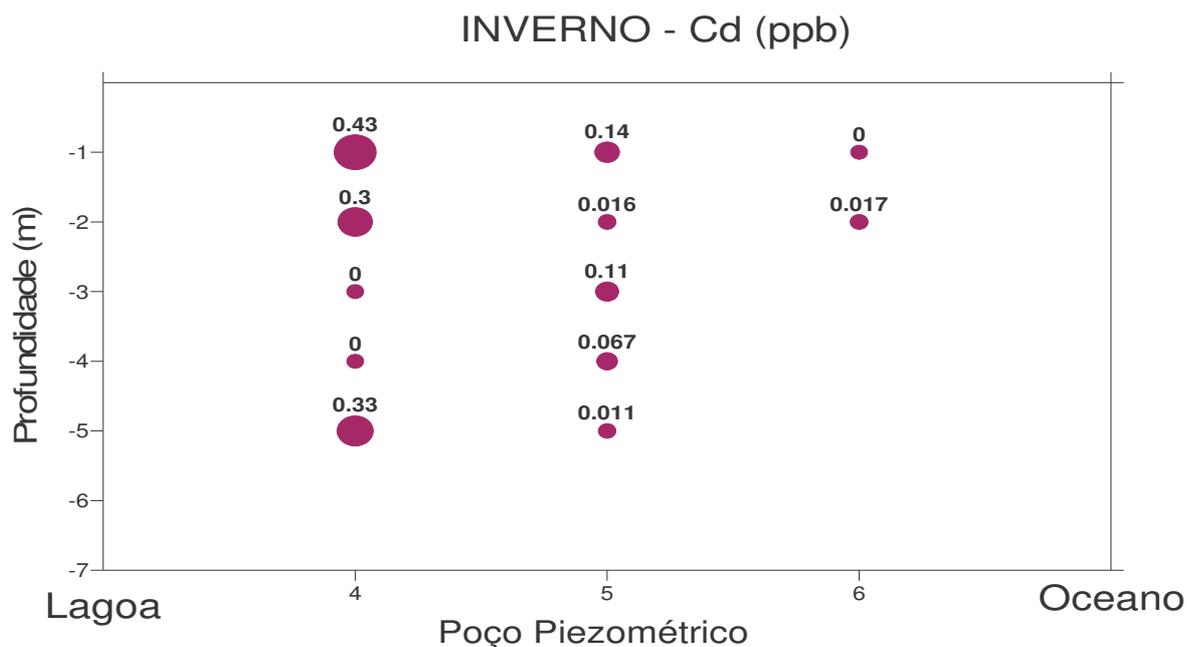


FIGURA 3.21 – Distribuição do cádmio ao longo do transecto central da barreira IV para os poços 4, 5 e 6 da Figura 3.9.a.

As concentrações de chumbo dissolvido na água subterrânea dos poços amostrados na barreira IV não demonstram um padrão de distribuição norte-sul e nem ao longo da profundidade. Cerca de 50% das concentrações de chumbo dissolvido nas águas subterrâneas da barreira IV são mais baixas no Oceano com relação à costa, para todas as regiões (sul-centro-norte) nas diferentes profundidades amostradas. Porém, um expressivo percentual das amostras apresentou altos teores de chumbo para as águas subterrâneas amostradas nos perfis na região de praia (Figura 3.22). Os perfis de distribuição do chumbo encontram-se no Anexo 6.

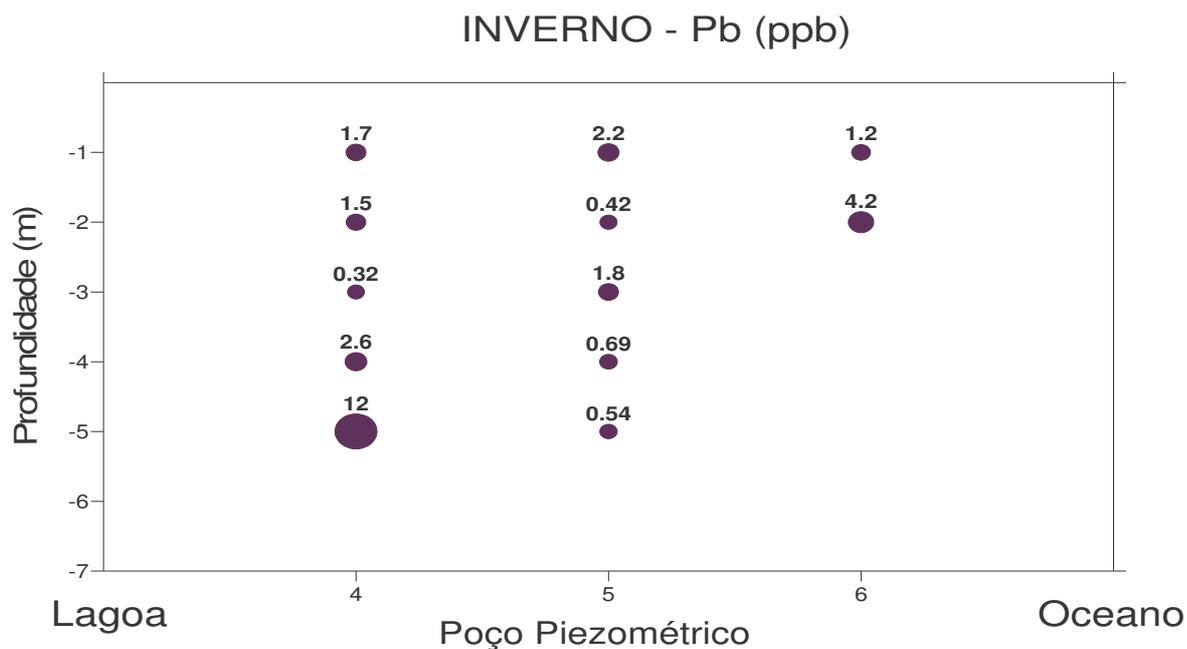


FIGURA 3.22 – Distribuição do zinco ao longo do transecto central da barreira IV para os poços 4, 5 e 6 da Figura 3.9.a.

O perfil de distribuição de cromo se estabelece de forma a ter concentrações mais reduzidas nas águas subterrâneas mais próximas ao Oceano do que aquelas mais próximas à costa, sendo mais evidente na porção sul para as duas estações hidrológicas e nas duas profundidades avaliadas. O perfil de distribuição de cromo no inverno de 2006 para a porção sul é exemplificado na Figura 3.23. Os demais perfis de distribuição encontram-se no Anexo 7.

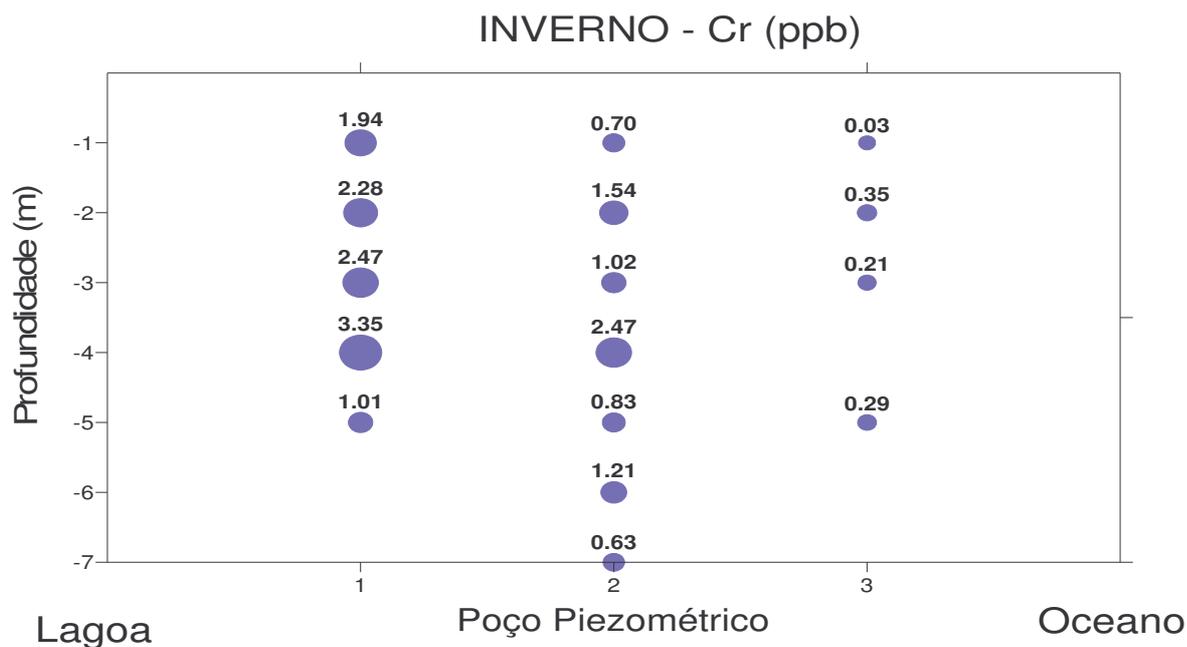


FIGURA 3.23 – Distribuição do cromo ao longo do transecto sul da barreira IV para os poços 1, 2 e 3 da Figura 3.9.a.

A avaliação dos metais na água subterrânea dos poços piezométricos presentes na barreira IV em geral demonstrou maiores concentrações nas águas mais próximas a Lagoa Mangueira decrescendo no sentido do Oceano Atlântico. Não se percebe um perfil claro de diluição ou incremento nas concentrações ao longo da profundidade, sendo aleatório o comportamento para determinados metais avaliados. Também se observou que na região mais central da barreira arenosa que separa a lagoa do Oceano ocorre um incremento nas concentrações de diversos metais nas diferentes profundidades avaliadas.

Após a avaliação dos metais presentes na água subterrânea da barreira IV, inicia-se a avaliação da barreira III, que separa a Lagoa Mirim da Lagoa Mangueira, em termos de distribuição de metais naquelas águas subterrâneas. Porém a rede amostral realizada nesta barreira difere bastante da existente na barreira IV. Nesta, realizou-se apenas amostragens na margem da Lagoa Mangueira, tanto na parte sul, central como na parte norte desta margem. Desta forma a interpretação desta barreira dar-se-á pela

comparação entre as concentrações médias dos metais ao longo da margem oeste da Lagoa Mangueira nos períodos do inverno e de verão. Também serão comparadas as concentrações médias dos metais da margem oeste da Lagoa -barreira III- com os teores médios da margem leste desta lagoa -barreira IV- apenas para o período do inverno.

As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam os teores médios e os desvios padrões associados, dos metais ao longo da margem oeste da Lagoa-barreira III no verão e no inverno, respectivamente.

TABELA 3.5 – Teores médios associados aos respectivos desvios padrões para a barreira III para o verão

	Norte (n=3)	Centro (n=3)	Sul (n=10)
Pb (ppb)	4,1±0,89	2,89±0,41	2,00±0,41
Fe (ppb)	99,63±72,23	1139±880,01	251,01±298,13
Cu (ppb)	0,28±0,26	0,28±0,27	1,79±1,60
Cr (ppb)	0,96±1,16	2,24±1,46	0,64±0,42
Cd (ppb)	0,65±0,10	0,14±0,08	0,29±0,17
Zn (ppb)	2,93±0,53	8,72±3,11	5,08±2,35

TABELA 3.6 – Teores médios associados aos respectivos desvios padrões para a barreira III para o inverno

	Norte (n=4)	Centro (n=4)	Sul (n=1)
Pb (ppb)	2,73±0,83	1,79±0,09	1,540
Fe (ppb)	303,53±524,41	1648,67±1373,25	33,500
Cu (ppb)	0,72±0,33	0,13±0,26	0,012
Cr (ppb)	0,09±0,10	0,72±0,92	0,040
Cd (ppb)	0,5±0,16	0,03±0,040	0,070
Zn (ppb)	4,81±2,49	1,48±0,20	2,050

Observando as médias das concentrações, em geral os teores de metais na água subterrânea foram mais elevados no verão para as partes Sul e Central da Lagoa mangueira na barreira III. Já na porção norte da Lagoa, as concentrações dos metais na água subterrânea foram mais elevadas no inverno para ferro, cobre e zinco, indicando processos distintos ocorrentes nesta parte da Lagoa.

A porção sul da lagoa no período do verão é mais enriquecida em cobre que as demais regiões, porém o desvio padrão é bastante elevado, indicando entrada pontual desse elemento. Porém, no inverno, esta parte da lagoa é pobre em todos os metais quando comparada às outras regiões. As águas subterrâneas da parte central da barreira III são enriquecidas em ferro e cromo, em ambos os períodos hidrológicos, e em zinco, apenas no verão. As águas subterrâneas da parte norte desta barreira são enriquecidas em grande parte dos elementos, tanto no verão quanto para no inverno, sendo estes chumbo, cádmio, cobre e zinco. Este fato indica um gradiente de concentração dos metais dissolvidos nas águas subterrâneas da barreira III no sentido Norte-Sul. Acredita-se que o enriquecimento deva-se à presença do banhado do Taim que aporta elementos para o interior da Lagoa e também devido as diferenças morfológicas e dos tipos de solo da região em estudo.

A Tabela 3.7 apresenta os teores médios dos metais nas águas subterrâneas ao longo da margem leste da lagoa na barreira IV.

TABELA 3.7 – Teores médios associados aos respectivos desvios padrões para a barreira IV para o inverno

	Norte (n=5)	Centro (n=5)	Sul (n=5)
Pb (ppb)	2,76±1,72	3,58±4,66	1,30±1,30
Fe (ppb)	780,2±822,47	769,48±756,76	773,73±1275
Cu (ppb)	2,92±0,01	3,29±5,63	0,15±0,31
Cr (ppb)	1,80±1,16	1,22±1,29	2,21±0,85
Cd (ppb)	0,40±0,1	0,21±0,20	0,06±0,11
Zn (ppb)	2,81±1,67	5,60±2,16	3,90±1,16

Ao comparar os teores médios das concentrações em ambas barreiras geológicas às margens da Lagoa Mangueira, percebe-se que os teores dos metais na barreira IV são mais elevados que a barreira III para quase todos os metais estudados, excetuando-se o ferro, que é mais enriquecido na parte central da margem oeste da lagoa na barreira III e o zinco na parte norte desta barreira. Este fato indica que as barreiras geológicas são distintas em sua composição podendo, também, ser influenciadas pelas

diferenças no leito da Lagoa Mangueira em ambas as margens, refletindo na composição das águas subterrâneas adjacentes. A barreira III, formada no período pleistoceno (Villwock e Tomazzelli, 1995), possui feições mais antigas. A margem leste da lagoa, denominada barreira IV, foi formada no período holoceno, sendo constituída por camadas arenosas, sendo esta região dominada por dunas.

Como exemplo do comportamento dos metais na água subterrânea dos poços situados às margens da Lagoa Mangueira tanto na barreira III quanto na barreira IV é apresentado nas Figuras 3.24 e 3.25 a distribuição do metal cromo em ambas as barreiras geológicas no inverno de 2006. Os demais perfis dos metais avaliados encontram-se nos Anexos 8 a 13.

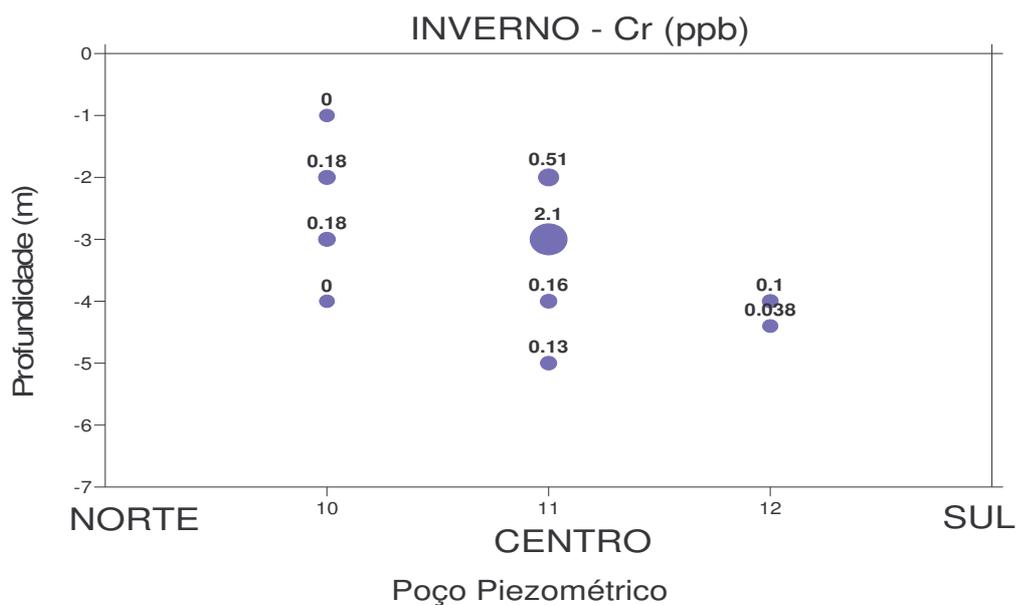


FIGURA 3.24 – Perfil de distribuição do cromo nas águas subterrâneas da barreira III dos poços as margens da Lagoa Mangueira, para o período do inverno para os poços 10, 11 e 12 da Figura 3.9.a.

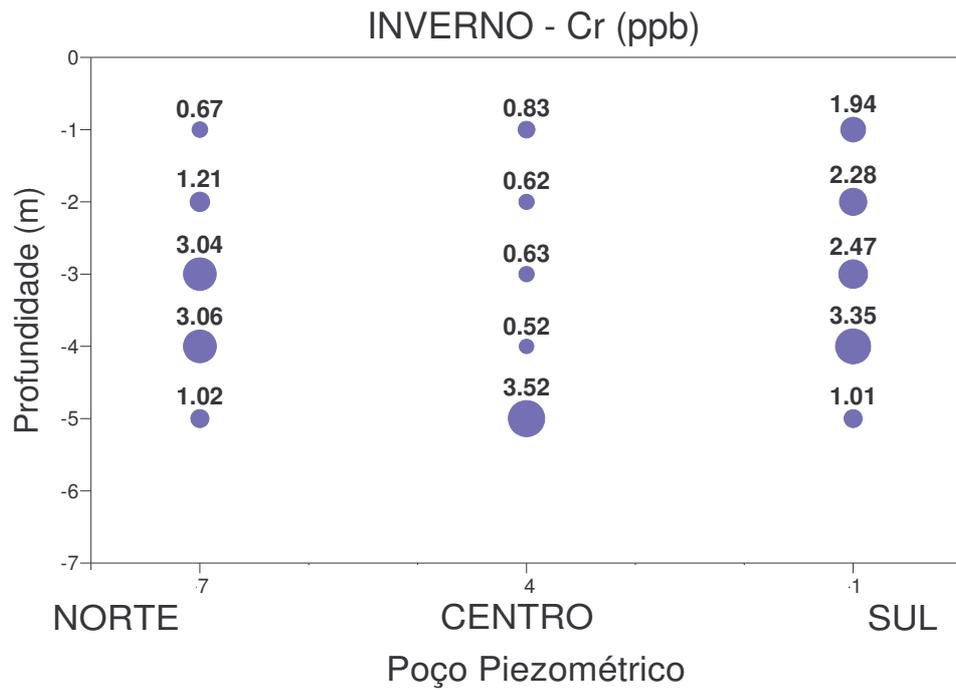


FIGURA 3.25 – Perfil de distribuição do cromo nas águas subterrâneas da barreira IV dos poços às margens da Lagoa Mangueira, para o período do inverno para os poços 7, 4 e 1 da Figura 3.9.a..

3.10.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA LAGOA MANGUEIRA

Os resultados analíticos dos principais parâmetros hidroquímicos encontrados durante a avaliação das águas superficiais da Lagoa Mangueira durante os diferentes períodos são apresentados na Tabela 3.8. Nesta, pode-se visualizar os teores médios e seus desvios padrões associados.

TABELA 3.8 – Resultados de médias dos parâmetros hidroquímicos e de metais para a Lagoa Mangueira

	INVERNO 06 n=29	VERÃO 07 n=13
Cond.($\mu\text{S cm}^{-1}$)	208,0 \pm 40,4 (107,1 a 284,4)	336,31 \pm 10,86 (322,7 a 354,0)
Salinidade	0,1 \pm 0,0 (0,1 a 0,1)	0,2 \pm 0,0 (0,2 a 0,2)
pH	7,8 \pm 0,4 (6,67 a 8,18)	8,09 \pm 0,10 (7,9 a 8,3)
Alc. (meqg L ⁻¹)	1,6 \pm 0,2 (1,21 a 1,81)	2,07 \pm 0,10 (1,84 a 2,19)
Eh (mV)	165,8 \pm 21,2 (114,0 a 207,0)	95,69 \pm 6,42 (85,0 a 109,0)
OD (mg L ⁻¹)	10,93 \pm 1,3 (6,73 a 12,56)	8,41 \pm 1,01 (6,7 a 9,8)
% Sat.	105,1 \pm 13,3 (63,83 a 124,66)	105,31 \pm 12,66 (82,7 a 121,3)
MS (mg L ⁻¹)	20,2 \pm 12,7 (5,58 a 64,89)	25,45 \pm 9,01 (13,9 a 37,2)
Fe (ppb)	55,2 \pm 114,6 (8,74 a 610,0)	22,90 \pm 38,26 (6,1 a 149,0)
Cd (ppb)	0,04 \pm 0,07 (0,01 a 0,36)	0,07 \pm 0,08 (0,01 a 0,25)
Pb (ppb)	1,4 \pm 0,5 (0,49 a 2,68)	2,11 \pm 2,73 (0,85 a 10,89)
Cu (ppb)	0,9 \pm 0,6 (0,0 a 1,95)	0,51 \pm 0,42 (0,10 a 1,38)
Cr (ppb)	0,2 \pm 0,2 (0,10 a 1,03)	0,14 \pm 0,06 (0,04 a 0,24)
Zn (ppb)	4,11 \pm 1,89 (0,25 a 8,54)	3,22 \pm 0,99 (1,97 a 5,81)

Os teores médios de salinidade da Lagoa Mangueira para ambos períodos hidrológicos demonstraram que esta lagoa é extremamente doce, não havendo salinização deste ambiente mesmo com a relativa proximidade com o ambiente oceânico, o qual poderia salinizá-la via transporte subterrâneo.

Os teores de condutividade se mostraram superiores para o período de verão quando comparados ao inverno, indicando processos de diluição iônica ocasionados pelas altas taxas pluviométricas ocorrentes no inverno, associados a possíveis processos de advecção de água subterrânea no período de verão. A advecção pode ocorrer devido à maior taxa de evaporação associada a maior utilização de água pela atividade orizícola, os quais geram uma redução bastante significativa no nível de água da Lagoa Mangueira, ocasionando assim um gradiente hidráulico, favorecendo a advecção de água subterrânea caracterizada por uma maior carga iônica. Os valores de condutividade encontrados são similares aos encontrados por Crossetti, et al., (2007) para amostragens realizadas de março a dez de 2001 (260 a $400 \mu\text{S cm}^{-1}$) neste mesmo ambiente, indicando não ter havido alterações significativas deste parâmetro nos últimos anos.

A elevada alcalinidade e pH é uma característica única da Lagoa Mangueira, em comparação com as outras lagoas costeiras do Sul do Brasil, como as Lagoas dos Patos e Mirim. Este fato se deve, principalmente, a este local estar localizado próximo à região dos concheiros, o que faz com que eleve os teores dos elementos dissolvidos de origem carbonática. O uso do calcário para corrigir o pH dos solos das lavouras de arroz (IRGA, 2001) é outra possível fonte desses íons para as águas da região, embora em menor magnitude. A alcalinidade também pode controlar a composição dos vegetais e distribuição nos ambientes aquáticos (Radke et al. 2002; Vestergaard e Sand-Jensen, 2000), talvez diferenciando as comunidades plantônicas da Lagoa Mangueira de outros corpos d'água da região.

A movimentação das águas pelos ventos com a pouca profundidade da Lagoa Mangueira promovem intensas trocas gasosas com a atmosfera, resultando em uma maior disponibilidade de oxigênio dissolvido nas suas águas. Observa-se que de forma similar às águas da Lagoa dos Patos e Mirim (Attisano et al, 2008) este também é um ambiente saturado de oxigênio e, conseqüentemente, observam-se potenciais característicos de ambiente oxidativo que facilita processos biogeoquímicos de oxidação.

A distribuição dos metais dissolvidos nas águas superficiais da Lagoa Mangueira demonstrou um comportamento bastante uniforme. Excetuando-se alguns locais, em que foi demonstrada uma variação sazonal, o que é evidenciado pelos altos desvios padrões encontrados para alguns metais. Desta forma, recorreu-se a uma análise da distribuição espacial desses elementos para uma melhor interpretação dos processos ocorrentes. Para tanto, os resultados analíticos foram plotados em Surfer 7.0, adotando a mesma escala de cores, permitindo uma melhor comparação entre os períodos hidrológicos avaliados. Porém, esta estratégia pode dificultar a observação dos gradientes formados devendo, em muitos casos, serem observadas as linhas de distribuição das concentrações dos elementos. Tais distribuições serão apresentadas na seqüência da discussão.

O material em suspensão para o período de verão possui um gradiente crescente de concentração no sentido sul-norte da Lagoa (Figura 3.26), devido a predominante incidência de ventos nordeste, o qual proporciona a entrada de águas do Banhado do Taim carregando materiais para a parte sul (Andrade et. al, 2008). Esse transporte faz com que haja um aumento no teor de material em suspensão e intensifica o carregamento de elementos, tais como o ferro particulado. As concentrações de material em suspensão podem ser elevadas pela ressuspensão de sedimentos de fundo para a coluna d'água devido à ação dos ventos.

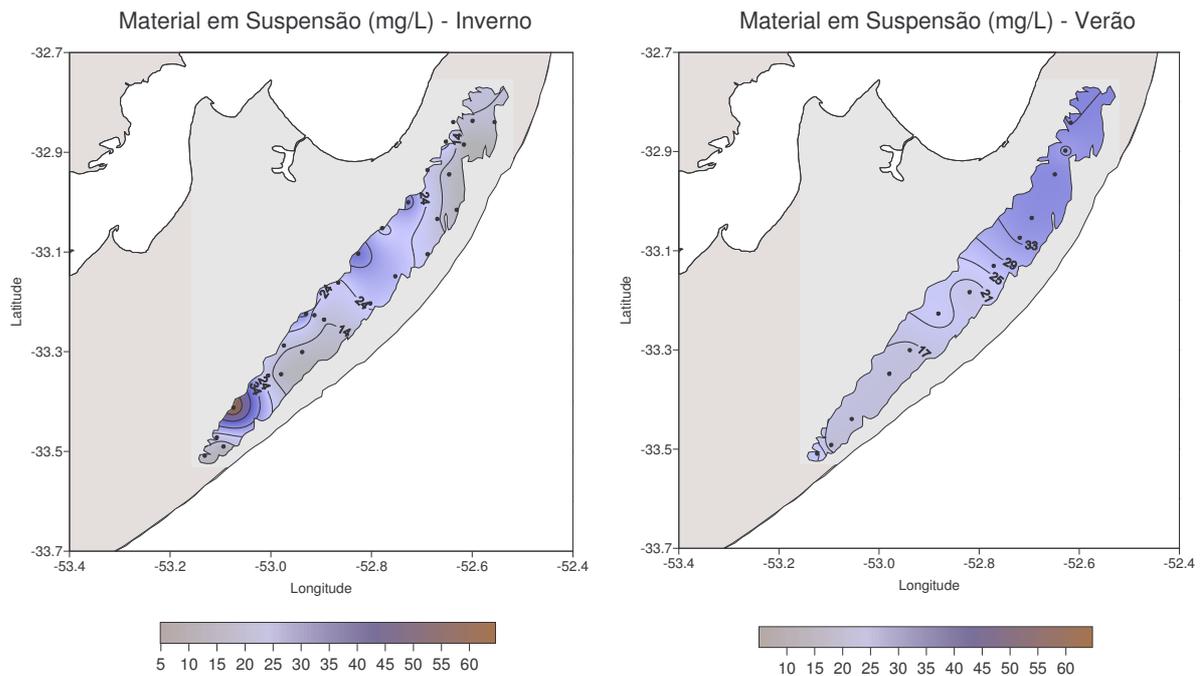


FIGURA 3.26 – Distribuição de material em suspensão da Lagoa Mangueira no período de inverno/verão

O período amostral de inverno foi caracterizado pela ação de fortes ventos sul e nordeste de intensidades de aproximadamente 20m s^{-1} , os quais favoreceram ainda mais os processos de remobilização de sedimentos de fundo, principalmente na parte mais rasa da lagoa, ou seja, na margem oeste, ocasionando locais de teores elevados de material em suspensão.

Crossetti et al, 2007 encontraram variações bastante grandes do material em suspensão ao longo de seu período amostral (março a dezembro de 2001), corroborando com a hipótese da grande influência dos ventos no transporte de elementos para o interior da Lagoa Mangueira, alterando seus processos.

Os teores de ferro dissolvido têm comportamento semelhante ao material em suspensão, evidenciando associação entre eles (Figura 3.27).

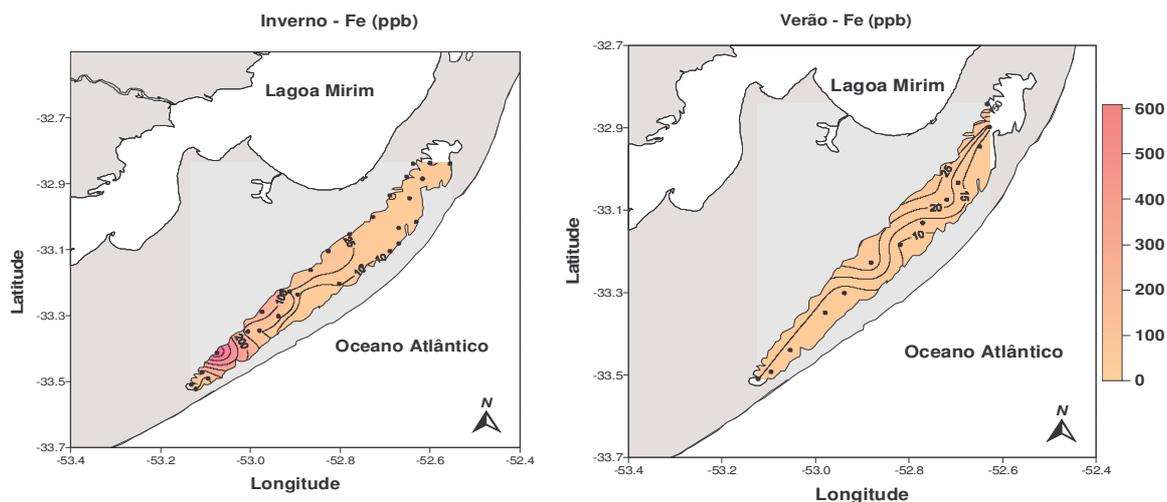


FIGURA 3.27 – Teores de ferro dissolvido na Lagoa Mangueira

Para o período do inverno, a ação predominante dos ventos do quadrante sul-sudoeste elevou os teores de material em suspensão, aumentando com isso os teores de ferro na coluna d'água. Para o período do verão, obteve-se um gradiente crescente bastante delineado no sentido sul-norte, provavelmente devido à entrada de material particulado proveniente do Banhado do Taim, sendo arrastado até a porção central da Lagoa Mangueira. Altos teores de ferro foram encontrados associados a altos teores de material em suspensão e nas partes rasas da lagoa, parecendo associar diversos processos biogeoquímicos. Dentre eles, pode-se citar a ressuspensão de sedimentos de fundo, a qual enriqueceria a coluna d'água. Processos de advecção de água subterrânea ou até mesmo processos ligados à lixiviação do solo ou à ocupação de áreas próximas a encosta da lagoa, podem favorecer o enriquecimento antrópico.

Os teores de cádmio na Lagoa Mangueira estão distribuídos de uma forma bastante homogênea, tanto no inverno quanto no verão. Apenas na porção central da Lagoa no período do inverno (Figura 3.289) parece haver um incremento nas concentrações do metal, ocasionadas, provavelmente, devido à entrada antropogênica pontual proveniente dos insumos utilizados em lavoura de arroz das proximidades. Também, na margem oeste

da Lagoa Mangueira, naquela região, existe uma vila de moradores na qual existe despejo de esgoto *in natura*, verificado no momento das amostragens. Se ao calcular a média das concentrações de cádmio no inverno, for desconsiderado este evento pontual, a média para o verão será consistentemente mais alta. Milani et al, 2008 apontam que a água superficial da Lagoa Mangueira no período do verão é enriquecida em cádmio, devido a transportes advectivos de água subterrânea mais intensos neste período, motivados pela intensa evaporação e retirada para atividade orizícola.

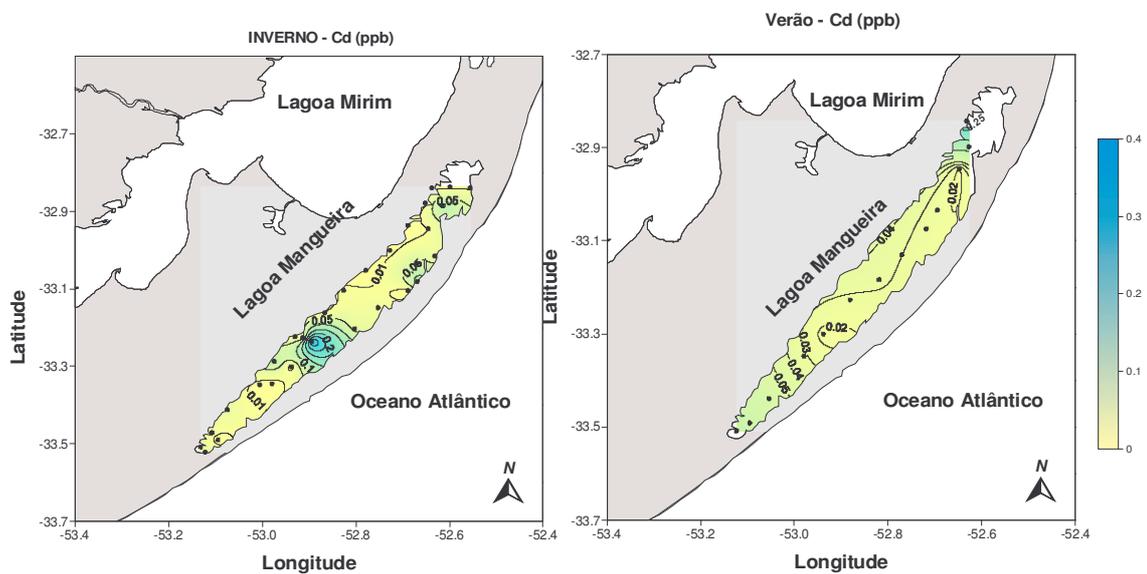


FIGURA 3.28 – Teores de cádmio para a Lagoa Mangueira

O chumbo possui comportamento similar ao cádmio nas águas superficiais da Lagoa Mangueira, ou seja, está distribuído de forma bastante homogênea, tanto no inverno quanto no verão. Apenas concentrando-se na porção mais ao sul da Lagoa no verão (Figura 3.29). Se ao calcular a média das concentrações de chumbo no verão, for desconsiderado este evento pontual, a média para o verão será aproximadamente igual a do inverno.

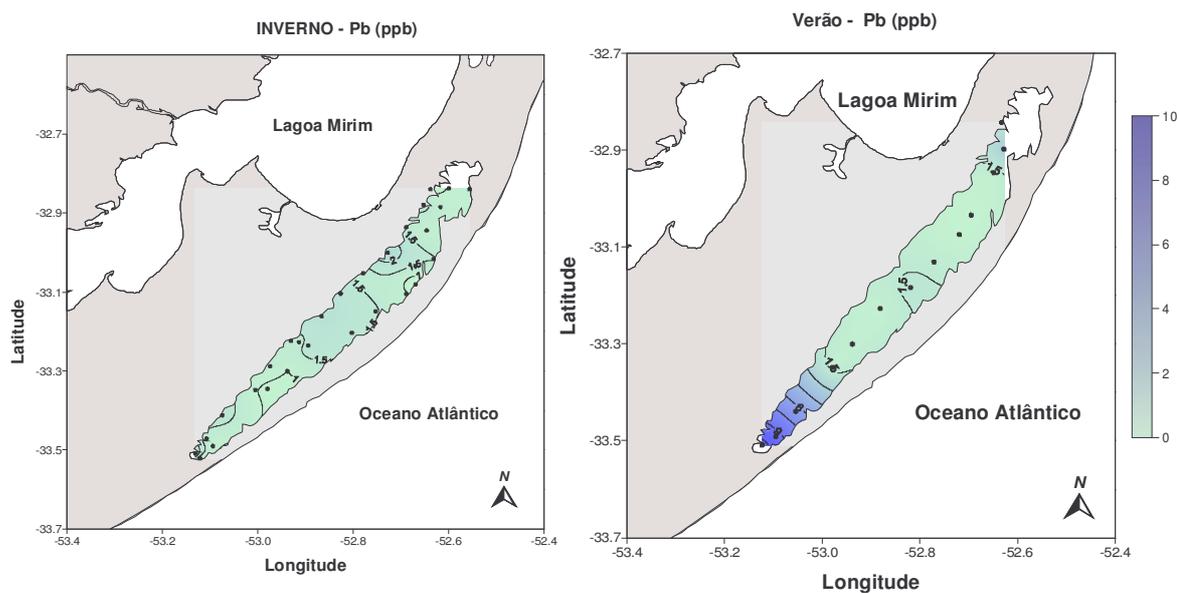


FIGURA 3.29 – Teores de chumbo para a Lagoa Mangueira

Os teores médios de cobre dissolvido na Lagoa Mangueira (Figura 3.30) demonstram que as maiores concentrações deste elemento são no período do inverno. Conforme dito anteriormente, espera-se que no verão ocorra um fluxo advectivo de água subterrânea mais intenso. Milani et al, 2008 mostraram que a água subterrânea que advecta na Lagoa Mangueira é menos enriquecida nesse metal, promovendo uma diluição nas concentrações das águas superficiais. Além disto, o período do inverno é marcado por maior pluviosidade, favorecendo o escoamento superficial do solo e conseqüente enriquecimento das águas superficiais com metais de origem eminentemente antropogênica, tais como cobre e zinco.

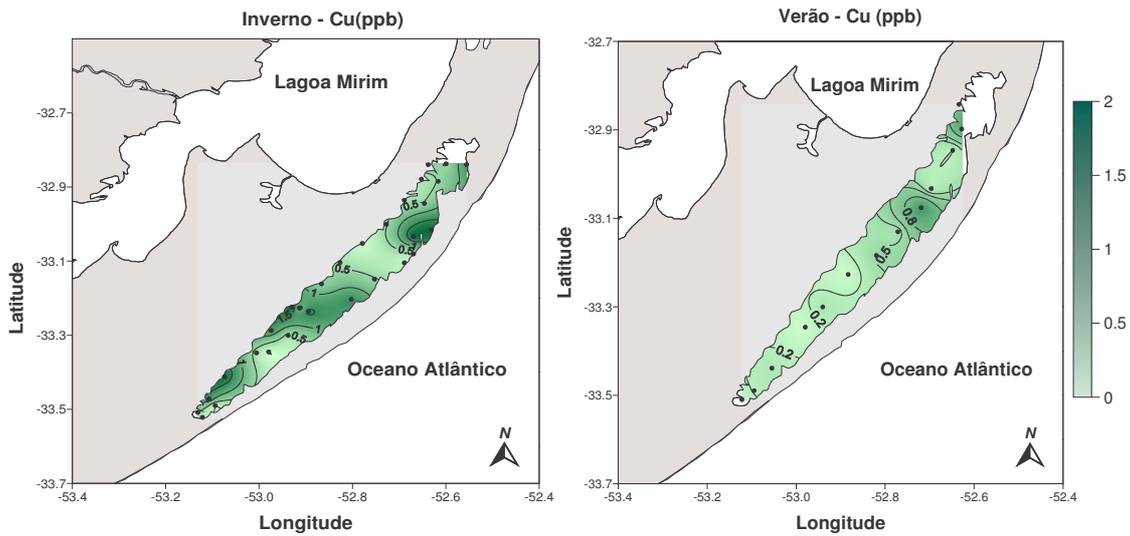


FIGURA 3.30 – Teores de cobre para a Lagoa Mangueira

Da mesma forma que para o cobre, o elemento zinco também possui suas concentrações dissolvidas nas águas superficiais da Lagoa Mangueira mais elevadas no período do inverno do que no verão (Figura 3.31). Este enriquecimento deve estar associado ao processo de escoamento superficial dos solos citado anteriormente, indicando que apesar dos fluxos advectivos mais intensos no verão estarem enriquecendo as águas superficiais em zinco (Milani et al, 2008), a massa aportada pelo processo de lixiviação é mais significativa do que os aportes advectivos.

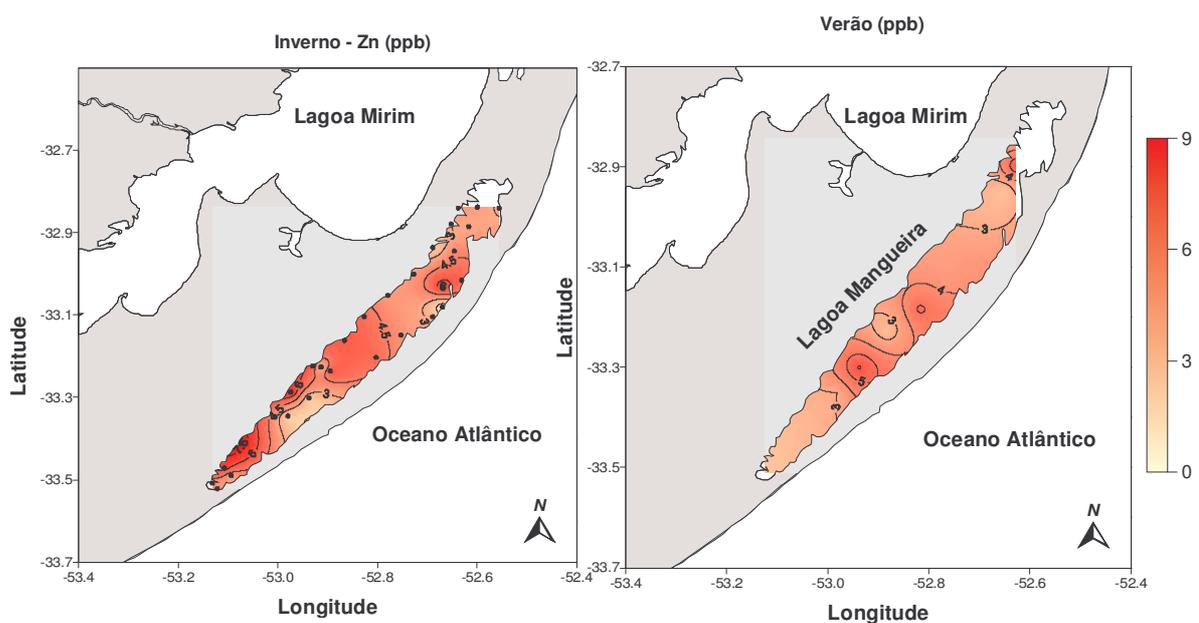


FIGURA 3.31 – Teores de zinco para a Lagoa Mangueira

De forma semelhante ao comportamento de cobre e zinco, o cromo também apresenta teores médios mais elevados no período do inverno do que para o verão (Figura 3.32).

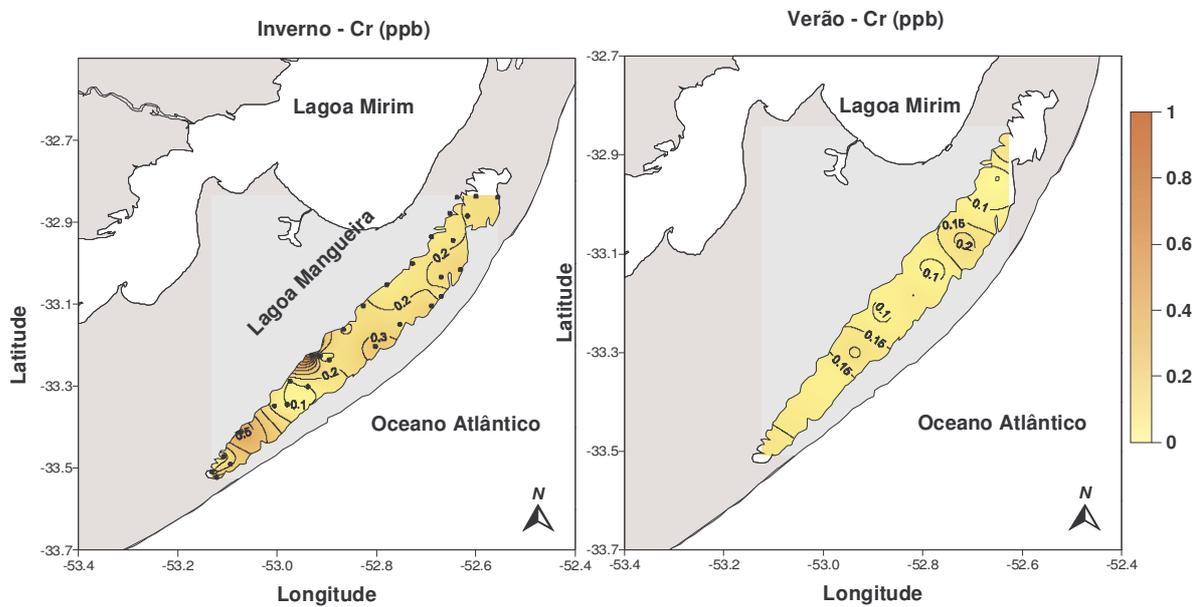


FIGURA 3.32 – Teores de cromo para a Lagoa Mangureira

De um modo geral, os teores dos metais dissolvidos nas águas superficiais da Lagoa Mangureira foram consistentemente inferiores aos encontrados por Friedrich et al, 2006 em estudo realizado nas águas superficiais da Lagoa Mirim em amostragens realizadas em setembro de 2001. A principal fonte de entrada dos metais para as águas superficiais da Lagoa Mangureira é devido a fenômenos naturais, embora proveniente de processos diversos. Processos estes como a advecção subterrânea, a lixiviação do solo e a ressuspensão de sedimentos de fundo ou a associação entre estes. Cabe salientar que as entradas pontuais estão localizadas, geralmente, na porção centro-sul da Lagoa Mangureira, não sendo generalizadas para todos os metais.

3.10.3 DISTRIBUIÇÃO DE ÍONS NA REGIÃO DA LAGOA MANGUEIRA

Inicialmente, um balanço somando separadamente os ânions e os cátions em termos de equivalentes por litro foi empregado para verificar a precisão das análises químicas (ANEXO 14).

De um total de 45 amostras, o erro foi menor do que 10% para 29 amostras (66%), entre 10 e 20% para 9 amostras (20%), e superior a 20% para apenas 6 amostras (14% do total), indicando, no geral, boa precisão da análise em comparação com outras investigações de íons maiores em águas naturais (Campos et al. 1998; Fritz 1994). Parte da incerteza pode ser explicada pela presença de outros íons que naturalmente ocorrem em baixas concentrações, dentre esses destacam-se amônio, nitrato, fosfato, estrôncio e boro. Assim, o entendimento encontrado para a maioria das amostras indica uma alta precisão analítica e sugere que todas as espécies iônicas presentes em concentrações significativas foram identificadas. Médias e desvios-padrão das espécies químicas dissolvidas na água da Lagoa Mangueira, águas adjacentes, e água da chuva (Viana, 2005) são apresentados na Tabela 3.9.

TABELA 3.9 – Média (e desvios padrões) das concentrações (em nM, exceto condutividade em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e Eh em mV) nas águas superficiais, águas subterrâneas e água da chuva (Viana, 2005) e fluxos anuais determinados dos constituintes químicos derivados da água subterrânea e da água da chuva na Lagoa Mangueira.

	Temp	Cond	pH	Eh	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Concentrações (nM)												
Água Subterrânea												
Av.	16.7	785	6.5	111	0.003	6.7	0.314	2.29	7.5	0.032	0.931	0.441
St Dev.	1.8	493	0.4	66	0.003	2.6	0.164	1.06	2.6	0.036	0.701	0.120
Água Superficial												
Av.		208	7.8	166	0.003	1.3	0.081	1.56	1.4	0.063	0.490	0.139
St Dev.	1.2	40	0.4	21	0.001	0.3	0.020	0.15	0.3	0.020	0.099	0.025
Água da Chuva												
Av.		-	5.4	-	0.006	0.1	0.003	0.03	0.1	0.012	0.005	0.008
Fluxos 10⁶ mol/y												
Água Subterrânea												
Av.					0.07	140	6.5	47.6	156	0.7	19.4	9.2
St Dev.					0.06	55	3.4	22.1	55	0.8	14.6	2.5
Água da Chuva												
Av.					6.97	143	3.7	27.5	85	12.9	5.8	8.3
Relação água sub: água da chuva												
Concentrações					0.5	51.9	92.8	91.5	96.8	2.7	175.4	58.4
Fluxos					0.0	1.0	1.8	1.7	1.8	0.1	3.3	1.1
Contribuição relativa (%)												
Água Subterrânea					1	50	64	63	65	5	77	52
Água da Chuva					99	50	36	37	35	95	23	48

A força iônica média foi de 0,023 e 0,003 para águas subterrâneas e superficiais, respectivamente. Apesar das águas subterrâneas da Bacia da Lagoa Mangueira serem provavelmente recarregadas pelas precipitações regionais, as maiores concentrações iônicas nas águas subterrâneas indicam que à medida que a água flui através do aquífero, ela assume uma composição química dependente do tempo de residência, das condições físico-químicas, das interações com as partículas do solo e das possíveis fontes antropogênicas. A composição de íons maiores da Lagoa Mangueira é relativamente constante, com variações espaciais inferiores a 32%. As concentrações nas águas subterrâneas, por sua vez, são muito maiores e mais variáveis com desvios padrão relativos

variando de 36% (Na +) até 81% (K +). Para o pH observado na Lagoa Mangueira (8,0) e nas suas águas subterrâneas adjacentes (entre 6 e 7), as concentrações de equilíbrio de bicarbonato são, pelo menos, uma ordem de grandeza superiores às concentrações de carbonato (Millero, 1996), de forma que se assumiu que a alcalinidade equivale, sobretudo, às concentrações de bicarbonato. Apesar da pequena variação global, menores concentrações de íons (exceto para fluoreto) ocorreram nas amostras 1 a 6, coletadas no extremo sul da lagoa (Figura 3.33).

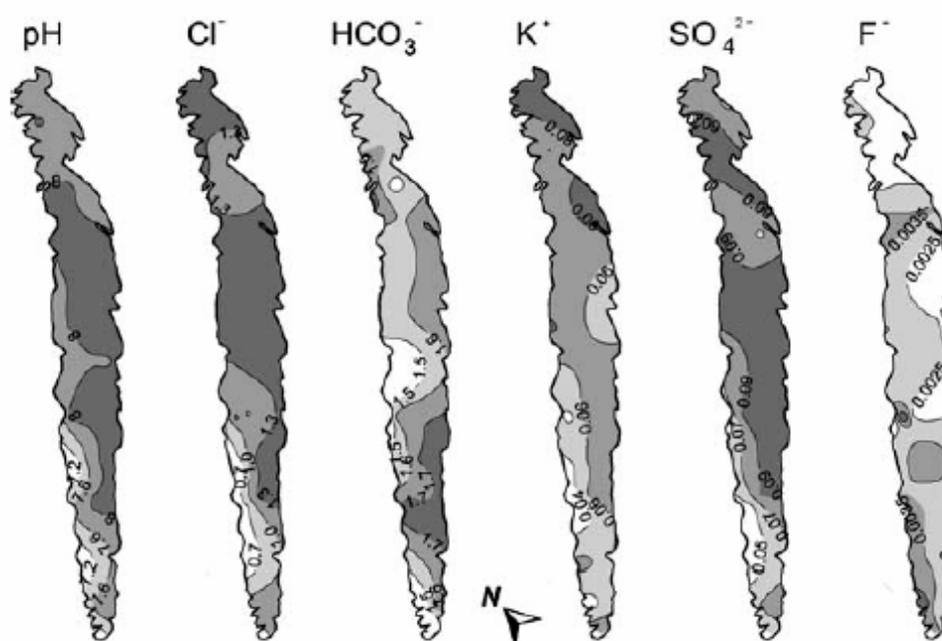


FIGURA 3.33 – Distribuição das variáveis selecionadas para as águas superficiais da Lagoa Mangueira. Cores mais escuras representam concentrações mais elevadas. As concentrações iônicas estão em nmol L^{-1}

O mês anterior à amostragem realizada em agosto de 2006 foi extremamente chuvoso em comparação com a média histórica de 104 mm (Beltrame e Tucci, 1998). Embora a precipitação total fosse oficialmente medida como 144 milímetros em Rio Grande, os agricultores locais relataram até 300 mm no extremo sul da Lagoa durante este período. Portanto, apesar de tais observações serem limitadas para uma grande área, o fato de intensas chuvas antecederem à amostragem, especialmente não uniformes,

pode explicar as concentrações iônicas relativamente menores no extremo sul da lagoa. A influência da precipitação agindo para diluir a água no sul da Lagoa também é suportada pelo baixo pH e maiores concentrações de flúor (Figura 3.33), uma vez que flúor é relativamente enriquecido em água de chuva (Tabela 3.10). A redução do pH na zona afetada pela precipitação indica que o sistema carbonato não está bem tamponado na Lagoa Mangueira. A precipitação de calcita tamponada pelo pH mantém uma condição ligeiramente alcalina. Precipitação da calcita pode ocorrer a partir de águas onde alcalinidade inicial exceder às concentrações do íon cálcio, resultando na remoção progressiva desse íon em solução (Banks et al., 2004). A concentração de cálcio e a alcalinidade variam com condutividade nas águas subterrâneas (Anexo 15), sugerindo que a saturação de calcita e a precipitação não são limitantes para a acumulação de cálcio e bicarbonato (Banks et al., 2004). O conteúdo de carbonato nos sedimentos da Lagoa Mangueira varia de 3 a 27% (Santos et al., 2008), em contraste com sedimentos pobres em carbonatos de outras lagoas próximas, como a Lagoa dos Patos e a Lagoa Mirim (Calliari, 1980). Além de entradas subterrâneas, o equilíbrio dos sedimentos ricos em carbonato com a água sobrejacente podem explicar os elevados teores de cálcio e bicarbonato nas águas da Lagoa (Pillsbury e Byrne, 2007). Enquanto os transectos norte-sul indicaram a influência da precipitação, diluindo a água da Lagoa em grande escala (dezenas de quilômetros), o transecto normal à costa demonstrou abruptos gradientes hidroquímicos (Figura 3.34) ao longo de pequenas escalas espaciais (100 m).

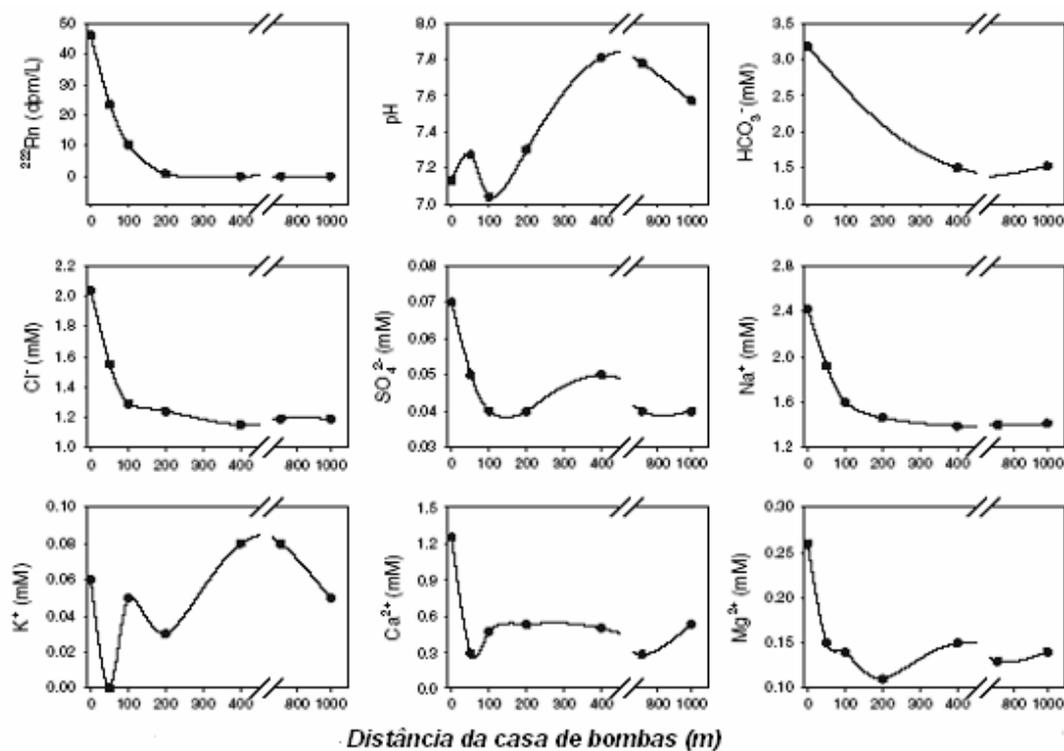


FIGURA 3.34 – Resultados do transecto normal à costa do Canal de Vitor Barbosa. Dados de Rn de Santos et al. (2008)

A maior concentração iônica foi encontrada próximo à costa, na casa de bombas do canal de irrigação da lavoura de arroz, onde a abundância de ^{222}Rn foi também mais elevada, conforme indicado anteriormente neste trabalho. Correlação significativa entre a condutividade elétrica e íons maiores (Anexo 15; Figuras 3.34) indicam que condutividade pode ser usada para identificar as áreas de alta concentração de íons e de altas descargas subterrâneas.

Para descrever a composição hidroquímica da Lagoa Mangueira, as espécies iônicas foram plotadas em um diagrama de Piper, com base nas porcentagens de miliequivalentes de cada cátion ou ânion, conforme mostrado na Figura 3.35.

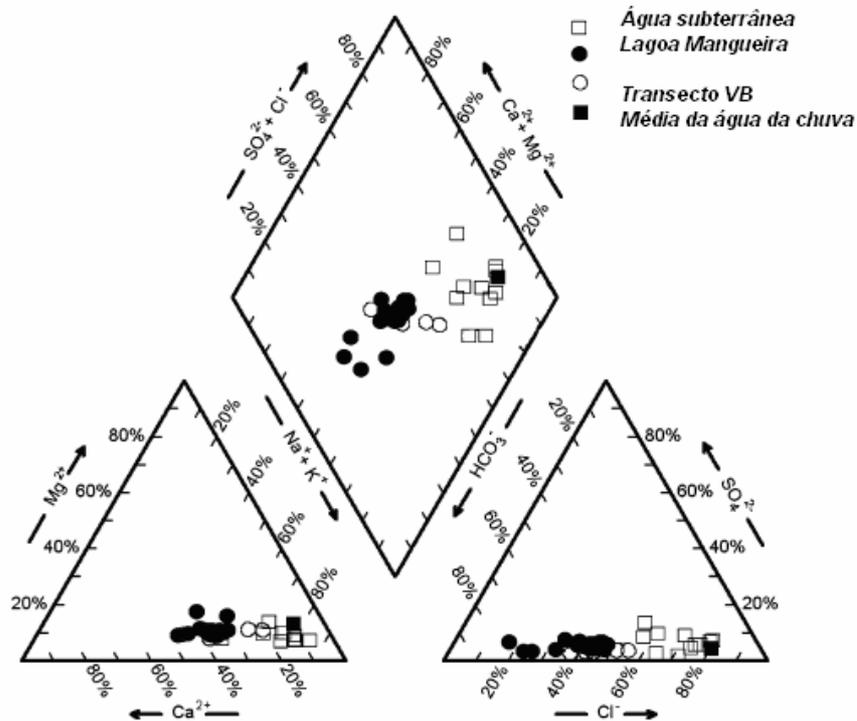


FIGURA 3.35 – Diagrama de Piper para as águas da Lagoa Mangueira, água subterrânea adjacente, transecto normal à costa de VB e média anual da água da chuva. Composição média de água da chuva foi obtida de Viana (2005) para uma localização aproximadamente a 100 km ao norte da Lagoa Mangueira.

O diagrama de Piper mostra que a composição química das águas subterrâneas é diferente das águas superficiais. Embora os íons sódio e cloreto sejam os principais íons nas águas subterrâneas, sódio e bicarbonato são os íons mais enriquecidos nas águas da Lagoa. Há um gradiente de mistura entre as águas subterrâneas e as amostras de água da Lagoa, que pode ser visto claramente sobre as duas parcelas ternárias da Figura 3.35. Esta mistura é muito acentuada no transecto normal à costa (Figuras 3.34 e 3.35), indicando uma forte interação entre o aquífero e águas superficiais nos canais de irrigação e uma progressiva dominância de cloretos sobre bicarbonatos nas fontes de água subterrânea. A predominância de íons sódio e cloreto nas águas subterrâneas também foi encontrado em Rio Grande, quando a infiltração de água da chuva associada à composição mineralógica dos sedimentos, essencialmente quartzo, gerou acidez ligeiramente baixa (pH 5,5). Essas águas subterrâneas apresentam baixas concentrações de cálcio e magnésio e

quantidades elevadas de sódio e cloreto (Mirlean et al, 2005). As águas do aquífero Guarani, que abrange a maior parte da área continental do sul do Brasil e que percola principalmente rochas siliciosas, são ricas em bicarbonato, enquanto que o sódio, seguido por cálcio, dominam os cátions (Bonotto, 2006).

Os fluxos de íons associados à água subterrânea podem ser calculados pela multiplicação da concentração média destes íons nas águas subterrâneas pelos fluxos totais de advecção de água para a Lagoa Mangueira. Este fluxo foi estimado em $57.000 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, a partir de um balanço de massa do radônio, que será tratado a seguir nesse estudo.

Os fluxos de íons derivados das águas subterrâneas variaram de 0,07 a $156 \cdot 10^6 \text{ mol ano}^{-1}$ para fluoretos e sódio, respectivamente (Tabela 3.9). Ao repetir o mesmo procedimento, utilizando a média de precipitação anual (1212 mm ou o correspondente a $1,1 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ de água proveniente da chuva caída sobre a área total da Lagoa) e a concentração média do *spray* marinho (Viana, 2005), é possível comparar as contribuições de águas subterrâneas e da chuva, as duas fontes externas de água para a Lagoa Mangueira. Estes resultados indicam que, apesar da pequena contribuição em volume, as águas subterrâneas contribuem com uma grande quantidade de espécies iônicas dissolvidas para a Lagoa. A contribuição subterrânea relativa variou de 1% do total de fluoretos (que é altamente enriquecido nas proximidades, mais especificamente na cidade de Rio Grande devido às entradas antropogênicas por precipitação atmosférica) a 77% do total de cálcio (Tabela 3.9). A alta concentração de íons na Lagoa pode refletir não só entradas de águas subterrâneas e deposição de aerossóis marinhos, mas também a evaporação e várias reações biogeoquímicas. Por exemplo, a dissolução ou precipitação de carbonato pode afetar os íons cálcio e bicarbonato e mesmo de sulfato na Lagoa Mangueira. Como os íons cloreto e sódio são igualmente conservadores e afetados por evaporação (Radke et al. 2002), mudanças nas suas relações podem ser usadas para identificar fontes. Os resultados

sugerem que a contribuição da água subterrânea não deve ser negligenciada no balanço de espécies iônicas dissolvidas, mesmo quando seu volume for pequeno.

3.10.4 INTERAÇÃO ENTRE AQUÍFERO SUPERFICIAL E ÁGUAS SUPERFICIAIS DA LAGOA MANGUEIRA

Os resultados gerados pelo sensor de pressão HOBO[®] no poço permanente foram plotados juntamente com os dados de nível da Lagoa Mangueira, totalizando um período de sete meses (Figura 3.36). Uma forte correlação é evidenciada ($r = 0,82$), indicando interação entre o aquífero superior com as águas da Lagoa Mangueira. Esta interação associada ao gradiente topográfico no sentido Lagoa Mangueira-Oceano Atlântico, à dominância de sedimentos arenosos permeáveis na margem oeste da Lagoa e à ausência de tributários, sugere que a hidrogeoquímica desse ecossistema seja controlada por fluxos subterrâneos, confirmando a necessidade de quantificação desses fluxos.

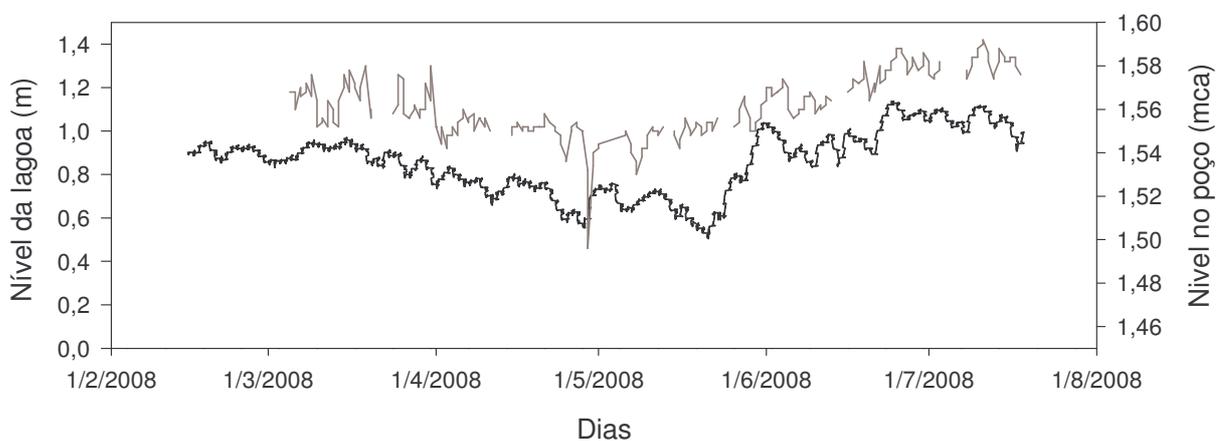


FIGURA 3.36 – Nível diário da Lagoa Mangueira (preto), em metros, e variação de pressão diária (cinza), em metro de coluna d'água, no poço 1.

3.10.5 ESTIMATIVA DOS FLUXOS ADVECTIVOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA PARA A LAGOA MANGUEIRA

- Monitoramento da atividade do ^{222}Rn

A Figura 3.37 apresenta as concentrações de ^{222}Rn na lagoa Mangueira obtidas em tempo real e contínuo, estando bastante reduzidas. Entretanto, ao final do primeiro dia de expedição (Figura 3.37a), quando a equipe retornou ao abrigo para pernoite, em um canal artificial de fornecimento de água para lavouras de arroz, foi medido um pico de concentração de ^{222}Rn (Figura 3.37b). Isto fez com que nos próximos 3 dias de expedição, fossem analisadas tanto as águas do corpo central como as marginais, nesses canais de irrigação. A Figura 3.37c consolida a hipótese de que os canais artificiais, com profundidade entre 5 e 7 metros são os principais responsáveis pelo aporte de ^{222}Rn , que é o indicador de afloramento de água subterrânea.

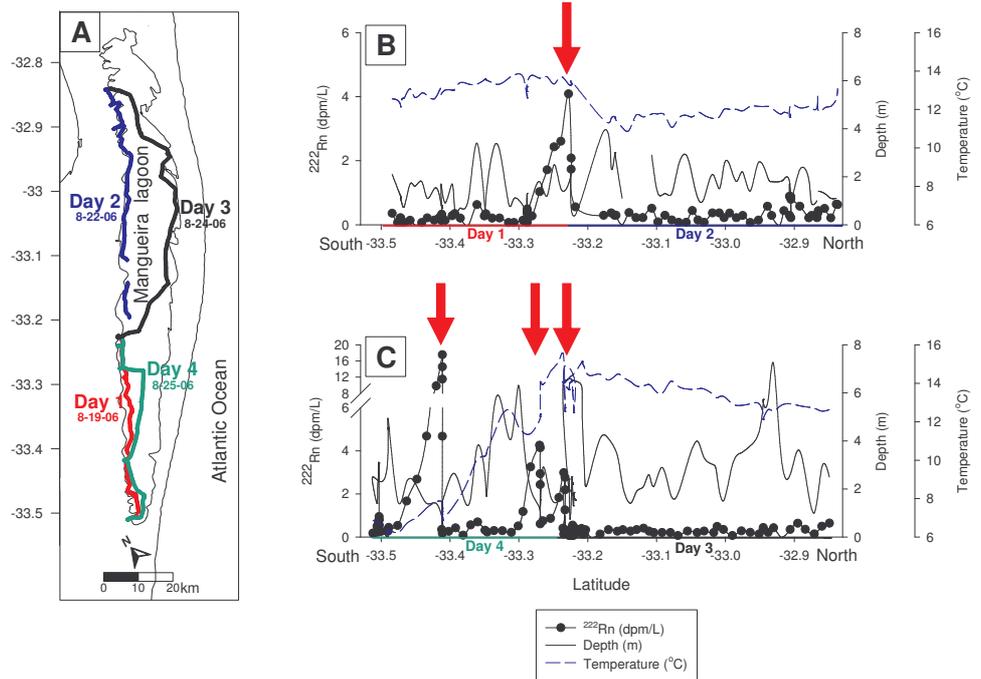


FIGURA 3.37 – Distribuição do ^{222}Rn ao longo de 4 dias de expedição na Lagoa Mangueira.

Os resultados do monitoramento da atividade de radônio ao longo da extensão da Lagoa Mangueira evidenciaram advecção significativa na margem oeste da lagoa, em diferentes canais de irrigação. Estes canais são abertos às margens da Lagoa e são aprofundados para uma melhor captação de água para a orizicultura nos períodos de estiagem, favorecendo o afloramento de águas do lençol freático.

Foram realizadas medidas de séries temporais de ^{222}Rn em três canais de irrigação, demonstrando que a advecção é um fenômeno significativo. Estes resultados foram utilizados para estimar as taxas médias de advecção de água subterrânea para a Lagoa Mangueira. A Tabela 3.10 apresenta os resultados dos diferentes parâmetros

utilizados na estimativa das taxas de advecção, nos dois períodos hidrológicos considerados.

TABELA 3.10 – Resultados obtidos pela da série temporal do ^{222}Rn nos canais de irrigação.

Canais	Prof.	^{222}Rn	Vel.	$\text{IRn}^{222}\lambda^{222}$	Jatm	$\text{IRa}^{226}\lambda^{222}$	Jben	Taxa
	<i>m</i>	<i>dpm L⁻¹</i>	<i>m s⁻¹</i>	<i>dpm m⁻² d⁻¹</i>	<i>dpm m⁻² d⁻¹</i>	<i>dpm m⁻² d⁻¹</i>	<i>dpm m⁻² d⁻¹</i>	<i>cm d⁻¹</i>
<i>Inverno</i>								
ST 1	2,57 ± 0,03	6,2 ± 2,7	3,1 ± 1,3	2876	3009	14	7071	6,1
ST 2	2,14 ± 0,04	24,2 ± 3,3	3,5 ± 1,7	9364	15,508	12	26,099	22,6
Fu	1,63 ± 0,05	12,0 ± 3,7	7,2 ± 1,4	3525	25,239	9	30,446	26,4
<i>Verão</i>								
ST 1	1,20 ± 0,03	0,9 ± 0,5	3,9 ± 1,7	202	1360	6	24,312	21,0
ST 2	0,54 ± 0,05	1,4 ± 1,4	3,4 ± 1,4	136	2151	3	32,073	27,8
ST 3	0,96 ± 0,08	1,5 ± 1,7	3,5 ± 1,7	260	960	5	17,627	15,2

Mediante uma relação entre a concentração de ^{222}Rn nos sedimentos permeáveis e os fluxos bentônicos (Tabela 3.10) é obtida uma taxa média de advecção de água subterrânea de 18,37 cm d⁻¹ para o inverno e 21,33 cm d⁻¹ para o verão.

Usando imagem de satélite (Google Earth), foram identificados 36 canais de irrigação, cobrindo uma área total de 0,2 km² na margem oeste. Pela multiplicação da taxa de advecção média nos canais por sua área total, foi estimado um fluxo de água subterrânea antropogênica total como sendo de 36740 m³ d⁻¹, no inverno, e de 42660 m³ d⁻¹, no verão.

- Lei de Darcy

O uso de radônio apresenta vantagens por disponibilizar resultados de medidas diretas *in situ* com alta confiabilidade. Entretanto, seu uso está restrito a poucos grupos de pesquisa, em função dos custos e dos recursos humanos necessários.

Conseqüentemente, o volume de informações disponíveis também torna-se reduzido. Um modelo alternativo para estimar fluxos de águas subterrâneas, porém ainda pouco utilizado, está baseado na Lei de Darcy (Fetter, 2001). A principal vantagem deste método é o baixo custo, uma vez que dados simples de condutividade hidráulica, nível do lençol freático em relação ao nível da lagoa podem ser aplicados para obtenção das estimativas de fluxos.

Os resultados da variação de nível de água ao longo do tempo foram modelados de acordo com o método de Hvorslev, detalhado em Fetter, 2001, cujos resultados gerados são mostrados na Figura 3.38

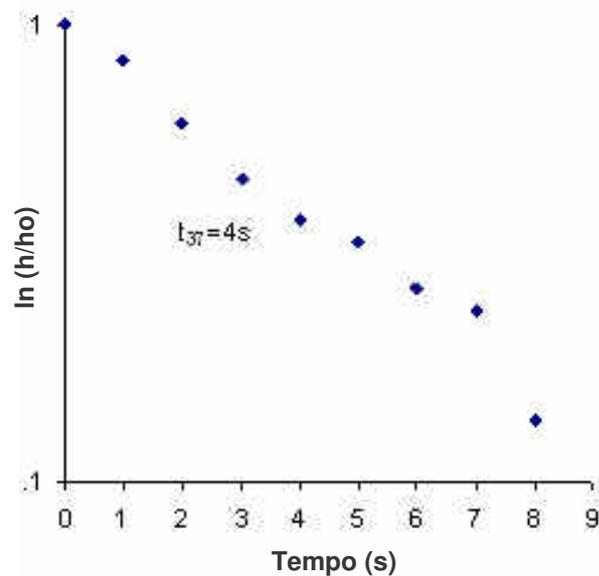


FIGURA 3.38 – Razão entre o nível freático no tempo t sobre o nível freático no tempo 0 (h/ho) em escala logarítmica para o poço permanente

Para calcular a condutividade hidráulica, pela Equação 3.7 é usada a Figura 3.38 para definir o valor do termo t_{37} . Substituindo os valores dos diferentes parâmetros na Equação 3.7 foi obtida uma condutividade hidráulica de $12,0 \text{ m d}^{-1}$. A declividade do gradiente hidráulico é avaliada como sendo a razão entre a altura do lençol freático e a distância até a Lagoa. Como a drenagem do solo da região é pouca ou inexistente, foi assumido, para a aplicação do cálculo, que não há evaporação nem infiltração da água do

lençol freático. Através das cartas topográficas da região de Santa Vitória com medições realizadas pelo Serviço Geográfico do Exército, foi possível estimar em 8m a altura do terreno em relação ao nível do mar. A razão d_h / d_l é calculada pela Equação 3.8.

A altura do lençol freático no poço permanente foi de 5,5 m, em relação ao nível do mar. Foi considerado um nível médio para a Lagoa Mangueira no período do inverno de 2,5 m e L como sendo de 250m. Porém, sabe-se que no verão este nível é inferior, devido à maior evaporação, maior uso pela atividade orizícola e menor precipitação atmosférica. Desta forma foi necessário calcular o nível médio da Lagoa para o verão, levando em conta a área média cultivada de arroz (FEPAM, 2007), a taxa de evapotranspiração e o volume de água requerido para esta atividade, que foi calculado considerando uma taxa média de $0,015 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ de água para a irrigação no cultivo de arroz. Com estes dados foi estimado o abaixamento do nível da Lagoa em 0,63m (Tabela 3.11). Sendo assim, foi utilizado um volume médio do nível da Lagoa Mangueira para o período de verão como sendo de 1,87m.

TABELA 3.11 – Dados utilizados para o calcular o nível da lagoa no verão

Área cultivada (ha)	Volume de água requerido ($\text{km}^3 \text{ trim}^{-1}$)	Evapotranspiração (km^3)	Abaixamento (m)
24099,60	0,28	0,24	0,63

A área total de advecção foi estimada através dos 36 canais que cobrem uma área de $0,2 \text{ km}^2$, sendo a mesma utilizada para a estimativa de fluxos por ^{222}Rn .

Utilizando a Equação 3.6 foram estimados os fluxos de advecção de água para inverno e verão, como sendo de 28800 e $34850 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, respectivamente.

Os resultados de fluxo de advecção de água subterrânea gerados pelos dois métodos foram bastante similares, indicando que a Lei de Darcy se mostrou uma ferramenta adequada para ser utilizada na estimativa de fluxos. Porém, um refinamento maior dos resultados pode ser obtido pelo uso de melhores parâmetros para estimar a

permeabilidade média dos sedimentos e a condutividade hidráulica. Para tanto, a ampliação da rede amostral é necessária para permitir melhor estimativa dos fluxos de água.

O investimento na continuidade das estimativas de fluxo pela Lei de Darcy com seus aprofundamentos parece ser extremamente importante, principalmente por esta ser uma ferramenta simples e de baixo custo na obtenção de dados quando comparadas ao método da estimativa por ^{222}Rn .

3.10.6 ESTIMATIVA DOS FLUXOS ADVECTIVOS DE ÁGUA NA REGIÃO QUE SEPARA A LAGOA MANGUEIRA DO OCEANO ATLÂNTICO

A taxa de advecção de água subterrânea na restinga entre a Lagoa Mangueira e o Oceano Atlântico foi estimada mediante ensaios de determinação da concentração de radônio e de fluxos bentônicos. A Figura 3.39 apresenta o resultado da interação entre a concentração de ^{222}Rn nos sedimentos permeáveis e os fluxos bentônicos em uma avaliação preliminar.

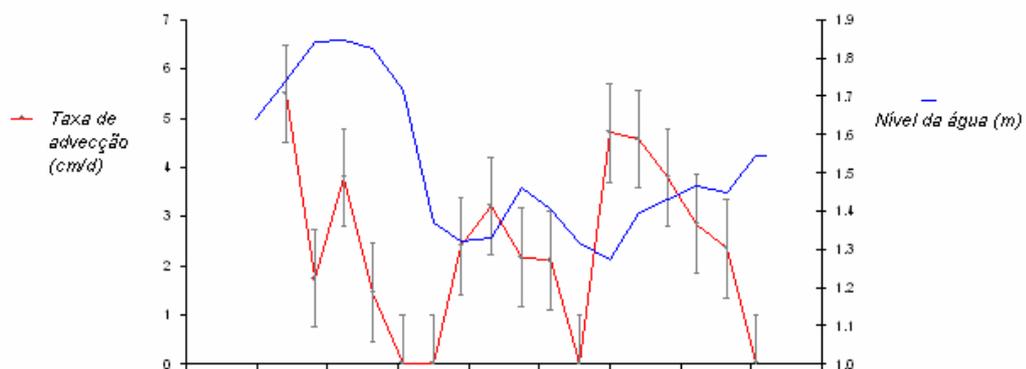


FIGURA 3.39 – Resultados da primeira série de medições de radônio efetuada em janeiro de 2007

A taxa média de advecção encontrada nesta primeira avaliação foi de $2,4 \pm 1,7$ cm dia⁻¹, indicando sinais bastante significativos de radônio. Recorreu-se a mais uma avaliação da série de radônio objetivando uma melhor estimativa da taxa de advecção, cuja taxa média foi de $2,0 \pm 3,0$ cm d⁻¹.

Para a estimativa dos fluxos advectivos foi considerada uma média das taxas de advecção dos dois monitoramentos da atividade do ²²²Rn, sendo esta de 2,2 cm d⁻¹ para o verão.

Para a estimativa da área total de advecção considerou-se uma largura, ou seja, a distância amostral total avaliada pelos diversos piezômetros de 143,49 km e uma distância de alcance da água além da costa (offshore) de 20 km, similar a utilizada nos estudos realizados na restinga que separa a Lagoa dos Patos do Oceano Atlântico (Windom et al, 2007), cuja estrutura é similar a esta barreira.

Pela multiplicação da taxa de advecção média na barreira arenosa por sua área total, foi estimado um fluxo de água subterrânea total como sendo de $6,31 \cdot 10^7$ m³ d⁻¹ para o verão.

3.10.7 ESTIMATIVA DOS FLUXOS ADVECTIVOS DE METAIS ASSOCIADO À ÁGUA SUBTERRÂNEA QUE ADVECTA NA LAGOA MANGUEIRA

Após a estimativa dos fluxos de água subterrânea para os períodos hidrológicos extremos, foi feita a avaliação da contribuição destas águas para o enriquecimento e/ou contaminação com elementos traços nas águas superficiais da Lagoa Mangueira.

A Tabela 3.12 apresenta os teores médios das concentrações de metais dissolvidos encontrados nas águas superficiais da Lagoa Mangueira e na água subterrânea de oito poços piezométricos amostrados na margem oeste da Lagoa.

TABELA 3.12 – Concentração média de metais traço nas águas superficiais e subterrâneas e fluxo de metais associado à água subterrânea

	<i>INVERNO</i>			<i>VERÃO</i>		
	Superficial	Subterrânea	Fluxo	Superficial	Subterrânea	Fluxo
	<i>nmol L⁻¹</i>	<i>nmol L⁻¹</i>	<i>mol d⁻¹</i>	<i>nmol L⁻¹</i>	<i>nmol L⁻¹</i>	<i>mol d⁻¹</i>
Pb	66,60±2,36	8,64±0,97	0,32	10,18±13,18	13,47±6,61	0,57
Fe	988,35±2052,87	11866,85±19211,47	435,62	410,39±685,66	7853,41±9577,06	335,06
Cr	4,82±3,66	4,05±5,01	0,15	2,70±1,16	12,52±10,40	0,53
Cd	0,36±0,62	1,33±1,16	0,05	0,44±0,06	3,11±2,40,	0,13
Cu	12,13±10,24	3,94±5,35	0,15	6,93±6,77	2,52±3,78	0,11
Zn	62,84±28,90	58,72±48,78	2,16	49,24±15,14	83,94±83,94	3,58

Dentre os metais avaliados, destaca-se a diferença de magnitude entre as concentrações de ferro encontradas para a água subterrânea quando comparadas à água superficial, indicando que o ferro é enriquecido na água subterrânea a qual atua como uma importante fonte deste elemento. Como demonstrado por Windom et al, 2006 para a restinga da Lagoa dos Patos, o ferro é um elemento oriundo das águas subterrâneas que pode enriquecer as águas superficiais, desta forma favorecer a produção primária. O ferro nas águas subterrâneas encontra-se predominantemente em seu estado de oxidação de 2+ e por isso em sua forma solúvel. A maior oxigenação e alta alcalinidade da interface sedimento-água superficial proporciona a oxidação do ferro ao estado trivalente e conseqüente precipitação sob a forma de hidróxido. O resultado final desses processos é a diminuição da concentração de ferro dissolvido observado na água superficial. Já para o zinco, cromo e chumbo, que não tem comportamento de redox semelhante ao ferro, o enriquecimento para a água subterrânea não é observado. O zinco ao advectar na Lagoa Mangueira tende a precipitar sendo removido da coluna d'água para os sedimentos, porém, devido ao seu caráter anfótero, pode sofrer remobilização retornando à coluna d'água, fazendo com que seus teores sejam bastante similares na água subterrânea e na superficial.

As águas superficiais estão mais enriquecidas em cobre quando comparadas às águas subterrâneas, provavelmente devido às entradas antropogênicas, como por exemplo, os insumos agrícolas utilizados nas lavouras de arroz circundantes à Lagoa. Além do cobre, outros metais podem estar sendo introduzidos no meio aquático via carreamento superficial e subterrâneo nas plantações de arroz da região. Esta lixiviação dos solos pode introduzir metais traço, como Cd, Cr, Pb e Hg, no meio aquático, além de micronutrientes como Fe, Cu e Mn. Camargo et al, 2000 avaliou os teores de metais em fertilizantes fosfatados usualmente utilizados em latossolos cultivados com arroz, similares ao solo da região em estudo. Os teores médios de Cd, Ni, Fe, Cu, Mn e Zn no superfosfato triplo foi de 1,7; 785,3; 1063; 8,9; 163,6 e 8,4 mg kg⁻¹, respectivamente. Essa carga de metais nos fertilizantes é resultado da ocorrência natural de vários metais pesados em rochas fosfáticas e de não serem eliminados no processo de manufatura. Devido à baixa permeabilidade do solo da região, o aporte de metais para a Lagoa Mangueira se torna controlado principalmente pela lixiviação dos solos do interior das lavouras em detrimento do transporte subterrâneo.

Diferenças nos teores de metais dissolvidos na Lagoa Mangueira entre inverno e verão também são evidenciadas da mesma forma que para nutrientes (Andrade et al, 2008, Milani et al, 2008) provavelmente associadas aos diferentes tempos de residência da água subterrânea nestes períodos, alterando a carga de elementos dissolvidos. Além disso, existe diferença sazonal na carga antropogênica de metais via orizicultura para ambos períodos, o que pode afetar ainda mais as diferenças nos teores de metais na coluna d'água.

Conforme anteriormente demonstrado, a determinação de fluxos de elementos dissolvidos associados à água subterrânea constituem uma importante fonte/aporte desses elementos para os ciclos biogeoquímicos, que são vitais para a

produção primária nos ambientes límnicos e oceânicos. Apesar dessa importância, somente recentemente estão sendo realizados estudos que permitem estimar os fluxos para os diferentes ambientes.

3.10.8 ESTIMATIVA DOS FLUXOS ADVECTIVOS DE METAIS ASSOCIADO À ÁGUA SUBTERRÂNEA QUE ADVECTA NA REGIÃO COSTEIRA OCEÂNICA

Após a estimativa dos fluxos de água subterrânea que flui da barreira arenosa no sentido do Oceano Atlântico, foi feita a avaliação da contribuição destas águas para o enriquecimento e/ou contaminação com elementos traços nas águas superficiais do Oceano.

Para a estimativa dos fluxos de metais que aportam na região de praia foram multiplicadas as concentrações dos metais presentes na água subterrânea dos poços piezométricos da região de praia pelo fluxo de água estimado no item 3.9.4 que foi de $6,31 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ para o verão. O mesmo fluxo de água foi utilizado também para estimar o aporte de metais via água subterrânea para o Oceano no inverno.

As concentrações médias de metais para o período do verão foram estimadas pelas médias das concentrações encontradas para os poços piezométricos 15, 16, 18, 19 e 21 (Figura 3.9 b) a 1 m de profundidade. Apenas no poço 19 foram utilizadas as concentrações a 2 m, devido a não ter conseguido obter água a 1m de profundidade. Já as médias das concentrações dos metais que aportam ao Oceano via transporte subterrâneo no inverno foram estimadas pelas médias das concentrações encontradas para os poços piezométricos 3, 6, 8 e 9 (Figura 3.9 a) a 1m de profundidade.

A Tabela 3.13 apresenta estas concentrações médias para os seis metais avaliados para o período do inverno e verão. Apresenta também os fluxos dos metais em mol d^{-1} para ambos períodos hidrológicos.

TABELA 3.13– Teores médios dos metais e seus respectivos fluxos para o Oceano Atlântico

Elementos	<i>Inverno</i>			<i>Verão</i>		
	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fluxo de água (l.d^{-1})	Fluxo (mol.d^{-1})	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fluxo de água (l.d^{-1})	Fluxo (mol.d^{-1})
Pb	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	265,17	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	959,41
Fe	2,06	$6,31 \cdot 10^{+10}$	130344,46	5,45	$6,31 \cdot 10^{+10}$	343964,56
Cu	$5,47 \cdot 10^{-4}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	34,55	$6,52 \cdot 10^{-4}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	41,16
Cr	$5,48 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	346,12	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	381,47
Cd	$8,05 \cdot 10^{-4}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	50,83	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	10,35
Zn	$2,26 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	1428,76	$2,89 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{+10}$	1823,60

Ao avaliar as concentrações médias dos metais presentes na água subterrânea da região de praia, percebe-se que as concentrações são mais elevadas no verão quando comparadas ao inverno. Excetuando apenas o cádmio que possui o comportamento inverso. Logo, como foi utilizada a mesma taxa de advecção de água para ambos períodos hidrológicos, os fluxos de advecção de metais para o Oceano são mais intensos no verão do que no inverno. É claro que a estimativa dos fluxos advectivos do inverno são simples estimativas, pois ainda necessita a medição das taxas de advecção reais para este período. Porém, se o comportamento de variação encontrado para as taxas de advecção de água que aportam à Lagoa Mangueira (maior taxa no verão – $21,33\text{cm dia}^{-1}$ e menor no inverno – $18,37\text{ cm dia}^{-1}$) for encontrado para o Oceano Atlântico, os fluxos de metais para o Oceano serão confirmados como mais intensos no período do verão.

Trabalho realizado por Windom et al, 2006 desta a água subterrânea como uma importante fonte de ferro para a região costeira oceânica na barreira arenosa que separa a Lagoa dos Patos do Oceano Atlântico, neste trabalho será chamada de restinga norte. Por ser uma barreira arenosa similar à barreira que separa a Lagoa Mangueira do Oceano Atlântico, aqui chamada de restinga sul, será feita uma comparação dos fluxos advectivos que aportam ao Oceano nestas diferentes restingas.

A taxa de advecção encontrada por Windom et al, 2006 para a restinga norte foi de 1,66 cm. d⁻¹ inferior a encontrada para a restinga sul, que foi de 2,22 cm.d⁻¹, indicando em uma avaliação preliminar que os fluxos advectivos dos metais seriam superiores na restinga sul. Os fluxos de água estimados para a restinga norte foram similares aos encontrados para a restinga sul. Porém, visando comparar as duas regiões recorreu-se à normalização dos fluxos pelas respectivas áreas de drenagem, as quais são apresentadas na Tabela 3.14.

TABELA 3.14 – Taxas e fluxos de advecção de água e de ferro para as restingas sul e norte e suas respectivas áreas de drenagem e concentrações médias de ferro nas águas subterrâneas destas restingas

	Taxa de advecção (cm d ⁻¹)	Fluxo de água (m ³ d ⁻¹)	[Fe] μmol L ⁻¹	Fluxo de Fe (mol d ⁻¹)	Área (km ²)	Fluxo de Fe (mol d ⁻¹ km ⁻²)
Restinga Sul (inverno)	2,20	6,31 10 ⁷	2,06	1,30 10 ⁵	2869,80	45
Restinga Sul (verão)	2,20	6,31 10 ⁷	5,45	3,44 10 ⁵	2869,80	120
Restinga Norte (verão)	1,61	8,50 10 ⁷	24,00	2,00 10 ⁶	5280,00	379

Observando os fluxos de ferro que aportam em ambas restingas, verifica-se que a restinga norte contribui mais intensamente com este metal para o Oceano Atlântico. Este fato deve estar associado às diferenças morfológicas existente entre as barreiras. Porém, os fluxos de ferro para o Oceano são bastante significativos para ambas barreiras, o que parece explicar as altas taxas de produção primária em nossa costa. Devido ao fato do ferro e outros elementos traços estarem presentes nas águas subterrâneas em altas concentrações, no momento em que a água subterrânea advectar nas zonas costeiras oceânicas, esta irá aumentar a produtividade nestes locais.

Os sedimentos arenosos presentes na região de barreira IV (restinga sul) são ricos em minerais pesados como a magnetita, um mineral que é constituído por cerca de 60% de ferro. Processos de remineralização e intemperismo podem promover a sua

solubilização, que podem ser carreados via fluxos advectivos. Além do ferro, as águas subterrâneas podem carrear muitos elementos dissolvidos para a região costeira oceânica em micronutrientes, enriquecendo estas águas. Estudos de estimativa das taxas advectivas para o inverno em ambas restingas devem ser realizados para melhor interpretar os processos ali ocorrentes.

3.11 CONCLUSÕES

A avaliação dos teores de metais dissolvidos presentes nas águas subterrâneas de ambas barreiras que circundam a Lagoa Mangueira demonstrou que estas possuem características distintas para as duas estratégias avaliadas, ou seja, tanto nos poços permanentes quanto nos poços piezométricos multiníveis. Em geral a barreira IV possui teores mais elevados de metais que a barreira III, para os dois períodos hidrológicos avaliados. Este fato indica que as barreiras geológicas são distintas em sua composição podendo também ser afetada pelas diferenças no leito da Lagoa Mangueira em ambas margens, afetando a composição das águas subterrâneas adjacentes.

Percebe-se diferença sazonal na distribuição dos metais dissolvidos nas águas subterrâneas ao longo da barreira III. No inverno tende a um gradiente de aumento das concentrações no sentido sul-norte, provavelmente associado a ação dos ventos que gera um empilhamento das águas superficiais da Lagoa Mangueira no sentido norte, forçando o gradiente hidráulico subterrâneo no sentido contrário, ou seja, no sentido norte-sul. O enriquecimento das águas subterrâneas dar-se-ia pela presença do banhado do Taim, situado na parte norte da Lagoa Mangueira, rico em material em suspensão e em elementos dissolvidos.

A avaliação dos metais na água subterrânea dos poços piezométricos presentes na barreira IV em geral demonstrou teores mais elevados de metais dissolvidos no período do verão e nas águas mais próximas à Lagoa Mangueira diminuindo no sentido do Oceano Atlântico. Fenômeno de diluição característico para uma barreira arenosa que separa ambientes tão distintos em termos de metais dissolvidos como é o caso da barreira IV.

A água subterrânea da região da Lagoa Mangueira e adjacências é rica em íons cloretos e sódio. Já os íons maiores dissolvidos nas águas superficiais indicam que os principais íons presentes são sódio e bicarbonato, sendo este último, provavelmente associado à dissolução mineral a partir de sedimentos de fundo ricos em carbonatos. O estudo indicou que os canais de irrigação presentes às margens da Lagoa Mangueira representam uma fonte importante de enriquecimento das águas superficiais, em íons e elementos dissolvidos via entradas subterrâneas.

A avaliação dos poços artesanais da região demonstrou que sua composição em termos de metais dissolvidos está abaixo dos limites máximos estabelecidos pela Resolução 396 do CONAMA, de 03 de abril de 2008 para águas com finalidades de consumo humano e/ou irrigação para praticamente a totalidade dos metais avaliados. Exceção foi encontrada para ferro em diversos poços artesanais da região para ambos períodos hidrológicos, sendo desaconselhável seu uso para consumo humano devido a presença deste metal. Porém, cabe salientar que todos os poços estão em plenas condições para atividade de irrigação, em termos de metais dissolvidos em suas águas. Cabe salientar que a qualidade das águas subterrâneas está diretamente relacionada a quantidade de água extraída dos poços, devendo se ter um controle sobre a taxa de retirada dos mesmos.

A distribuição dos metais dissolvidos nas águas superficiais da Lagoa Mangueira demonstrou um comportamento bastante uniforme, excetuando alguns locais em que foi demonstrada variação sazonal, evidenciando entradas antrópicas pontuais para determinados elementos.

O fenômeno de intrusão salina do Oceano no sentido da Lagoa Mangueira foi verificado mais intensamente no verão para os poços piezométricos situados na linha de praia, provavelmente em função da maior evaporação das águas da Lagoa Mangueira, associada ao maior uso para a atividade orizícola, que deslocam o gradiente hidráulico em

sua direção, forçando os fluxos advectivos das barreiras adjacentes. A intrusão salina não foi verificada para os poços localizados mais afastados da linha de praia, aparentemente não havendo riscos de salinização da Lagoa Mangueira no período avaliado.

Os resultados dos fluxos de advecção de água subterrânea gerados pelo método do radônio e pelo método baseado na Lei de Darcy foram bastante similares, indicando que este último é uma ferramenta adequada para estimar fluxos de advecção de água.

Observando os fluxos de ferro e de outros elementos essenciais que aportam através da restinga em direção ao Oceano Atlântico percebe-se que estes são bastante significativos, indicando potencial contribuição para as altas taxas de produção primária da costa gaúcha. Devido ao fato do ferro e outros elementos traços estarem presentes nas águas subterrâneas em altas concentrações, no momento em que a água subterrânea advectar nas zonas costeiras oceânicas, esta irá aumentar a produtividade nestes locais.

Este trabalho demonstrou que mesmo o volume de água subterrânea que aporte à Lagoa ou ao Oceano Atlântico não seja tão significativo em termos de volume de água, este é de extrema significância para a qualidade destes ambientes devido a sua riqueza em elementos dissolvidos, devendo esta parcela ser inserida no balanço hidrológico de elementos da região em estudo.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

4 CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS

FUTUROS

Os métodos analíticos propostos para determinação dos teores de metais traço em água pela técnica de espectrometria de absorção atômica por forno de grafite foram validados, sendo considerados exatos e precisos, nas faixas consideradas lineares. Demonstrando que os dados gerados nas condições estabelecidas são consistentes e passíveis de serem utilizados para avaliação dos ambientes em estudo de forma a gerarem dados fidedignos ao ambiente.

O estudo demonstrou que os fluxos de elementos dissolvidos via água subterrânea contribuem significativamente para o enriquecimento das águas superficiais da Lagoa Mangueira e da região oceânica adjacente, demonstrando que a parcela de advecção de água subterrânea deve ser inserida no balanço hidrológico e de elementos do sistema Mirim-Mangueira-Oceano Atlântico.

Também ficou demonstrado que a advecção de água subterrânea está relacionada com os diferentes períodos hidrológicos e que esta pôde ser avaliada com confiabilidade pelo método ^{222}Rn , mundialmente reconhecido e comprovadamente eficaz, ou por um método alternativo baseado na Lei de Darcy, aqui proposto. O investimento na continuidade das estimativas de fluxo pela Lei de Darcy com seus aprofundamentos é extremamente importante, principalmente por esta ser uma ferramenta simples e de baixo custo na obtenção de dados quando comparadas ao método da estimativa por radônio.

A avaliação nos poços artesanais da região demonstrou uma problemática das águas a serem utilizadas para consumo humano, devido ao alto teor de ferro dissolvido em grande parte dos poços da região. Desta forma recomendamos que seja estabelecido um programa de monitoramento continuado dos poços destinados ao abastecimento público e/ou para atividades de irrigação, não só em termos de metais dissolvidos, mas um

monitoramento completo de elementos conforme recomendações da Resolução 396 do CONAMA, de 03 de abril de 2008.

Esse estudo demonstrou que a Lagoa Mangueira possui importantes fontes de elementos, proveniente da associação entre processos advectivos de advecção de água subterrânea, do imenso processo de remineralização da matéria orgânica das águas do Banhado do Taim e à ressuspensão de sedimentos de fundo. Tais estudos e avaliações devem ser mais aprofundados para o melhor entendimento dos processos de entrada e remoção de metais e elementos dissolvidos para a Lagoa Mangueira.

Baseado no fato de que os usuários das águas das Lagoas Mirim e Mangueira (pescadores, orizicultores e futuros transportadores de cargas) desejam que estas permaneçam com um nível de água mais elevado, recomendamos que o balanço hídrico, que depende, além das forçantes naturais, da abertura/fechamento das comportas da Eclusa do Canal São Gonçalo, seja melhor discutido, entre as partes envolvidas. Pelo nosso entendimento a elevação de nível das lagoas faria com que as áreas agora emersas, voltassem a ser inundadas, retornando as características de ambiente de banhado que havia há 30 anos ou mais, aumentando assim, consideravelmente, as áreas de “*nursery*”.

Os usuários da água devem ser encorajados para que o retorno da água usada nas lavouras não seja efetuado diretamente ao manancial hídrico de origem e sim para um sistema intermediário para que a mesma possa ser reutilizada, de forma que o produtor economize em insumos e praguicidas e o meio ambiente fique sem uma carga suplementar.

Esse estudo deixa também várias lacunas, as quais devem ser preenchidas o quanto antes. Por exemplo, deve ser identificado, dentre as diferentes formas de adubação e tratamento com praguicidas, quais as que causam menor impacto e, assim, propor alterações nos processos existentes na atividade orizícola como um todo, atuando

conjuntamente com os agricultores visando a indicação de ações mitigadoras destes impactos, incentivando a gestão e o uso sustentável dos recursos hídricos.

Outra lacuna existente é a estimativa das taxas advectivas de água subterrânea para as restingas que separam as Lagoas Mangueira e dos Patos do Oceano Atlântico no inverno, as quais devem ser avaliadas para melhor interpretação dos processos ali ocorrentes.

Esse projeto demonstra claramente a necessidade continuada de interação entre o corpo científico, associações de pescadores artesanais, prefeituras, produtores rurais e suas associações e, órgãos de fiscalização ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOLLINO, O; ACETO, M., SACCHERO, G.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E..
Determination of copper, cadmium, iron, manganese, nickel and zinc in Antarctic sea water: Comparison of electrochemical and spectroscopic procedures. *Analytica Chimica Acta*, v. 305, p. 200-206, 1995.
- ACHTEMBERG, E.; VAN DEN BERG, C.; BOUSSEMART, M.; DAVISON, W..
Speciation and cycling of trace metals in estuarine water: a productive English lake with seasonal deep-water-anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,v. 61, p. 5233-5253, 1997.
- AHLERS, W.; REID, M.; KIM, J.; HUNTER, K.. Contamination-free samples collection and handling protocols for trace elements in natural fresh-waters. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, v. 41, p. 713-720, 1990.
- ALVES, A.N.L., BURATTINI, M.N., SUMITA, N. M., ROSA, H.V.D. Validação de metodologia para dosagem de porfirinas urinárias por cromatografia líquida de alta eficiência. *Ver. Brás. Cienc. Farm. Vol. 43. São Paulo. 2007.*
- AMARAL, L. G. H. do; RIGHES, A. A. Estruturas automáticas para controle de água nos canais em lavoura de arroz irrigado. *Revta. Eng. Agríc.*, v. 25, n. 1, p. 272-281, 2005.
- ANA. Relatório de visita de campo trecho paulista da Bacia do Paraíba do Sul, Cidades de Guaratinguetá e Taubaté. Rio de Janeiro: Fundação COPPETEC, Laboratório de Hidrologia e Estudos de Meio Ambiente da COPPE/UFRJ, Agência Nacional de Águas (ANA), 2001. Relatório Técnico.
- ANDRADE, C.F.F.. Avaliação in situ da especiação de metais traço no estuário da Lagoa dos Patos utilizando sistema DGT. 2005. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) - Universidade Federal do Rio Grande.
- ANDRADE, C. F. F. ; MILANI, I. C. B. ; ATTISANO, K. K. ; NIENCHESKI, L. F. H. ; SANTOS, I. R. ; BURNETT, W. ; MILANI, M. R. ; CONTREIRA, L. . Fluxos subterrâneos para a Lagoa Mangueira (RS). In: III Seminário e Workshop em

- Engenharia Oceânica - SEMENGO'08, 2008, Rio Grande. SEMENGO'08. Rio Grande: FURG, 2008. v.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária); *Resolução RE nº899*, de 29/05/2003.
- ASSOCIAÇÃO GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS (GARP);
Manual de Resíduos de Pesticidas em Alimentos (apostila), 1999.
- ATHAIDE, A. Validação comprova e documenta qualidade dos produtos e equipamentos. Controle de Contaminação, São Paulo, p.16-22, 2000.
- ATTISANO, K. K. ; NIENCHESKI, L. F. H. ; MILANI, I. C. B.; MACHADO, C. S.; MILANI, M. R.; ZARZUR, S. ; ANDRADE, C. F. F. Evidences of continental groundwater inputs to the shelf zone in Albardão, RS, Brazil. Brazilian Journal of Oceanography, v. 56, p. 189, 2008
- AUGUSTO, F.; ANDRADE, J. C.; CUSTÓDIO, R.; <http://www.chemkeys.com>, acessada em abril de 2008.
- BAIRD, C., Environmental chemistry, 557 pp., W.H. Freeman and Company, New York, 1998.
- BAISCH P (1994) Les oligo-éléments métalliques du système fluvio-lagunaire dos Patos - flux et devenir (Brésil). Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux I, 345 pp.
- BANKS D, PARNACHEV VP, FRENGSTAD B ET AL (2004) The evolution of alkaline, saline ground- and surface waters in the southern Siberian steppes. Appl. Geochem., 19(12): 1905-1926.
- BEAT, R.D. Concepts, instrumentation and techniques em atomic absorption spectrofotometry. Perkin-Elmer Co., 1978.
- BELTRAME LFS, TUCCI CEM (1998) Estudo para avaliação e gerenciamento da disponibilidade hídrica da Bacia da Lagoa Mirim, Instituto de Pesquisas Hidráulicas/UFRGS, Porto Alegre.
- BORGUETTI, N. R. B.; BORGUETTI, J. R.; ROSA FILHO, E. F. H. Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul. Curitiba: Editora Maxigráfica, 2004. 132 p.

- BOURSCHEIT, A. 2003. Palha de arroz gera alimentos e renda em Santa Vitória do Palmar. EcoAgência de Notícias, Brasília.
- BRUCE, P.; MINKKINEN, P.; RIEKKOLA, M. L.; Practical method validation: validation sufficient for an analysis method. *Mikrochim. Acta.* 128, pp 93-106, 1998.
- BRUSCH, L. R. de F. Ações de avaliação, aproveitamento e geração de valor econômico aos ativos ecológicos brasileiros: a missão da Fundação ZERI Brasil. Zero Emissions Research Initiatives, Fundação ZERI Brasil, available online from <http://www.zeri.org.br>, accessed January, 2005.
- BUCHMANN, F.S., BARBOSA, V.P., & VILLWOCK, J.A., 1997. Sedimentologia e paleoecologia durante o máximo transgressivo holocênico na lagoa Mirim, RS, Brasil. *Acta Geológica Leopoldensia*, 46/47: 21-26.
- BUENO, A. da C.; LEMOS, C. A. S. Soil fertility of irrigated rice survey in Uruguaiana, RS. *Revta. Fac. Zootec. Vet. Agro.*, v. 12, n. 1, p. 132-142, 2006.
- BURGER M. I., 2000. Situação e Ações Prioritárias para a Conservação de Banhados e Áreas Úmidas da Zona Costeira. Relatório Técnico. Ministério do Meio Ambiente (MMA)
- BURNETT WC, AGGARWAL PK, AURELI A ET AL (2006) Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Sci. Total Environ.*, 367(2-3): 498-543.
- BURNETT, W. C. E H. DULAIIOVA. Radon as a tracer of submarine groundwater discharge into a boat basin in Donnalucata, Sicily. *Continental Shelf Research*, v.26, n.7, p.862-873. 2006.
- BURNETT, W., CABLE, J.E., CORBETT, D., 2003B. Radon tracing of submarine groundwater discharge in coastal environments. In: Taniguchi, M., Wang, K., Gamo, T. (Eds.), *Land and Marine Hydrogeology*. Elsevier, Amsterdam, pp. 25–43.
- BURNETT, W., KIM, G., LANE-SMITH, D., 2001A. A continuous monitor for assessment of $^{1047}222\text{Rn}$ in the coastal ocean. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 249 (1), 167–172.

- BURNETT, W.C., PETERSON, R., MOORE, W.S., OLIVEIRA, J., 2008. Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge – results from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 76, 501– 511.
- BURNETT, W.C.; TANIGUCHI, M. e OBERDORFER, J., 2001b. Measurement and significance of the direct discharge of groundwater into the coastal zone. *Journal of Sea Research*, 46(2): 109-116.
- CABRAL, J.; KOIDE, S.;SIMÕES, S.J.C. ;MONTENEGGROS,S. Recursos hídricos subterrâneos. In : JOÃO B. DIAS DE PAIVA & ELOIZA M. C. DIAS DE PAIVA (ed.). *Hidrologia aplicada à gestão de pequenas bacias hidrográficas*. Ed. UFRGS/ABRH, Porto Alegre. 2003, p. 237-282.
- CAICEDO, N. L. Água Subterrânea. In: CARLOS E.M. TUCCI (ed.). *Hidrologia: Ciencia e aplicação*, Ed. UFRGS/ABRH, Porto Alegre. 2002, p. 289-333.
- CALLIARI LJ (1980) Aspectos sedimentológicos e ambientais na região estuarial da Laguna dos Patos. Porto Alegre. MSc Thesis, UFRGS, Porto Alegre, 190 pp.
- CAMARGO, M. S. D., A. R. M. D. ANJOS, C. ROSSI E E. MALAVOLTA. Adubação fosfatada e metais pesados em Latossolo cultivado com arroz. *Scientia Agricola*, v.57, n.3, p.513-518. 2000.
- CAMELO, L.G.L., MIGUEZ, S.R., & MARBÁN, L.T., 1997. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *The Science of The Total Environment*, 202: 245-250.
- CARMO, C. F. do. Influência do aquífero freático na dinâmica de nutrientes (nitrogênio e fósforo) em lagoas com diferentes características hidrodinâmicas. Tese (doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). Ciências da Engenharia Ambiental. 2007. 257p.

- CETESB, 2001 Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2001. 73 p. il. (Série Relatórios Ambientais).
- CHANTON, J.P., BURNETT, W., DULAIIOVA, H., CORBETT, D., TANIGUCHI, M., 2003. Seepage rate variability in Florida Bay driven by Atlantic tidal height. *Biogeochemistry* 66, 187–202.
- CHARETTE MA, SHOLKOVITZ ER. Oxidative precipitation of groundwaterderived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. *Geophys Res Lett* 2002;29:1444.
- CHEGGOUR, M., CHAFIK, A., LANGSTON, W.J., BURT, G.R., BENBRAHIM, S., & TEXIER, H., 2001. Metals in sediments and the edible cockle *Cerastoderma edule* from two Moroccan Atlantic lagoons: Moulay Bou Selham and Sidi Moussa. *Environmental Pollution*, 115: 149-160.
- CHEN CTA, GONG GC, WANG SL ET AL (1996) Redfield ratios and regeneration rates of particulate matter in the Sea of Japan as a model of closed system. *Geophys. Res. Lett.*, 23(14): 1785-1788.
- CIENFUEGOS, F. Estatística aplicada ao laboratório. 1 ed..Rio de Janeiro: editora Interciência Ltda. 2005.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Estimativas de Safras. Indicadores da Agropecuária. Brasília, DF, v. 9, n. 2, p. 8.
- CONAMA. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. Resolução nº 396 do CONAMA, de 03 de abril de 2008.
- CORBETT, D., BURNETT, W., CABLE, J.E., CLARK, S.B., 1998. A multiple approach to the determination of radon fluxes from sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 236, 247–252. 1098.
- CROSSETTI, L. O.; CARDOSO, L. S. ; CALLEGARO, V. L. M. ; ALVES-DA-SILVA, Sandra Maria ; WERNER, V. ; ROSA, Z. M. ; MOTTA-MARQUES, D. . Influence of

- the hydrological changes on the phytoplankton structure and dynamics in a subtropical wetland-lake system. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 19, p. 315-329, 2007.
- DIEL M, CASTILHOS RMV, SOUSA RO ET AL (2007) Nutrientes na água para irrigação de arroz na região sul do Rio Grande do Sul, Brasil. *Ciência Rural*, 37(1): 102-109.
- DULAIOVA H, PETERSON R, BURNETT WC. A multi-detector continuous monitor for assessment of ^{222}Rn in the coastal ocean. *J Radioanal Nucl Chem* 2005;263(2):361–5.
- ELWELL, W.T.; GIDLEY, J.A.F., 1961. Atomic-absorption spectrophotometry. In: *International series of monographs in analytical chemistry* (vol. 6). Oxford : Pergamon Publisher. 102 p.
- EMANUELLI, T.; SCANDIUZZI, M. Validação de processos na indústria farmacêutica. In: *Congresso de produtos farmacêuticos e cosméticos, 2000*. Rio Grande do Sul.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency. *Constructed wetlands treatment of municipal wastewaters – manual*. National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, EUA, EPA/625/R-99/010, 154 p., 2000.
- ESPIRES, R. C. Aspectos da metodologia analítica do metronidazol. São Paulo, 1998. 136 f. *Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.*
- EWING, .W. *Analytical instrumentation handbook*. Marcel Dekker Inc., New York, 1990.
- EWING, G.W. *Métodos instrumentais de análise química*. Volume 1. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 1972.
- FEPAM. *Atividade de Irrigação por Comitê*. C. L.M.S. Gonçalo: 305 p. 2007.
- FETTER, C. W. *Applies Hydrogeology*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc. 2001.
- FICARIS, M. *Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)*.

- Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. Arquitetura e Urbanismo. 2004. 138p.
- FILHO, H. J. I..Determinação de Co, Cu, Fe, Mn e Mo em tântalo com alta pureza usando espectrometria por absorção atômica em forno de grafite. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. 1999.
- FILHO, V. R. A., 2006. Avaliação comparativa de procedimentos para o preparo de amostras agroindustriais na determinação de elementos inorgânicos por técnicas espectrométricas. Tese doutorado do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. 142 p.
- FRIEDRICH A. C., NIENCHESKI, L. F., SANTOS, I.R. (2006) Dissolved and particulate metals in Mirim Lagoon, Brazil-Uruguayan border. *J. Coast. Res.*, SI 39: 1036-1039.
- FRIEDRICH, A. C. Hidroquímica da Lagoa Mirim- RS. 134 p. Dissertação (Mestrado). Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2004.
- FRIEDRICH, A. C., NIENCHESKI, F., & SANTOS, I.R., 2004. Dissolved and particulate metals in Mirim lagoon, Brazil-Uruguayan border. *Journal of Coastal Research*, SI 39.
- FRITZ S.J. (1994) A survey of charge-balance errors on published analyses of potable ground and surface waters. *Ground Water* 32(4):539–546.
- GARCIA, C. A. E. Características Hidrográficas. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo Sul do Brasil. Rio Grande: Ecoscientia, 1998. p 18-21.
- GARCIA, G.E., ANDREU, V., & BOLUDA, R., 1996. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 92(1): 19-25.
- GARP - Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Agroquímicos; Manual de Resíduos de Agroquímicos em Alimentos. 1999.

- GILBERT, J. Groundwater systems and their boundaries. Conceptual framework and prospects in groundwater ecology. *Verh Internat Verein Limnology*, 24:1605-1608, 1991.
- GODOY, J.M., CARVALHO Z.L., FERNANDES, F.C.. (2006) ^{228}Ra and ^{226}Ra in coastal seawater samples from the Ubatuba region - Brazilian southeastern coastal region. *Braz J Chem Soc* 17(4):730–736.
- GUEVARA-RIBA, A., SAHUQUILLO, A., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., RUBIO, R. Comparison of three strategies to evaluate uncertainty from in-house validation data. A case study: mercury determination in sediments. *Anal. Bioanal. Chem.* (2006).385:1298-1303.
- INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial); Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008, Rio de Janeiro, 2003.
- ICH. International Conference on Harmonisation. Validation of Analytical Procedures: Definitions and Terminology, Q2A (CPMP/ICH/381/95), 1995.
- ISO. International Standard Organization; Statistics-Vocabulary and Symbols-Part 1: Probability and General Statistical Terms, ISO 3534-1, 1993.
- IRGA (2001) Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o sul do Brasil. IRGA - Instituto Riograndense do Arroz, Porto Alegre, 128 pp.
- JENKE, D. R.; Chromatographic Method Validation: A Review of Current Practices and Procedures. Part II. Guidelines for Primary Validation Parameters. *Instrument. Sci. Technol.* pp 19-35, 26, 1, 1998.
- KIM G, HWANG DW. Tidal pumping of groundwater into the coastal ocean revealed from submarine Rn-222 and CH_4 monitoring. *Geophys Res Lett* 2002;29. doi:10.1029/2002GL015093.
- KNOPPERS BA, BIDONE ED, J.J. A (1999) Environmental geochemistry of coastal lagoon systems of Rio de Janeiro, Brazil. FINEP/Programa de Geoquímica UFF, Rio de Janeiro, 210 pp.

- L'vov, B.V. The analytical use of AA spectra. *Spectrochim. Acta* 17. 1961. p.761-770.
- LEAL, A.A.X., HENRIQUES, C.A., LUNA, A.S. Validação e estimativa da incerteza do método de determinação de fósforo por espectrofotometria UV-Vis. *Revista Analytica* • N°32. 2008.
- LEÃO MI, RISSO A, FACCIONI F (1998) O comportamento das águas subterrâneas na bacia hidrográfica da Lagoa Mirim, IV Congresso Latino Americano de Hidrologia Subterrânea. UNESCO, Montevideo, pp. 1079-1092.
- LEITE, F.; Validação em Análise Química, 4a ed., Editora Átomo: Campinas, 2002.
- LESACK, L. 1995. Seepage exchange in an Amazon floodplain lake. *Limnol. Oceanogr.* 40:598-609.
- MACHADO, C. S. ; NIENCHESKI, L. F. H. ; ATTISANO, K.K. Principais fontes do aquífero freático costeiro localizado entre a Lagoa dos Patos (RS) e o Oceano Atlântico.. In: XII Congresso Latino Americano de Ciências do Mar XII COLACMAR, 2007, Florianópolis. Livro de resumos, 2007. p. 460.
- MAÎTRE, V.;COSANDEYB, A.; DESAGUERA, E.; PARRIAUX, A. Effectiveness of groundwater nitrate removal in a river riparian area: the importance of hydrogeological conditions. *Journal of Hydrology.* 278:76-93, 2003.
- MARTÍ, E.;FISCHER, S.G.; SCHADE, J. D.; WELTER, J.R.;GRIMM, N. B. . Hydrological and chemical linkages between the active channel and the riparian zone in an arid land stream. *Verh Internat. Verein. Limnol.*, 27:442-447, 2000.
- MASSMANN, H.. The comparison of AA and AF in the raphite cuvette. *Spectrochim. Acta.* 23 B. 1968. p.215-226.
- MCGOWAN KT, MARTIN JB (2007) Chemical composition of mangrove-generated brines in Bishop Harbor, Florida: Interactions with submarine groundwater discharge. *Mar. Chem.*, 104(1-2): 58-68.
- MELLOUL, A., & AZMON, B., 1997. A graphic expression of salinization and pollution of groundwater: the case of Israel's groundwater. *Environmental Geology*, 30(1/2): 126-136.

- MICHAEL HA, MULLIGAN AE, HARVEY CF. Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. *Nature* 2005;436:1145–8.
- MILANI, I. C. B., Avaliação polarográfica de Metais em Ambientes do Sistema Patos-Mirim. 2004. Dissertação de Mestrado em Engenharia Oceânica - Universidade Federal do Rio Grande.
- MILANI, I.C.B ; Andrade, Carlos ; ATTISANO, K. K. ; NIENCHESKI, Luis Felipe Hax ; SANTOS, I. R. ; Burnett, William . Fluxos subterrâneos de nutrientes e metais traço para a Lagoa Mangueira (RS). In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVI Encontro Nacional de perfuradores de Poços, 2008, Natal/RN. Águas Subterrâneas e XVI Encontro Nacional de perfuradores de Poços, 2008.
- MILANI, I.C.B.; NIENCHESKI, Luis Felipe ; MILANI, M. R. . Minimização da contaminação na determinação de metais traço em águas naturais. *Vetor (FURG)*, v. 15, p. 93-99, 2005.
- MILLERO FJ (1996) *Chemical Oceanography*. CRC Press, Boca Raton, 469 pp.
- MIRLEAN N, ANDRUS VE, BAISCH P ET AL (2003) Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, 46(11): 1480-1484.
- MOORE, W.S., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and seawater. *Mar. Chem.*, 65:111-125.
- NIENCHESKI, L. F. H. ; JAHNKE, R. A. . Benthic respiration and inorganic nutrient fluxes in the estuarine region of Patos Lagoon (Brazil). *Aquatic Geochemistry*, Holanda, v. 8, n. 3, p. 135-152, 2002.
- NIENCHESKI, L. F. H.; WINDOM, Herbert L ; MOORE, Willard S ; JAHNKE, Richard . Submarine Groundwater Discharge of Nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. *Marine Chemistry*, v. 106, p. 546-561, 2007.
- OLIVEIRA J, COSTA P, BRAGA ES (2006) Seasonal variations of Rn-222 and SGD fluxes to Ubatuba embayments, Sao Paulo. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 269(3): 689-695.

- OXTOBEE, J., AND NOVAKOWSKI, K. 2002. A field study of groundwater/surface water interaction in a fractured bedrock environment. *J. Hydrol.*, 269(2002), 169-193.
- PASTEELNICK, L.A. Analytical methods validation. In: BERRY, I.R., NASH, R.A., eds. *Pharmaceutical process validation*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1993. cap.13, p.411-428. 1993.
- PECORA, M. Validação de métodos analíticos. São Paulo, 2000. Apostila, p. 1-45.
- PILLSBURY LA, BYRNE RH (2007) Spatial and temporal chemical variability in the Hillsborough River system. *Mar. Chem.*, 104(1-2): 4-16.
- RADKE LC, HOWARD KWF, GELL PA (2002) Chemical diversity in south-eastern Australian saline lakes. I: geochemical causes. *Marine and Freshwater Research*, 53(6): 941-959, doi:10.1071/MF01231.
- RIBANI, M.;BOTTOLLI, G.B.C.;COLLINS,H.C.;et al, Validation for chromatographic and electrophoretic methods. *Química Nova* vol 27(5), 771-780,2004.
- SANTOS, I. R. ; BAISCH, PAULO ; LIMA, GUILHERME T.N.P. SILVA-FILHO, EMMANOEL VIEIRA. (2004) Nutrients in surface sediments of Mirim lagoon, Brazil-Uruguay border. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 16(1): 85-94.
- SANTOS, I. R. ; BAISCH, PAULO ; LIMA, GUILHERME T.N.P. ; SILVA-FILHO, EMMANOEL VIEIRA. Metais pesados em sedimentos superficiais da lagoa Mirim, fronteira Brasil-Uruguay. *Geochimica Brasiliensis*, v. 17, n. 1, p. 37-47, 2003.
- SANTOS, I. R., F. NIENCHESKI, W. BURNETT, R. PETERSON, J. CHANTON, C. F. F. ANDRADE, I. B. MILANI, A. SCHMIDT E K. KNOELLER. Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. *Journal of Hydrology*, v.353, n.3-4, p.275-293. 2008.
- SANTOS, I. R.; MACHADO, M. I. C. S.; NIENCHESKI, L. F. ; BURNETT, W. ; MILANI, I. ; ANDRADE, C. ; PETERSON, R. ; CHANTON, J. ; BAISCH, P., 2008a. Major ion chemistry in a freshwater coastal lagoon from Southern Brazil (Mangueira Lagoon): Influence of groundwater inputs. *Aquatic Geochemistry*, v. 14, p. 133-146.
- SCHWARTZ, M.C., 2003. Significant groundwater input to a coastal plain estuary: assessment from excess radon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 56 (1), 31–42.

- SHABIR, G. A.; J. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization. *Journal of Chromatography A*, v. 987, p.57-66, 2003.2003, 987, 57.
- SMEDLEY, P.L., NICOLLI, H.B., MACDONALD, D.M.J., BARROS, A.J., & TULLIO, J.O., 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3): 259-284.
- SMITH, A.J., 2004. Mixed convection and density-dependent seawater circulation in coastal aquifers. *Water Resources Research* 40 (W08309).
- SRINIVASAN, P.T., VIRARAGHAVAN, T., & SUVRAMANIAM, K.S., 1999. Aluminium in drinking water: an overview. *Water SA*, 25(1): 47-55.
- STRINGER, C. E., AND W. C. BURNETT, 2004. Sample bottle design improvements for radonemanation analysis of natural waters. *Health Physics* 87, 642-646.
- SWARTZ, M. E.; KRULL, I. S.; Validação de métodos cromatográficos. *Pharm. Technol.*, São Paulo, v.2, n. 3, p.12-20, 1998.
- SWARZENSKI, P.W., REICH, C., KROEGER, K.D., BASKARAN, M., 2007. Ra and Rn isotopes as natural tracers of submarine groundwater discharge in Tampa Bay, Florida. *Marine Chemistry* 104 (1–2), 69–84.
- TABBAL, D.F., BOUMAN, B.A.M., BHUIYAN, S.I., SIBAYAN, E.B., & SATTAR, M.A., 2002. On-farm strategies for reducing water input in irrigated rice; case studies in the Philippines. *Agricultural Water Management*, 56(2): 93-112.
- THOMPSON, G.W. & REYNOLDS, J. R. Atomic Absorption fluorescence and flame spectroscopy. A practical approach. Charles Griffin Company Ltda. London, 1978.
- THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R.; Harmonised guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. *Pure Appl. Chem.* 74: 835-855, 2002.

- TOMAZELLI, L. J. & VILLWOCK, J. A. 2005. Mapeamento Geológico de Planícies Costeiras. O exemplo da costa do Rio Grande do Sul. Gravel, vol 3: p. 109-116.
- UNITED STATES PHARMACOPEIA (USP). 24. ed. Rockville U.S.: Pharmacopeial Convention, 1999. p. 2149-2163.
- UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION: USPC Pharmacopeia 24, Validation of Compendial Methods . 1225. Rockville, 1999.
- VESTERGAARD O, SAND-JENSEN K (2000) Alkalinity and trophic state regulate aquatic plant distribution in Danish lakes. *Aquatic Botany*, 67(2): 85-107.
- VIANA FV (2005) Composição iônica das precipitações atmosféricas de Rio Grande/RS. BSc. Monograph Thesis, FURG, Rio Grande, 88 pp.
- VIEIRA, H., Aspectos sedimentológicos da Lagoa Mirim. Ph.D. Tese, Porto Alegre, 1995.
- VILLANUEVA A.O.N, MOTTA-MARQUES, D., TUCCI, C.E.M. (2000). The Taim wetland conflict: A compromise between environment conservation and irrigation. *Water Int.*, 25(4): 610-616.
- VILLANUEVA, A.O. N. 1997. Simulação de áreas de inundação dinâmicas: canais compostos e wetlands. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 125 p.
- VILLWOCK, J.A., TOMAZELLI, L.J. (1995) Geologia costeira do Rio Grande do Sul. *Notas Técnicas*, 8: 1-45.
- WELZ, B. Atomic absorption spectrophotometry. Second Edition VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim Federal Republic of Germany, 1985.
- WELZ, B. Chemical interferences in graphite furnace AAS. In: First Rio Symposium on Furnace Atomic Absorption Spectrometry. PUC – RJ., 1988.
- WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry. 3 ed. Wiley-VHC, Weinheim, FRG, 1999.

WINDOM HL, MOORE WS, NIENCHESKI F ET AL (2006) Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 102: 252-266.

ZEKTSER IS, LOAICIGA HA (1993) Groundwater fluxes in the global hydrologic cycle: past, present and future. *J. Hydrol.*, 144: 405-427.

ZHANG, M., GENG, S., & SMALLWODD, W., 1998. Assessing groundwater nitrate contamination for resource and landscape management. *Ambio*, 27(3): 170-174.

ANEXOS

ANEXO 1

Parâmetros dos métodos de EAA –
FG para os metais Fe, Cd, Cu, Cr, Zn e
Pb.

Parâmetros do método do Fe:

Parâmetros do método		
Nome do método	idel 2008	
Criado em	31/03/2008	18:33

Espectrometria			
Linha	248.3 nm	Intervalo	0.2 nm
Tipo de lâmpada	HCL	Corrente da lâmpada	10.0 mA
Modo de integração	área do pico	Tempo de integração	1.5s
PMT	547.0 v	Corrente D2-HCL	26.3 mA
Tempo AZ	2.0s	Suavização de pico	20/25
Atraso	0.3s		
(HC/BC) ganho	04:02	Ganho D2-HCL	médio

Forno				
Tipo de tubo	Parede		Ciclos de aquecimento	54
Temperatura de limpeza	2200 °C	Rampa	1000 °C/s	por 8s

Nº	tipo	Temp [°C]	Variação [°C/s]	Permanência [s]	tempo [s]
1	Secagem	85	5	5	14,2
2	Secagem	95	7	10	11,4
3	Secagem	120	7	10	13,6
4	Pirólise	1200	250	10	14,3
5	AZ*	1200	0	3	3
6	Atomizaçã	2400	FP	3	3,1
7	Limpeza	2400	0	3	3

Gas	
Inerte	Add
max	stop
stop	stop
stop	stop
max	stop

Ações	
AZ [s]	Int [s]
0	2,7

Parâmetros método do Chumbo:

Parâmetros do método		
Nome do método	Pb idel 2008	
Criado em	14/04/2008	18:20

Espectrometria			
Linha	217.0 nm	Intervalo	1.2 nm
Tipo de lâmpada	HCL	Corrente da lâmpada	5.0 mA
Modo de integração	altura do pico	Tempo de integração	2.0s
PMT	414.0 v	Corrente D2-HCL	5.2 mA
Tempo AZ	2.0s	Suavização de pico	25/abr
Atraso	0.0s		
(HC/BC) ganho	04:01	Ganho D2-HCL	mínimo

Forno				
Tipo de tubo	Parede		Ciclos de aquecimento	87
Temperatura de limpeza	2000 °C	Rampa	1000 °C/s	por 10.0s

Nº	tipo	Temp [°C]	Varição [°C/s]	Permanência [s]	tempo [s]
1	Secagem	75	5	5	12,6
2	Secagem	95	7	10	12,9
3	Secagem	120	7	20	23,6
4	Pirólise	450	100	20	23,3
5	AZ*	450	0	3	3
6	Atomizaçã	2100	1800	3	3,9
7	Limpeza	2100	0	3	3

Gas	
Inerte	Add
max	stop
stop	stop
stop	stop
max	stop

Ações	
AZ [s]	Int [s]
0	2,7

Parâmetros do método do Cd:

Parâmetros do método		
Nome do método	Cd idel 2008	
Criado em	14/04/2008	16:11

Espectrometria			
Linha	228.8 nm	Intervalo	0.8 nm
Tipo de lâmpada	HCL	Corrente da lâmpada	5.0 mA
Modo de integração	área do pico	Tempo de integração	3.0s
PMT	410.0 v	Corrente D2-HCL	5.6 mA
Tempo AZ	3.0s	Suavização de pico	20/25
Atraso	0.0s		
(HC/BC) ganho	04:02	Ganho D2-HCL	médio

Forno				
Tipo de tubo	Parede		Ciclos de aquecimento	342
Temperatura de limpeza	2000 °C	Rampa	768 °C/s	por 8s

Nº	tipo	Temp [°C]	Variação [°C/s]	Permanência [s]	tempo [s]
1	Secagem	85	5	5	14,2
2	Secagem	95	7	10	11,4
3	Secagem	120	7	10	13,6
4	Pirólise	750	800	5	5,8
5	AZ*	750	0	4	4
6	Atomizaçã	2750	FP	3	3,1
7	Limpeza	2750	0	3	3

Gas	
Inerte	Add
max	stop
stop	stop
stop	stop
max	stop

Ações	
AZ [s]	Int [s]
0	3,7

Parâmetros do método do Cu:

Parâmetros do método		
Nome do método	Cu idel 2008	
Criado em	4/9/2008	11:05

Espectrometria			
Linha	324.8 nm	Intervalo	1.2 nm
Tipo de lâmpada	HCL	Corrente da lâmpada	3.0 mA
Modo de integração	área do pico	Tempo de integração	2.0s
PMT	381.0 v	Corrente D2-HCL	15.8 mA
Tempo AZ	2.0s	Suavização de pico	20/25
Atraso	0.0s		
(HC/BC) ganho	04:01	Ganho D2-HCL	mínimo

Forno				
Tipo de tubo	Parede		Ciclos de aquecimento	464
Temperatura de limpeza	2500 °C	Rampa	1000 °C/s	por 5s

Nº	tipo	Temp [°C]	Variação [°C/s]	Permanência [s]	tempo [s]
1	Secagem	75	5	4	11,6
2	Secagem	90	5	20	23
3	Secagem	120	7	20	24,3
4	Pirólise	1250	250	15	19,5
5	AZ*	1250	0	3	3
6	Atomizaçã	2400	FP	3	3
7	Limpeza	2400	500	3	3,1

Gas	
Inerte	Add
max	stop
stop	stop
stop	stop
max	stop

Ações	
AZ [s]	Int [s]
0	2,7

Parâmetros do método do Zn:

Parâmetros do método		
Nome do método	zn otimizado Roberto 14 12 07 teste	
Criado em	31/05/2008	17:24

Espectrometria			
Linha	213.9 nm	Intervalo	0.8 nm
Tipo de lâmpada	HCL	Corrente da lâmpada	5.0 mA
Modo de integração	área do pico	Tempo de integração	2.0s
PMT	416.0 v	Corrente D2-HCL	7.5 mA
Tempo AZ	2.0s	Suavização de pico	12/11
Atraso	0.0s		
(HC/BC) ganho	4:2	Ganho D2-HCL	médio

Forno				
Tipo de tubo	Parede		Ciclos de aquecimento	1
Temperatura de limpeza	2000 °C	Rampa	1000 °C/s	por 10.0s

Nº	tipo	Temp [°C]	Variação [°C/s]	Permanência [s]	tempo [s]
1	Secagem	85	5	5	17,4
2	Secagem	90	7	10	11,4
3	Secagem	120	7	20	23,6
4	Pirólise	900	100	10	17,8
5	AZ*	900	0	3	3
6	Atomizaçã	1800	1500	3	3,6
7	Limpeza	2300	500	3	4

Gas	
Inerte	Add
max	stop
min	stop
min	stop
max	stop

Ações	
AZ [s]	Int [s]
0	2,7

Parâmetros do método do Cr:

Parâmetros do método		
Nome do método	Cr idel 2008	
Criado em	4/8/2008	15:36

Espectrometria			
Linha	248.3 nm	Intervalo	0.2 nm
Tipo de lâmpada	HCL	Corrente da lâmpada	10.0 mA
Modo de integração	área do pico	Tempo de integração	1.5s
PMT	547.0 v	Corrente D2-HCL	26.3 mA
Tempo AZ	2.0s	Suavização de pico	20/25
Atraso	0.3s		
(HC/BC) ganho	04:02	Ganho D2-HCL	médio

Forno			
Tipo de tubo	Parede	Ciclos de aquecimento	54
Temperatura de limpeza	2200 °C	Rampa	1000 °C/s por 8s

Nº	tipo	Temp [°C]	Varição [°C/s]	Permanência [s]	tempo [s]
1	Secagem	85	5	5	14,2
2	Secagem	95	7	10	11,4
3	Secagem	120	7	10	13,6
4	Pirólise	1200	250	10	14,3
5	AZ*	1200	0	3	3
6	Atomizaçã	2400	FP	3	3,1
7	Limpeza	2400	0	3	3

Gas	
Inerte	Add
max	stop
stop	stop
stop	stop
max	stop

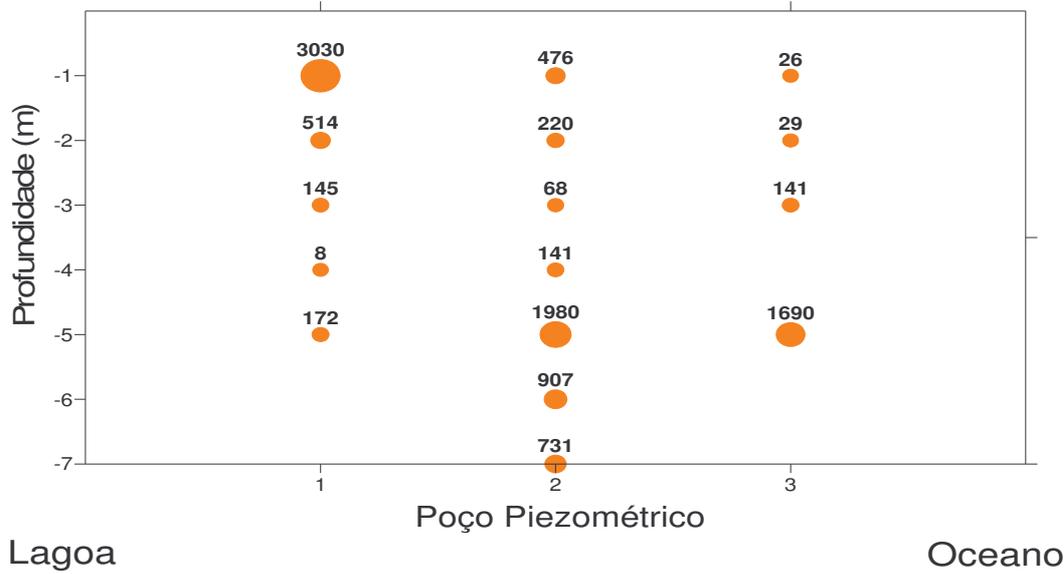
Ações	
AZ [s]	Int [s]
0	2,7

ANEXO 2

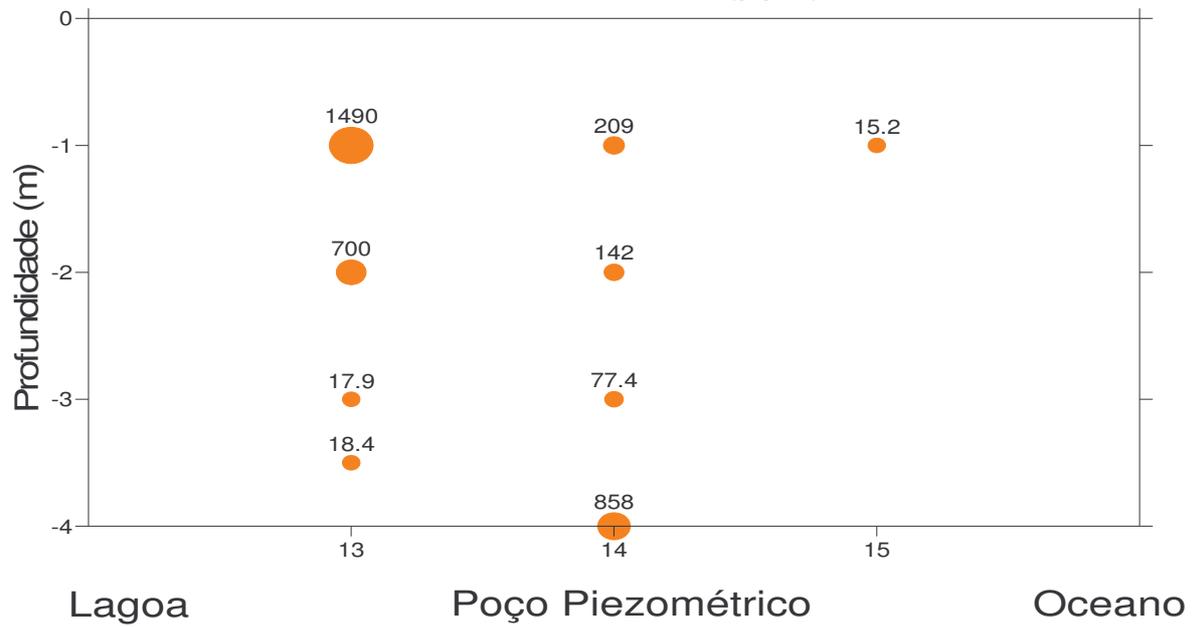
DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO DISSOLVIDO NA BARREIRA IV

PARTE SUL

INVERNO - Fe (ppb)

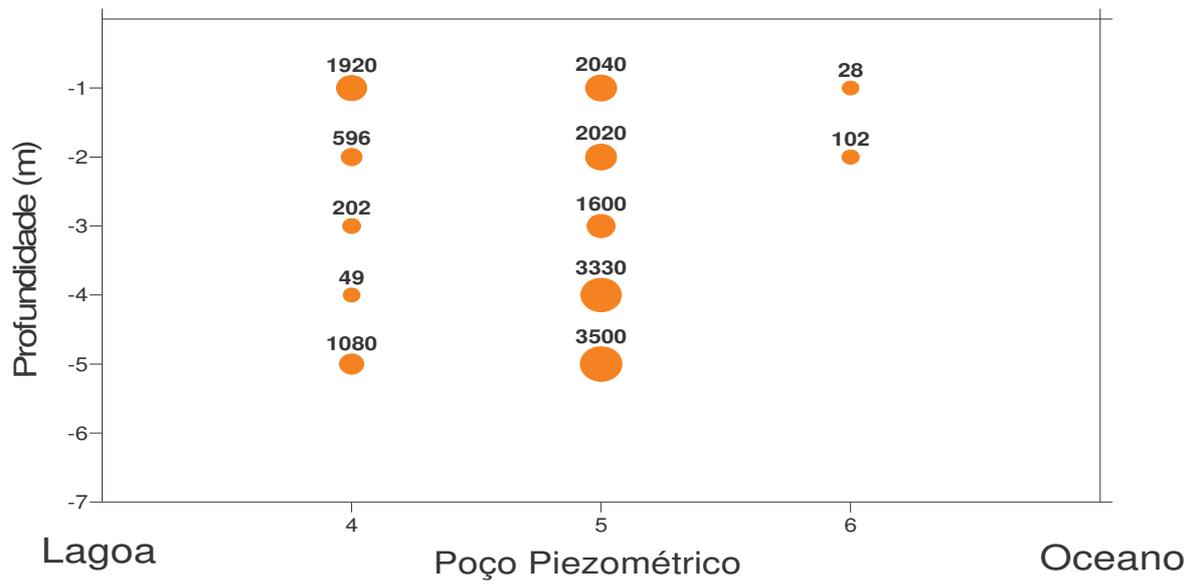


VERÃO- Fe (ppb)

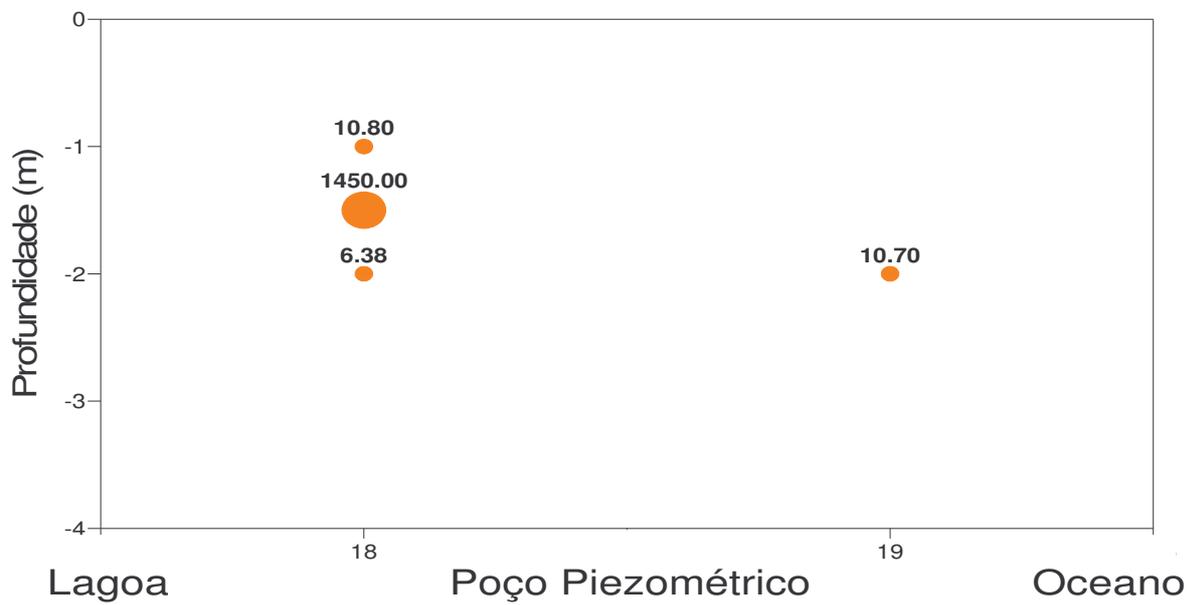


PARTE CENTRAL

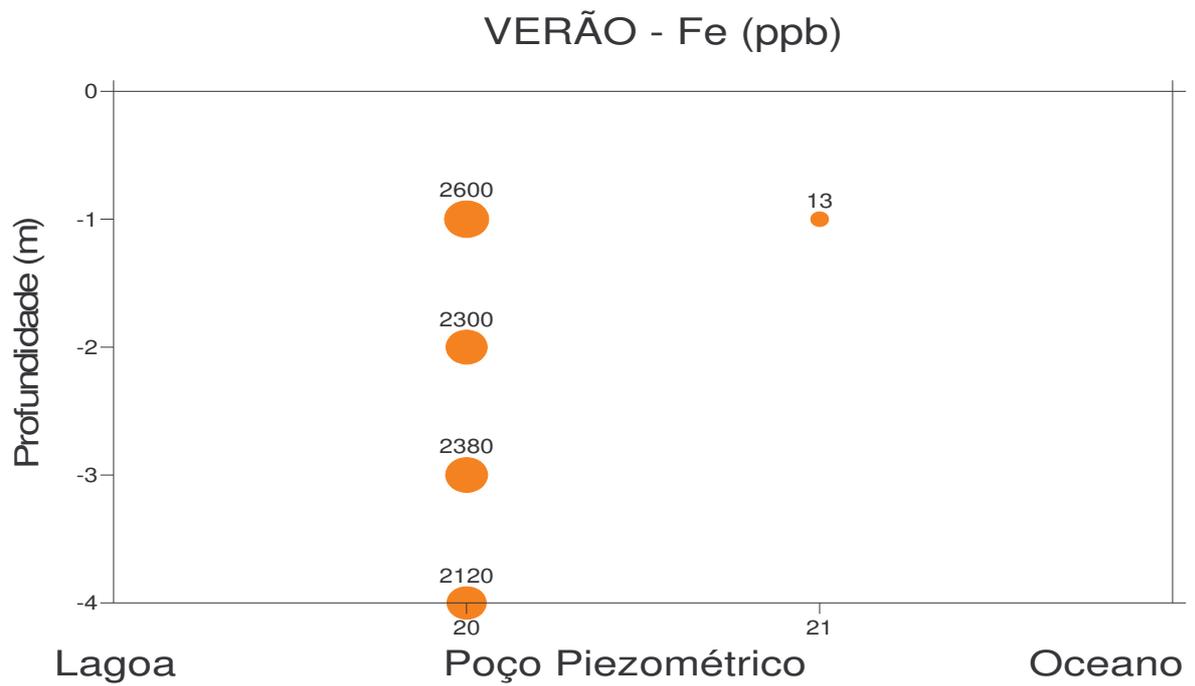
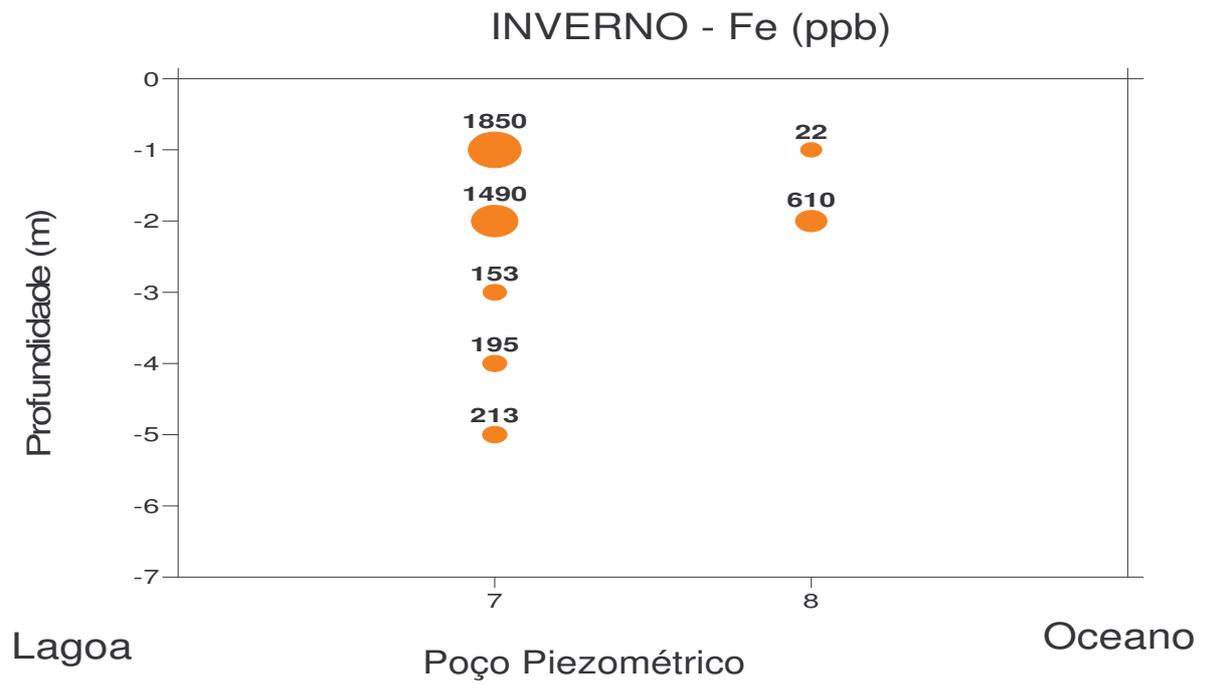
INVERNO - Fe



VERÃO - Fe (ppb)



PARTE NORTE

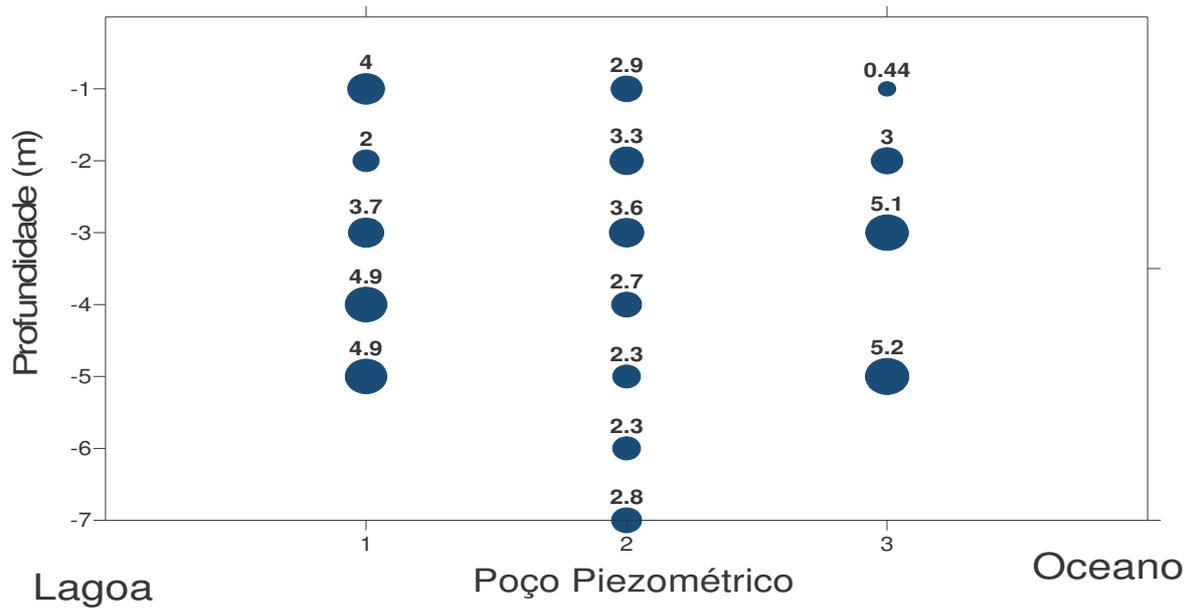


ANEXO 3

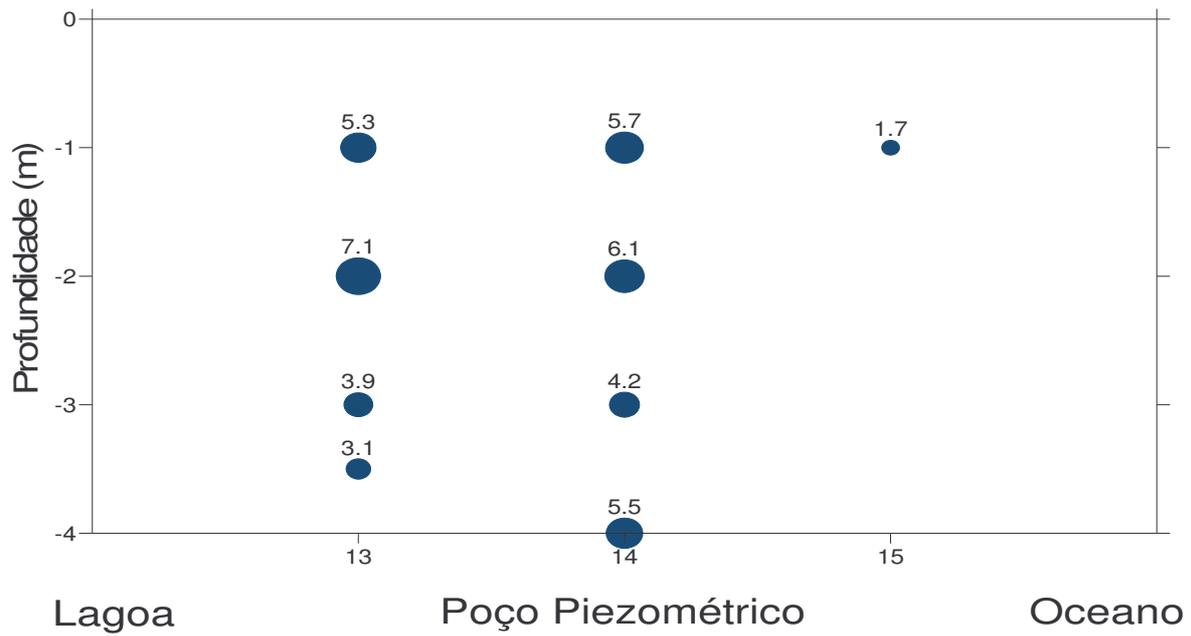
DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ZINCO DISSOLVIDO NA BARREIRA IV

PARTE SUL

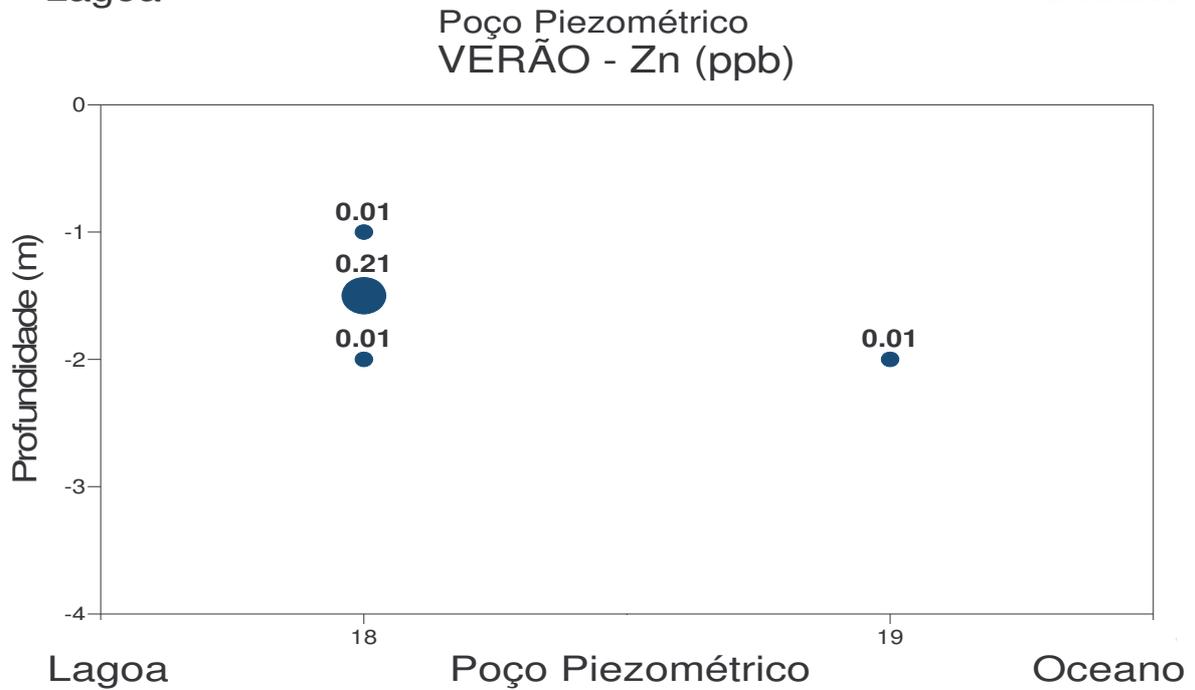
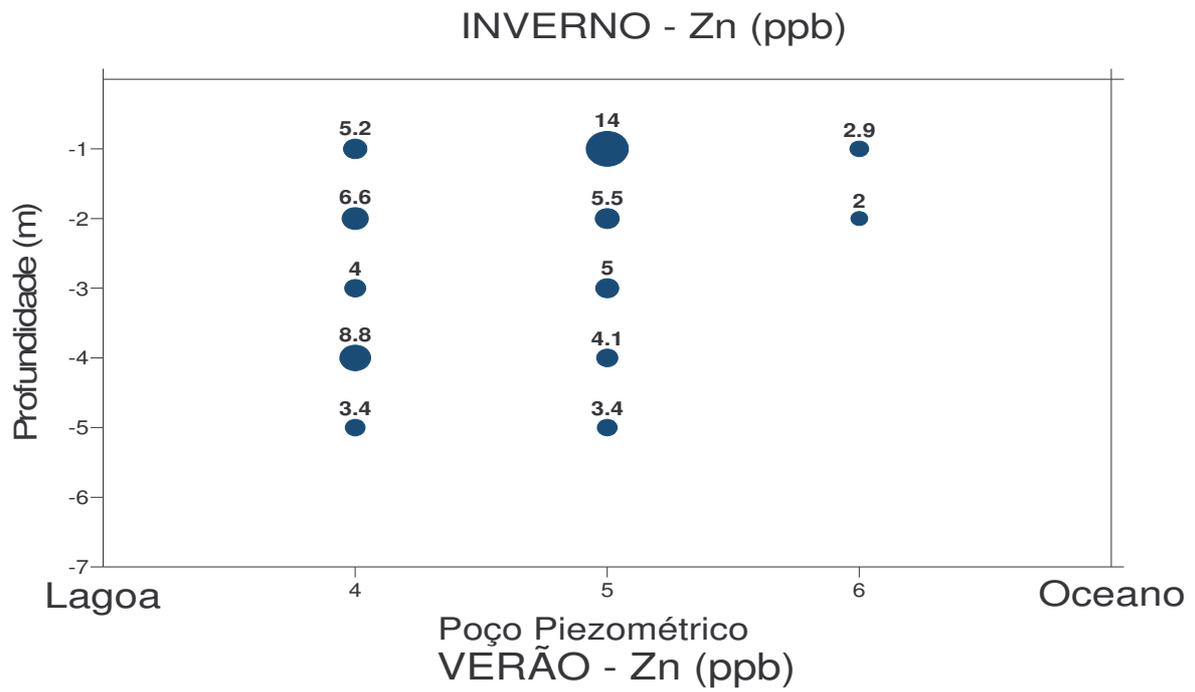
INVERNO - Zn (ppb)



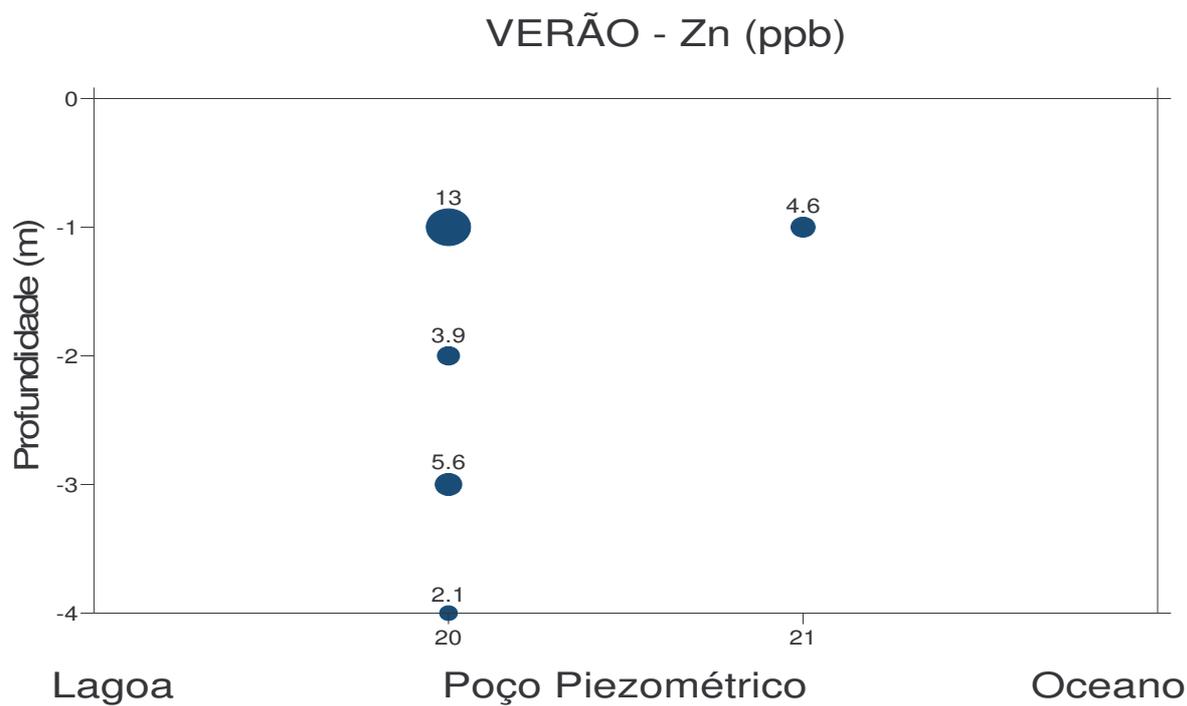
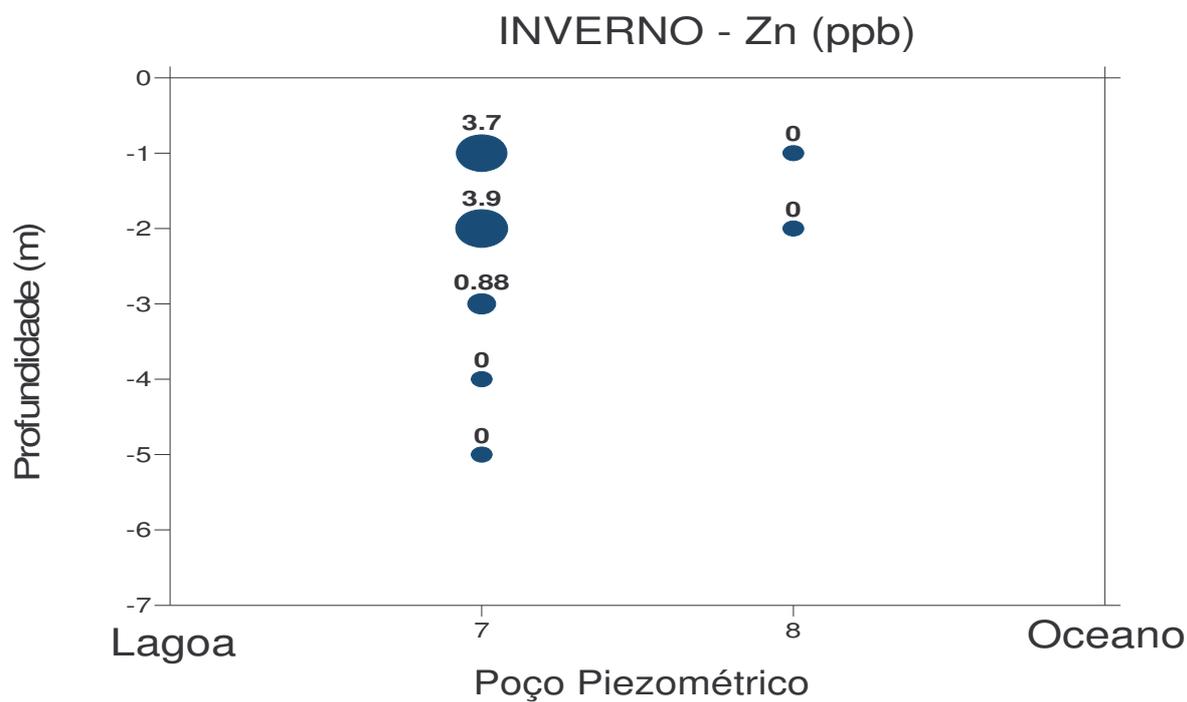
VERÃO - Zn (ppb)



PARTE CENTRAL



PARTE NORTE

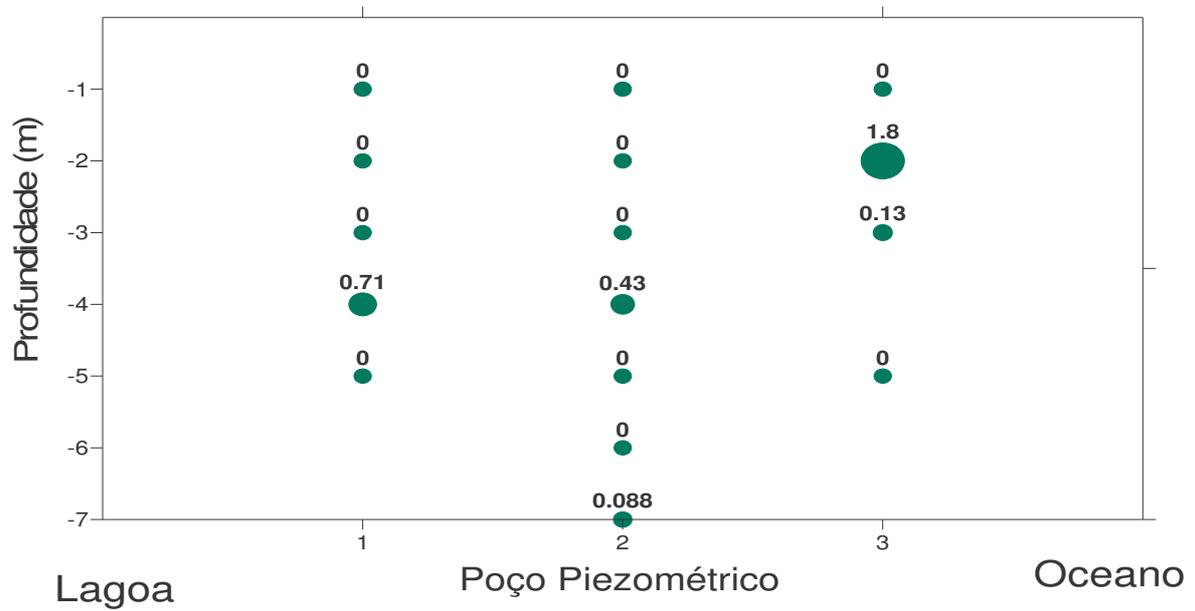


ANEXO 4

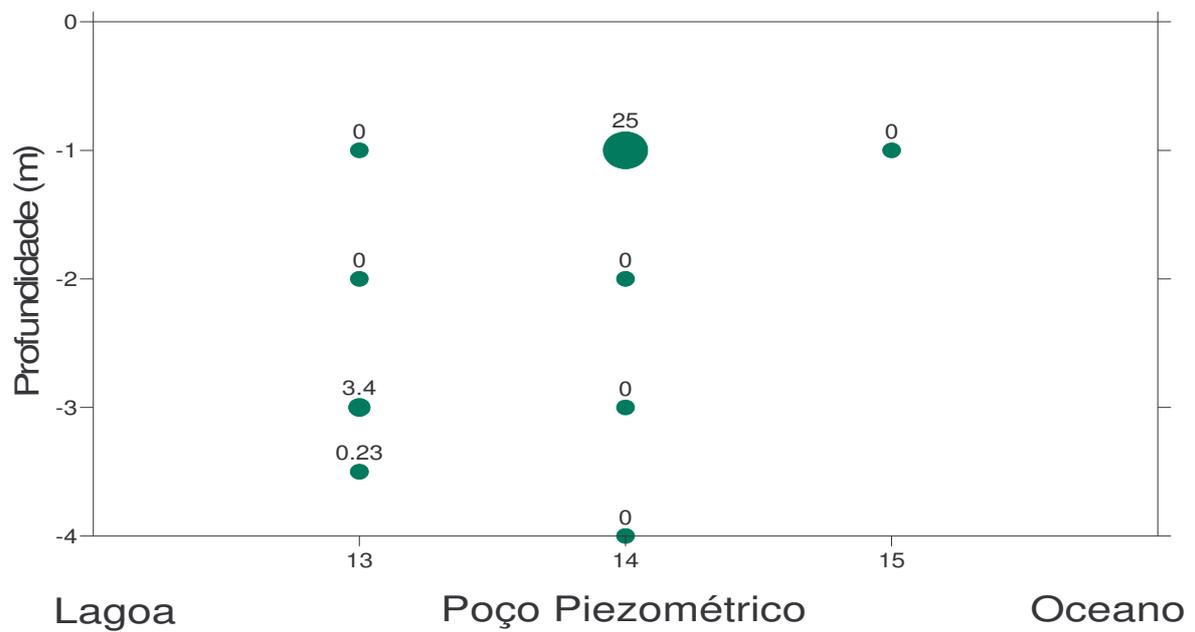
DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE COBRE DISSOLVIDO NA BARREIRA IV

PARTE SUL

INVERNO - Cu (ppb)

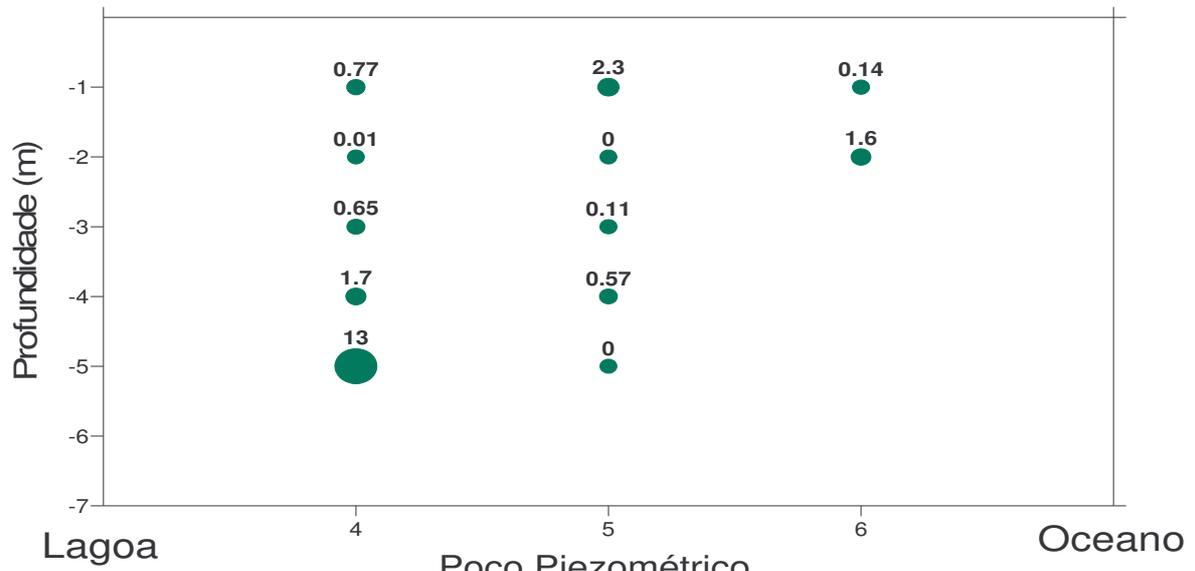


VERÃO - Cu (ppb)

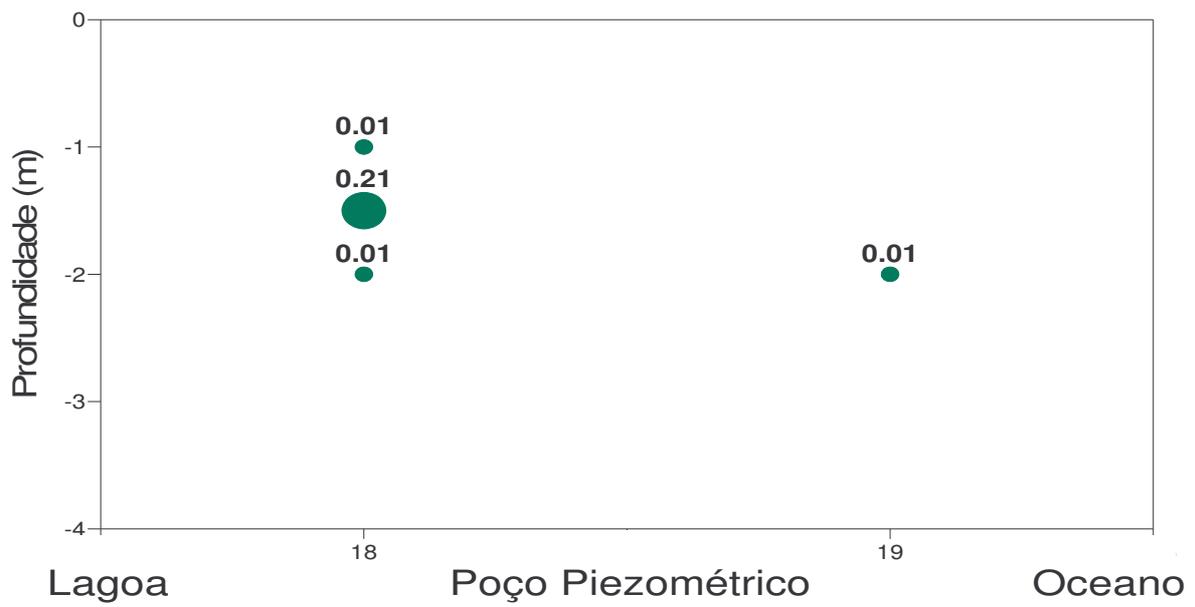


PARTE CENTRAL

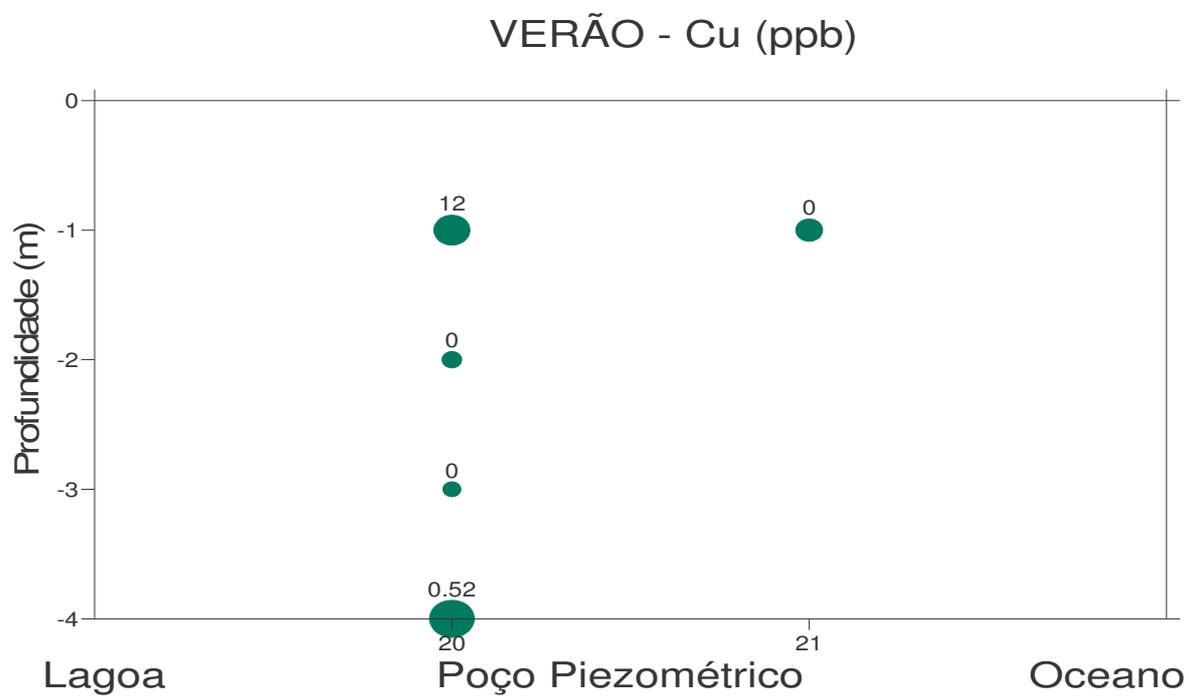
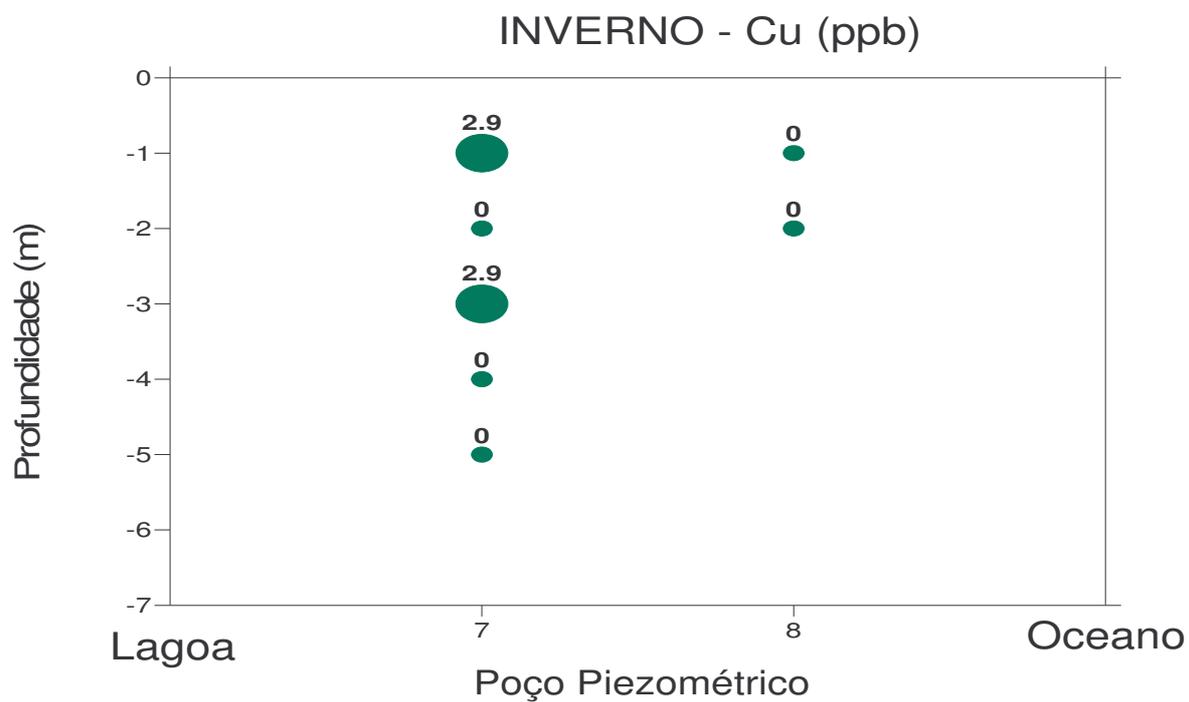
INVERNO - Cu (ppb)



VERÃO - Cu (ppb)



PARTE NORTE

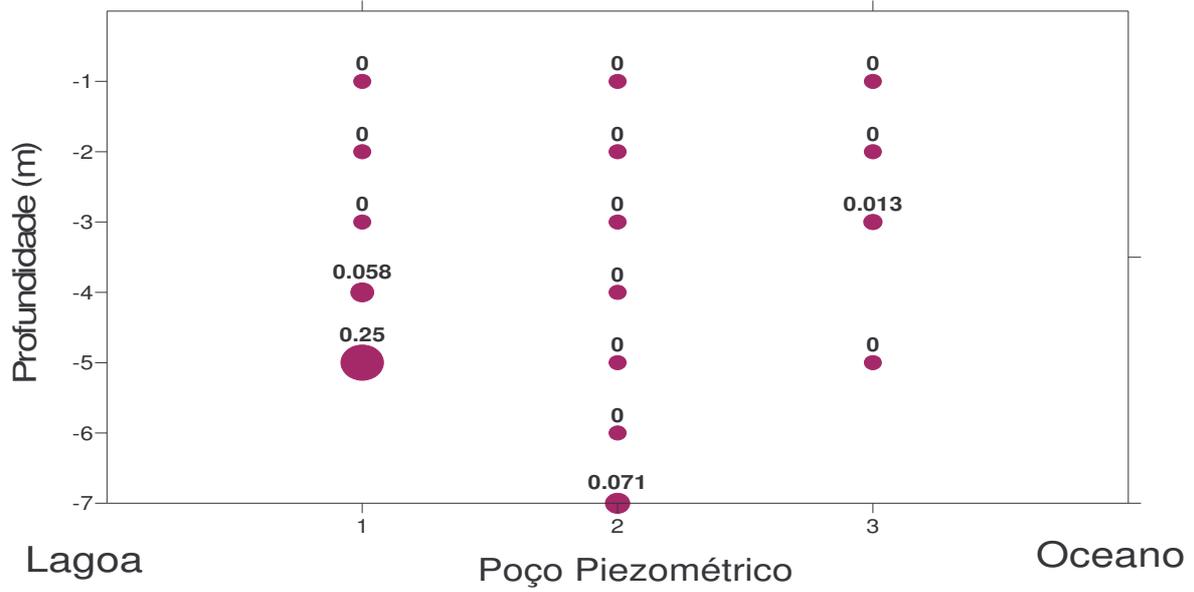


ANEXO 5

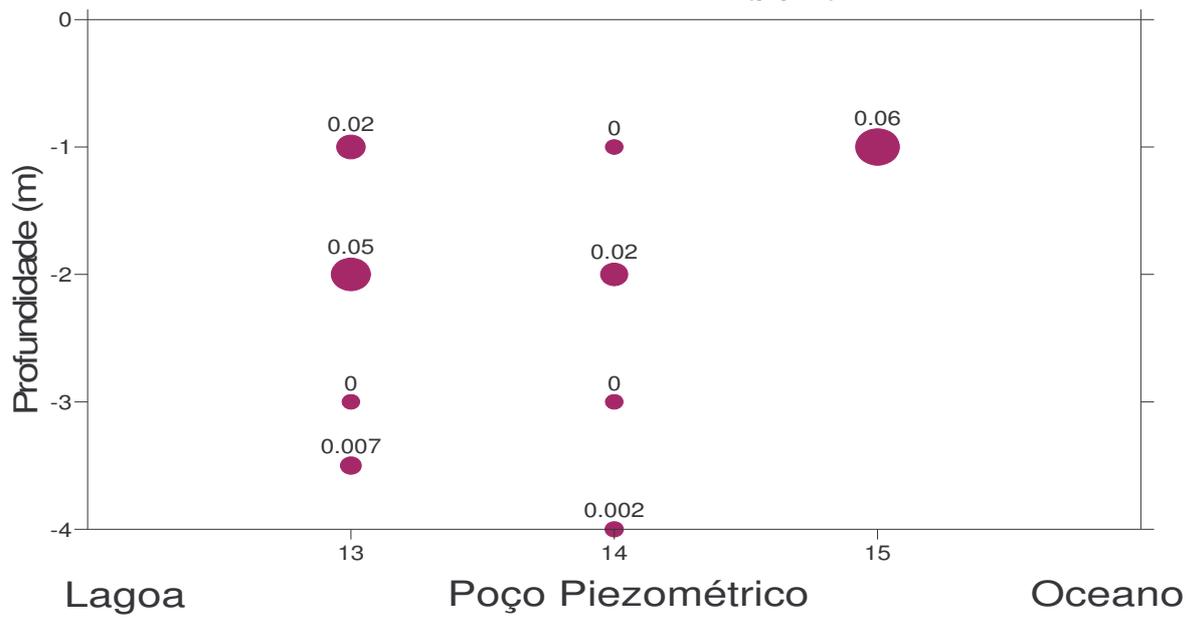
DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO DISSOLVIDO NA BARREIRA IV

PARTE SUL

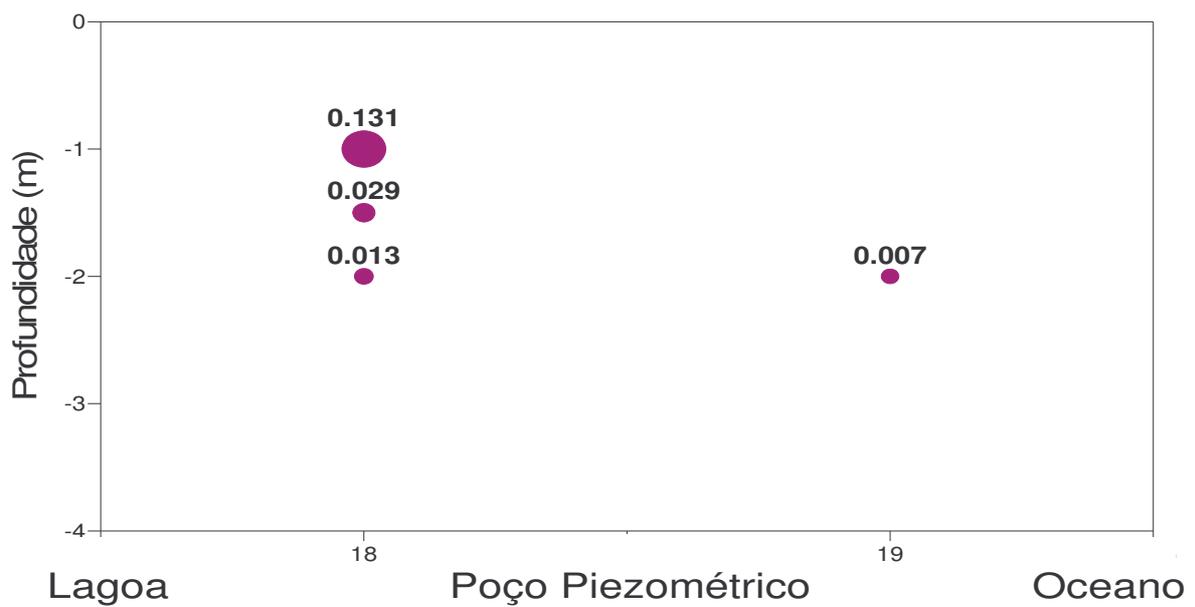
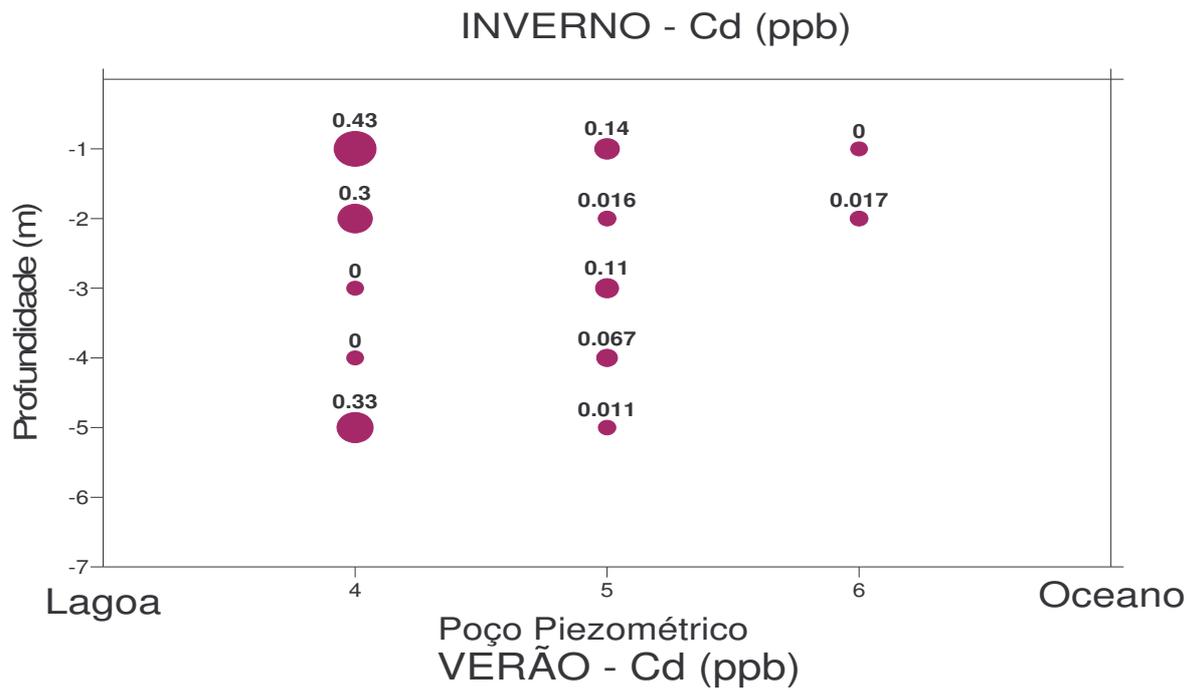
INVERNO - Cd



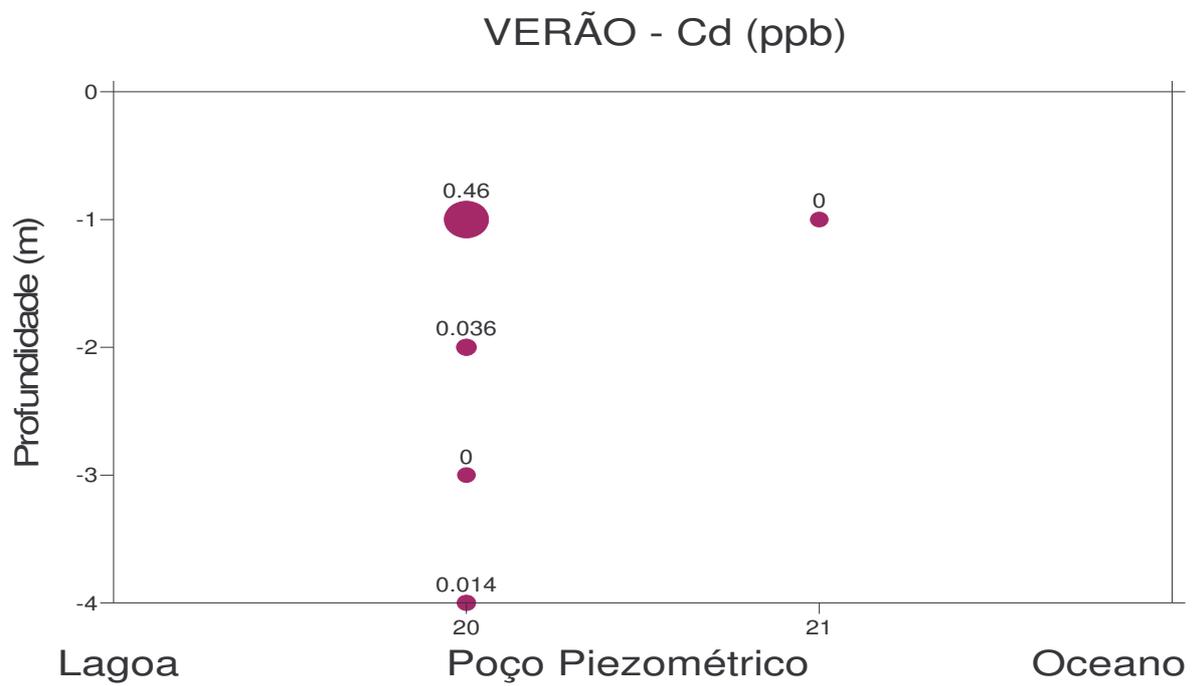
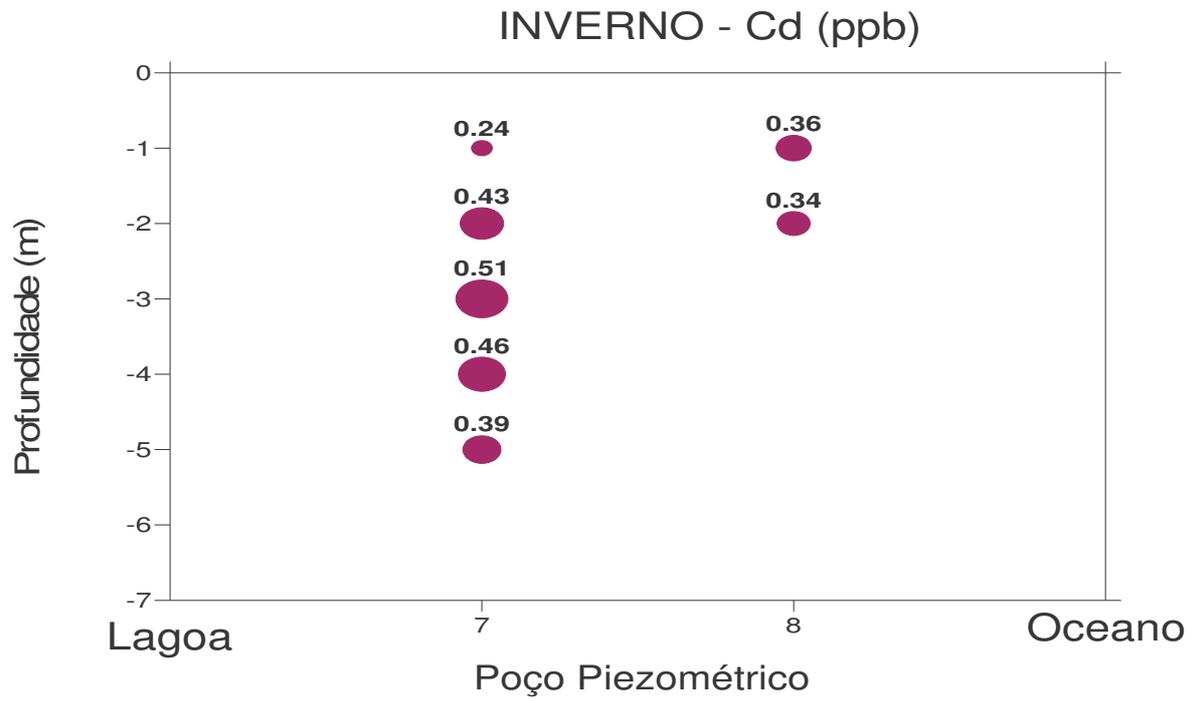
VERÃO - Cd (ppb)



PARTE CENTRAL



PARTE NORTE

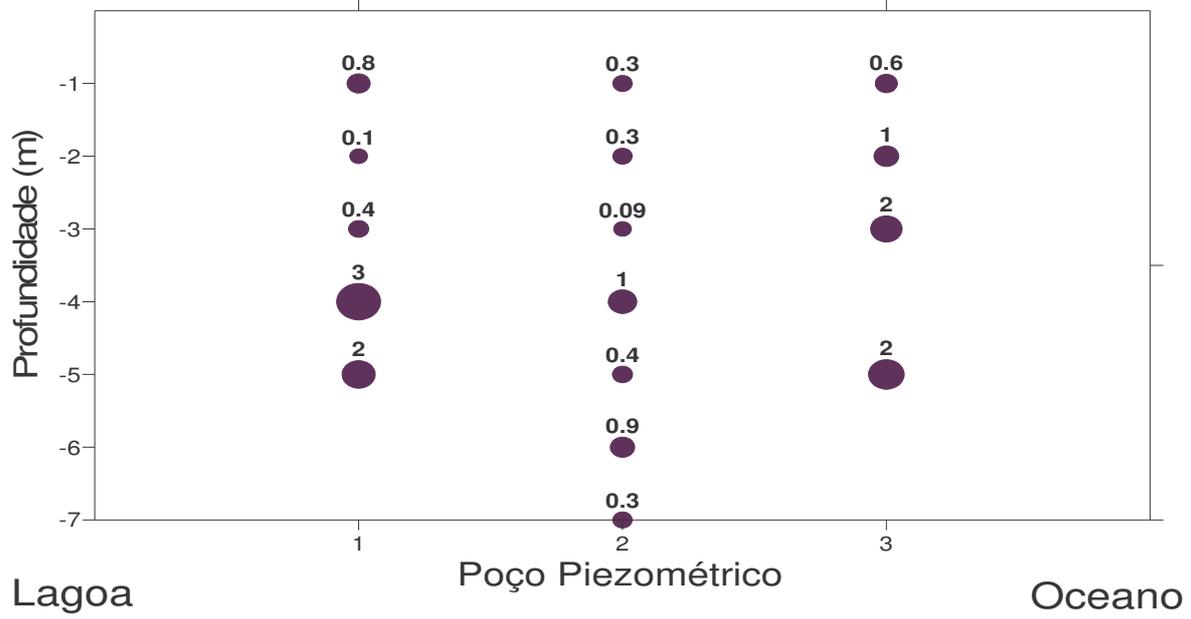


ANEXO 6

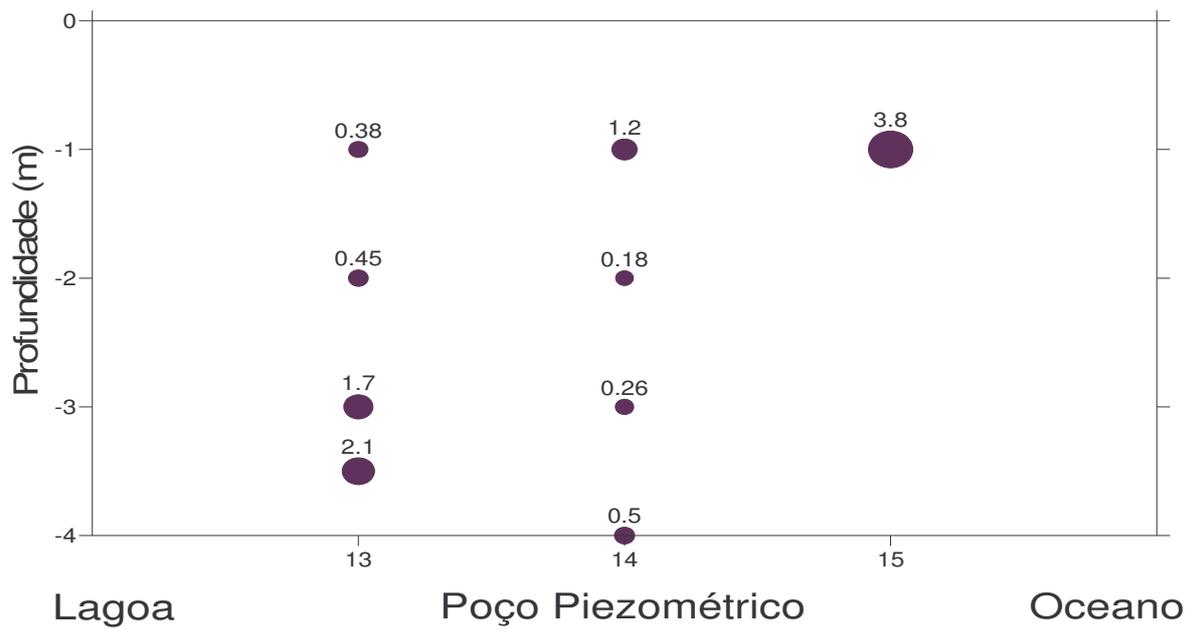
DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO DISSOLVIDO NA BARREIRA IV

PARTE SUL

INVERNO - Pb (ppb)

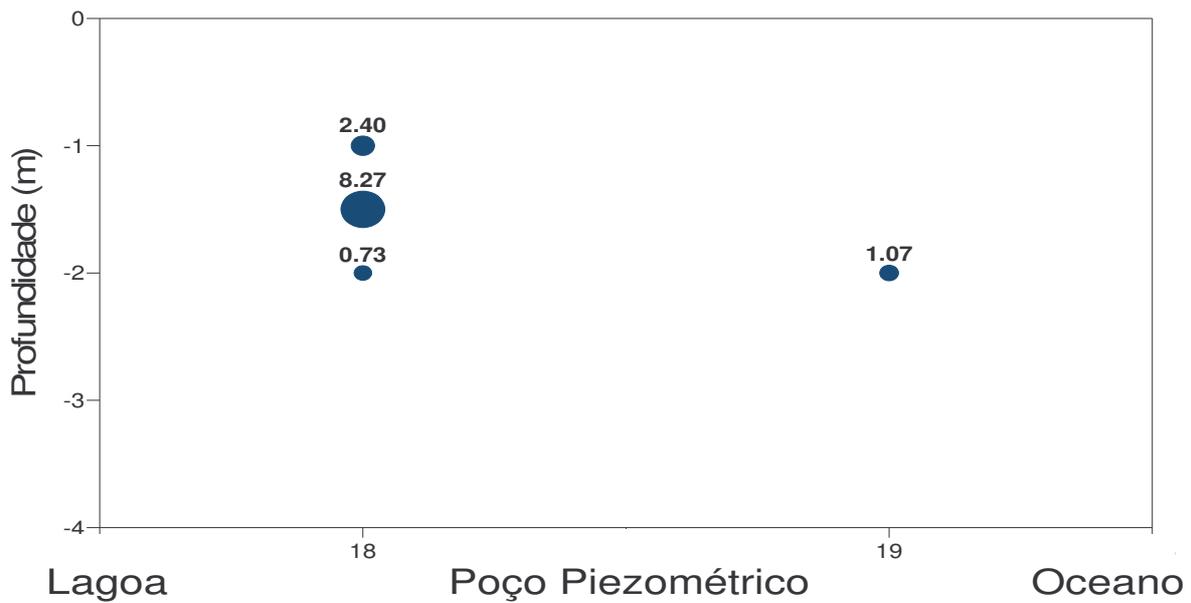
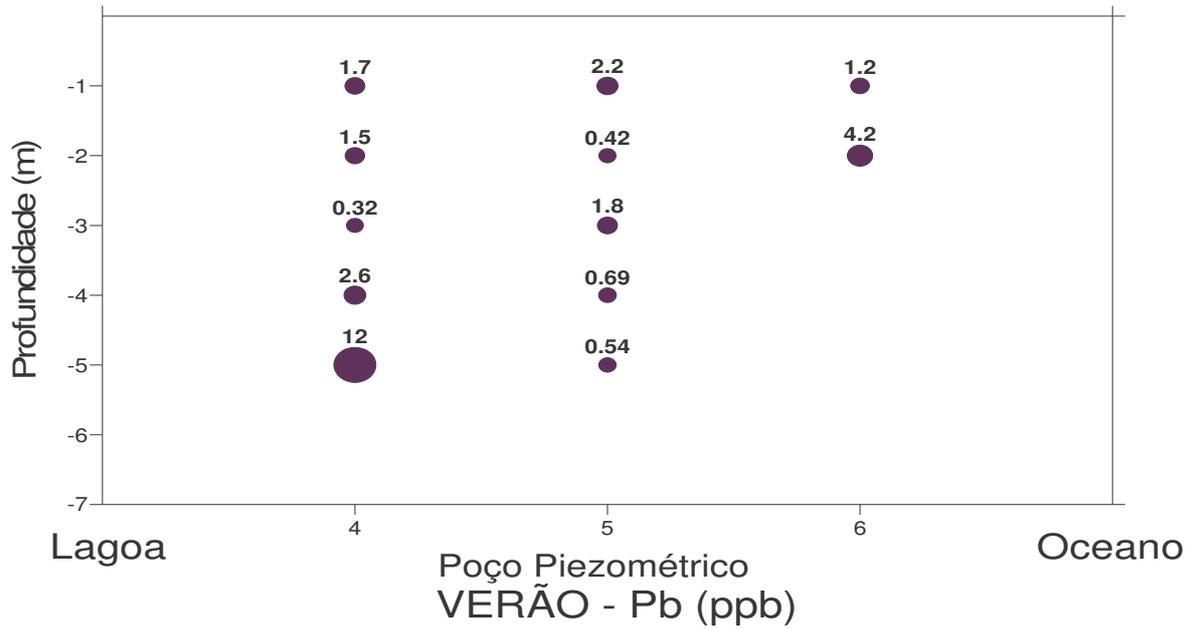


VERÃO - Pb (ppb)

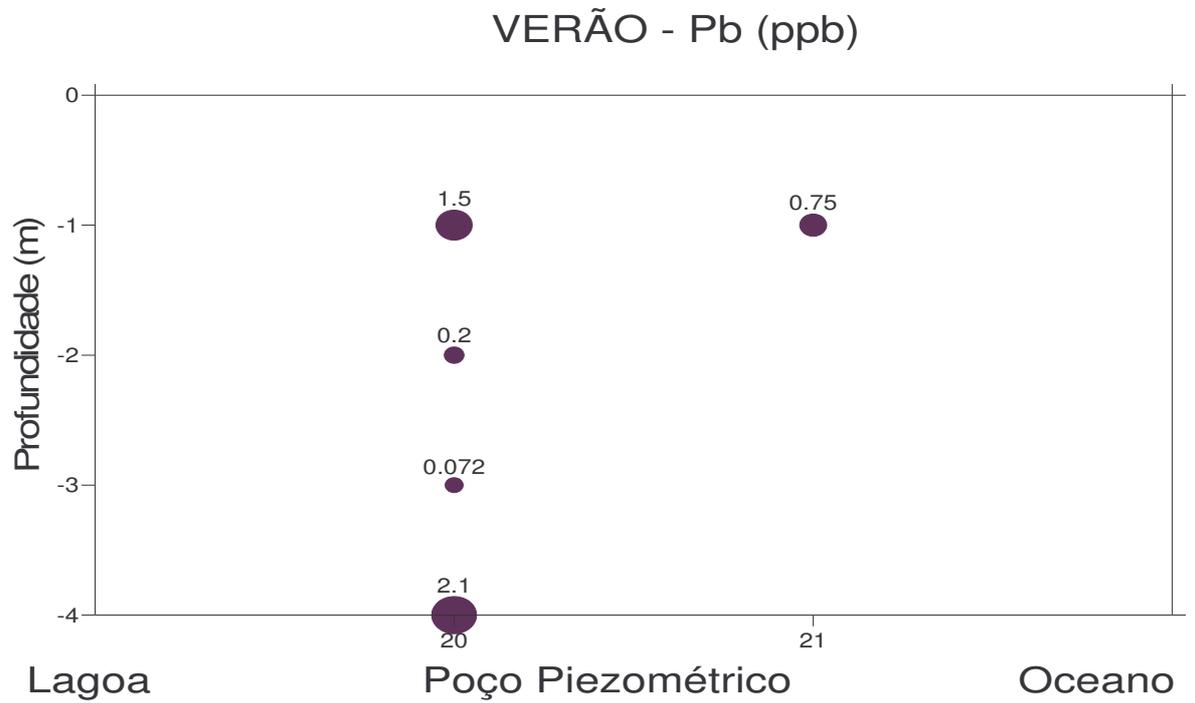
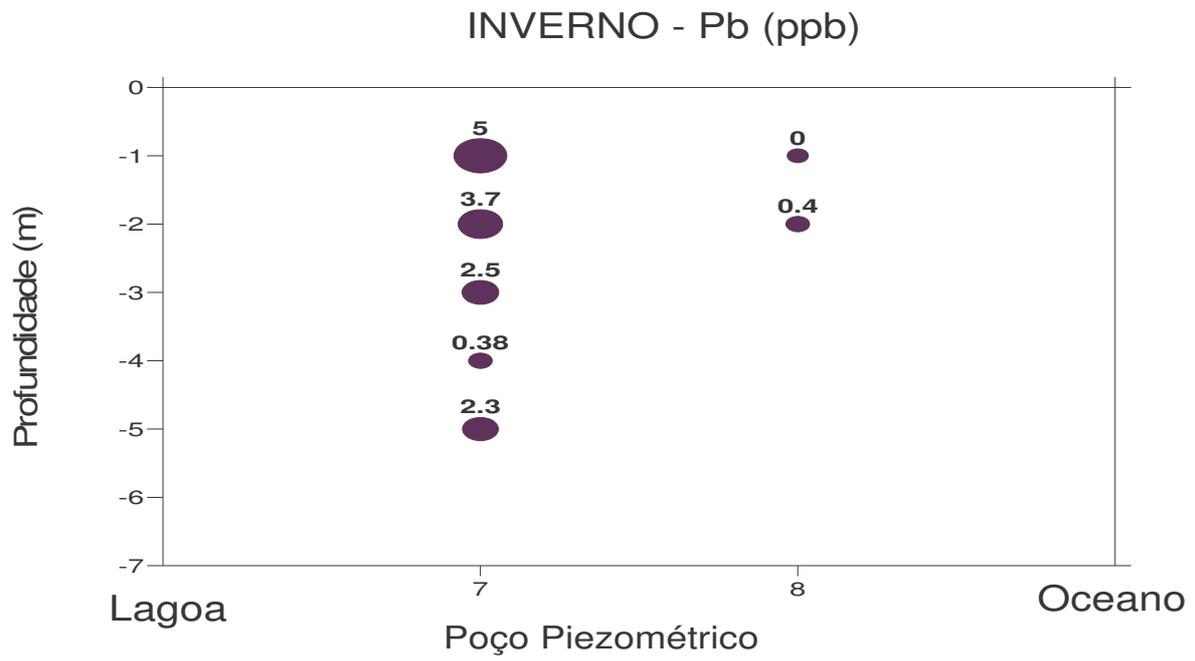


PARTE CENTRAL

INVERNO - Pb (ppb)



PARTE NORTE

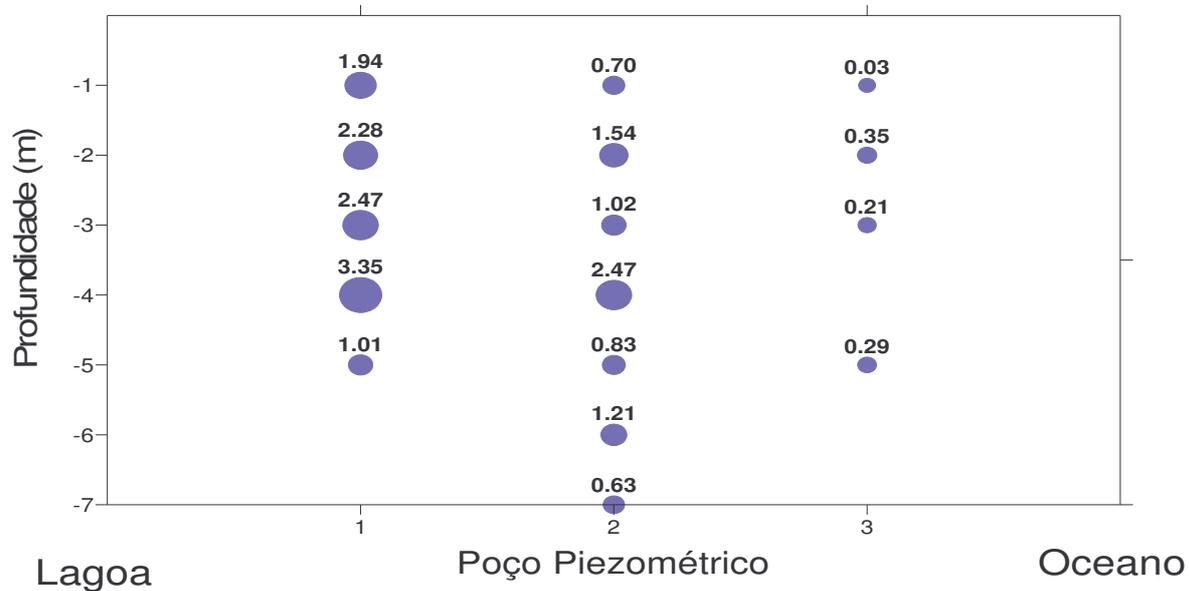


ANEXO 7

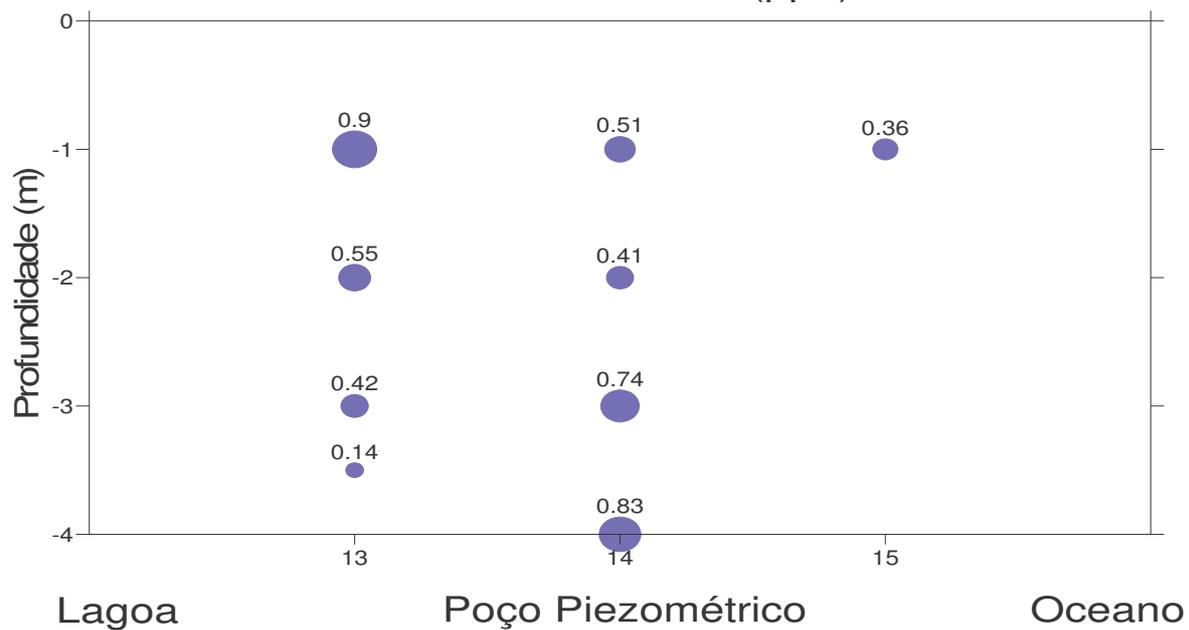
DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CROMO DISSOLVIDO NA BARREIRA IV

PARTE SUL

INVERNO - Cr (ppb)

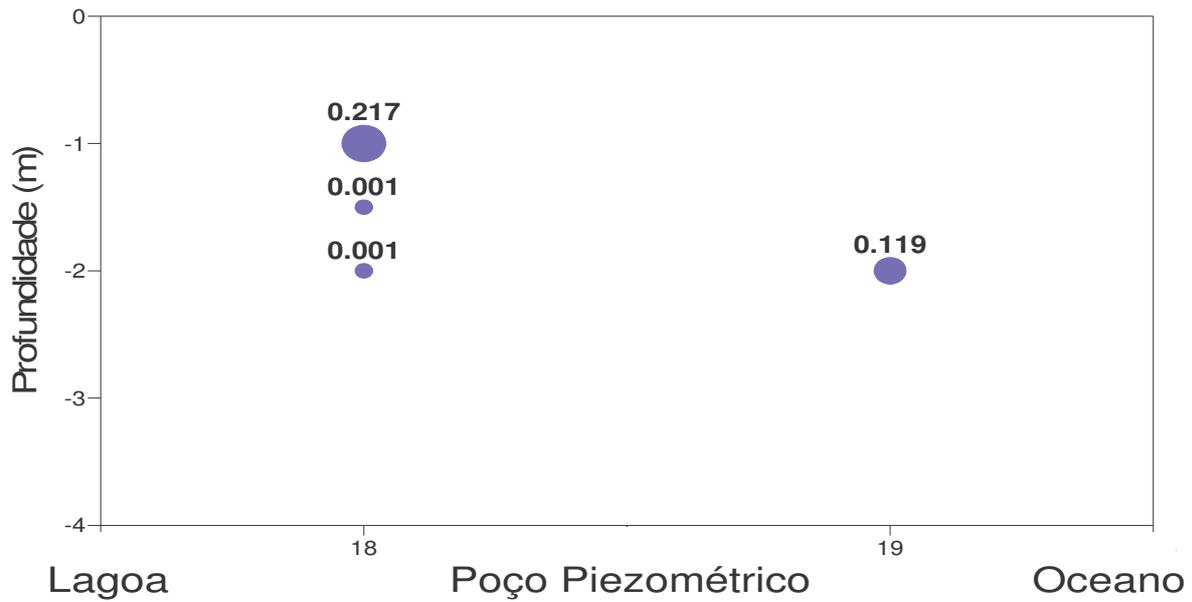
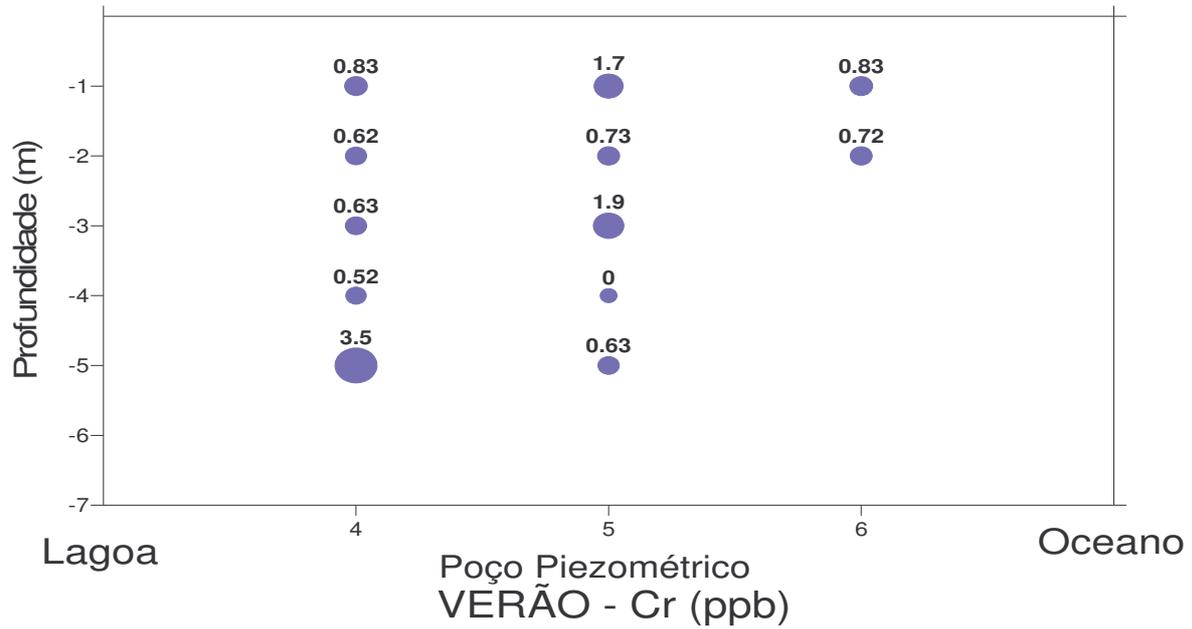


VERÃO - Cr (ppb)

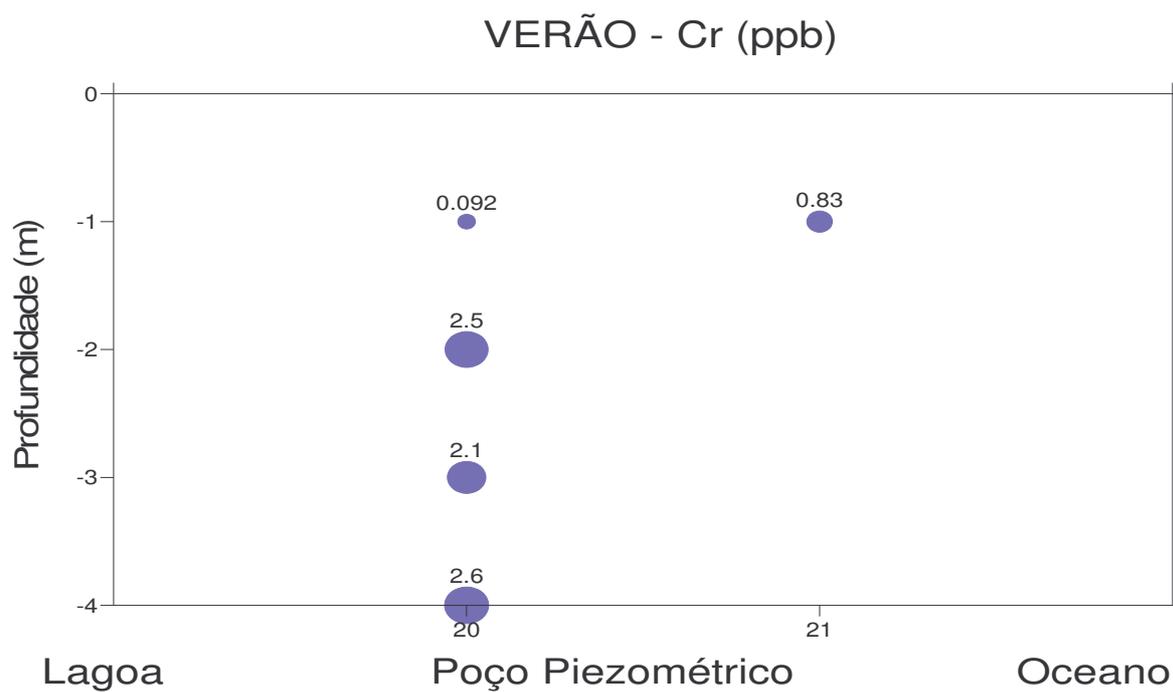
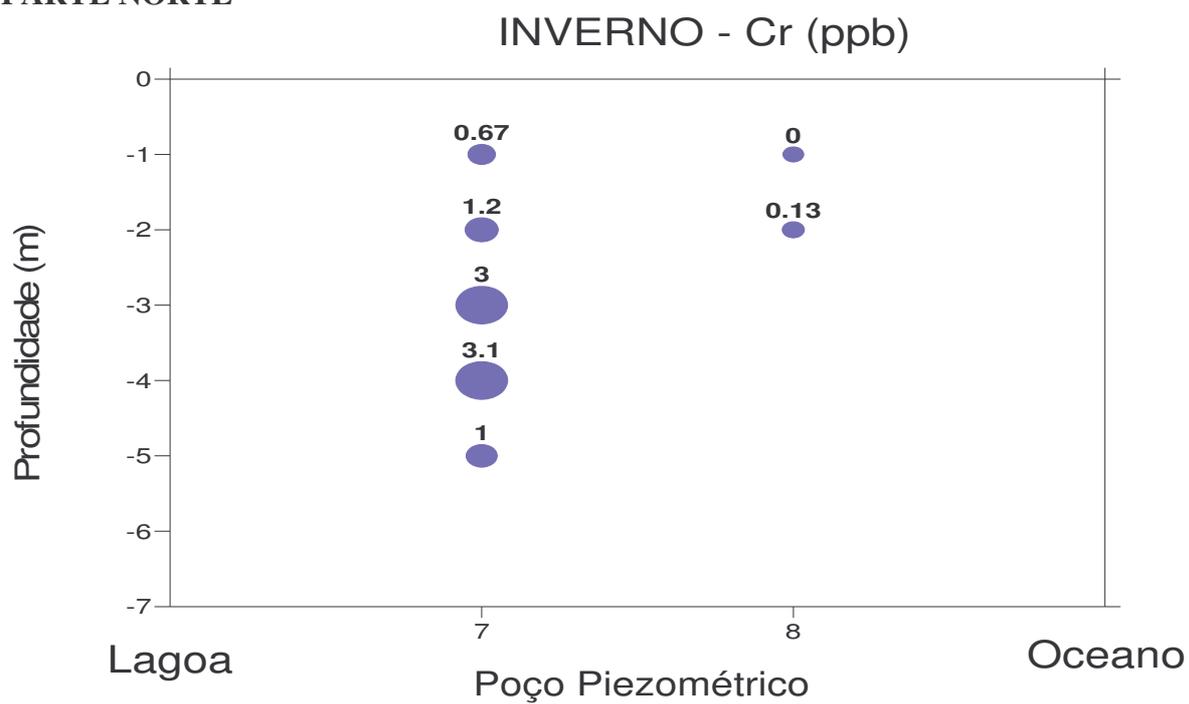


PARTE CENTRAL

INVERNO - Cr (ppb)



PARTE NORTE

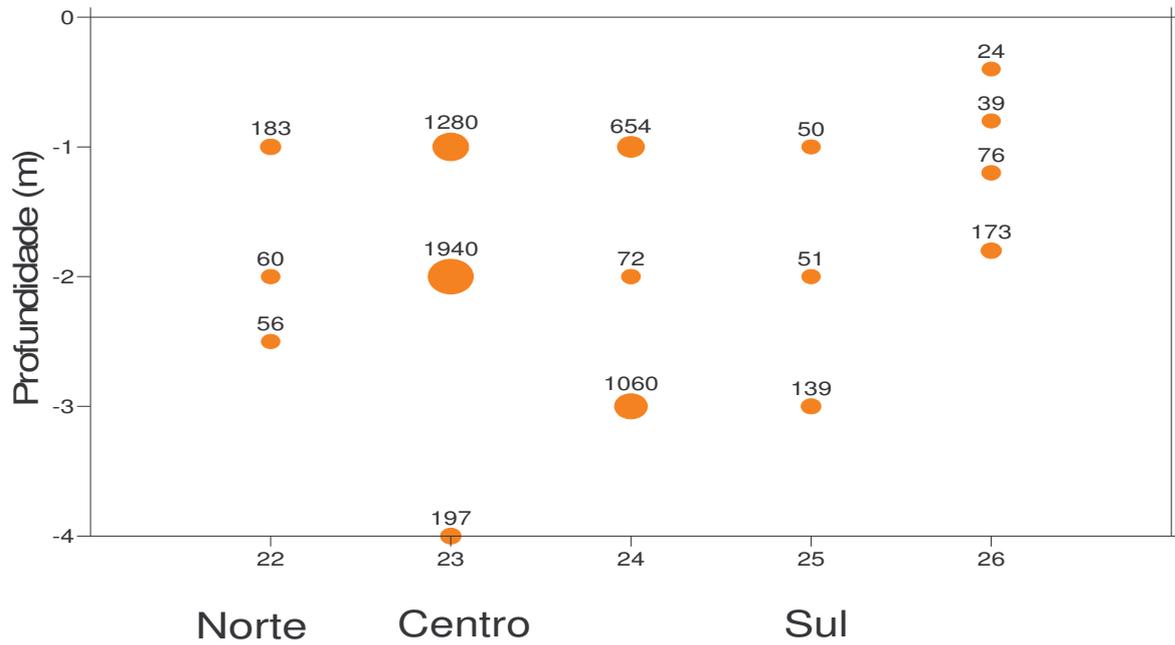


ANEXO 8

DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO DISSOLVIDO ÀS MARGENS DA BARREIRA III E DA BARREIRA IV

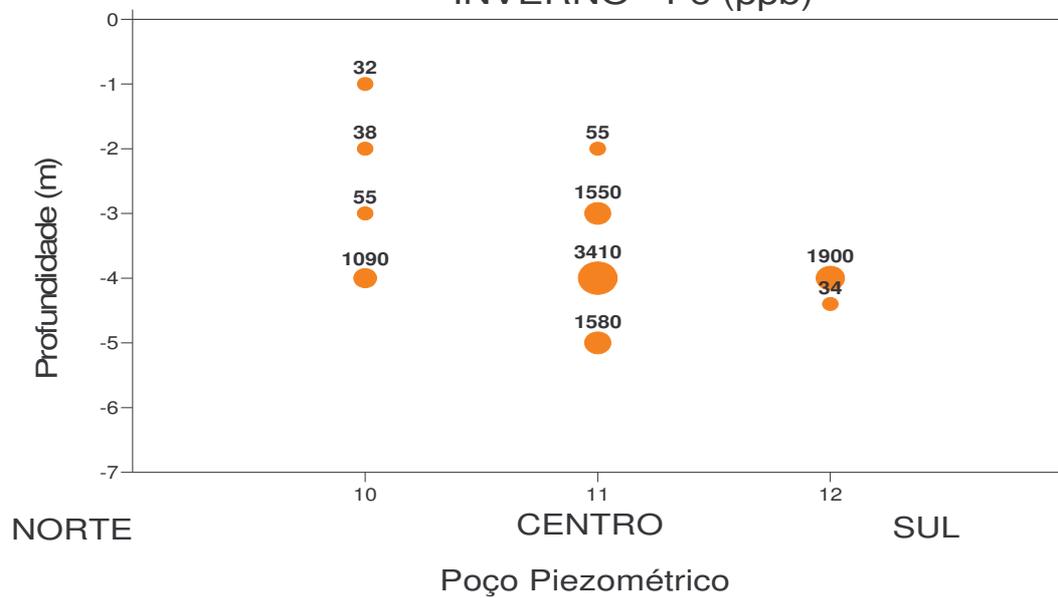
BARREIRA III - VERÃO

VERÃO - Fe (ppb)

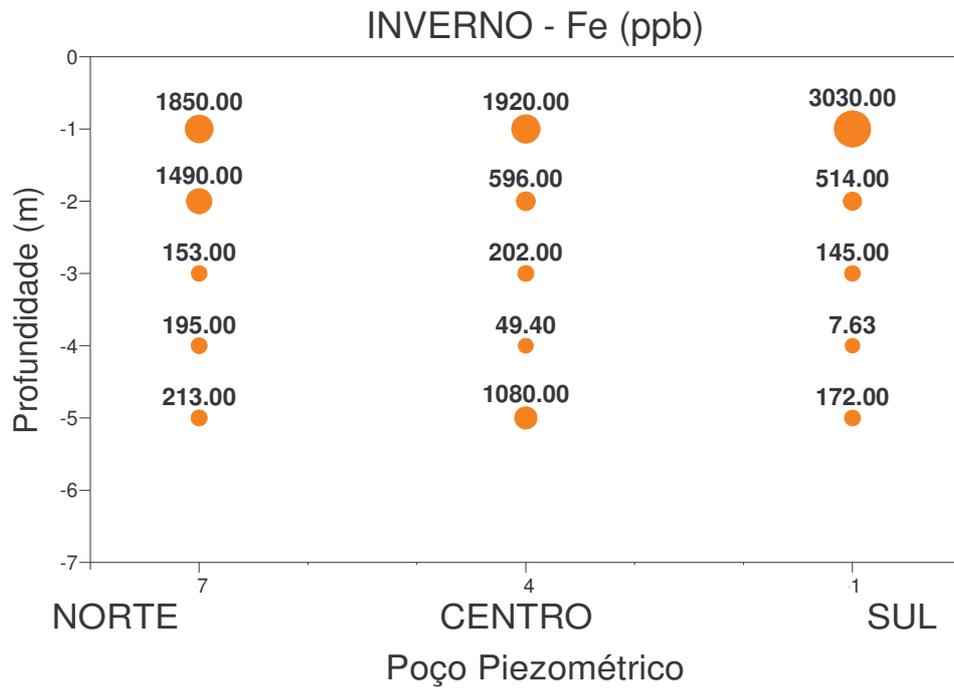


BARREIRA III - INVERNO

INVERNO - Fe (ppb)



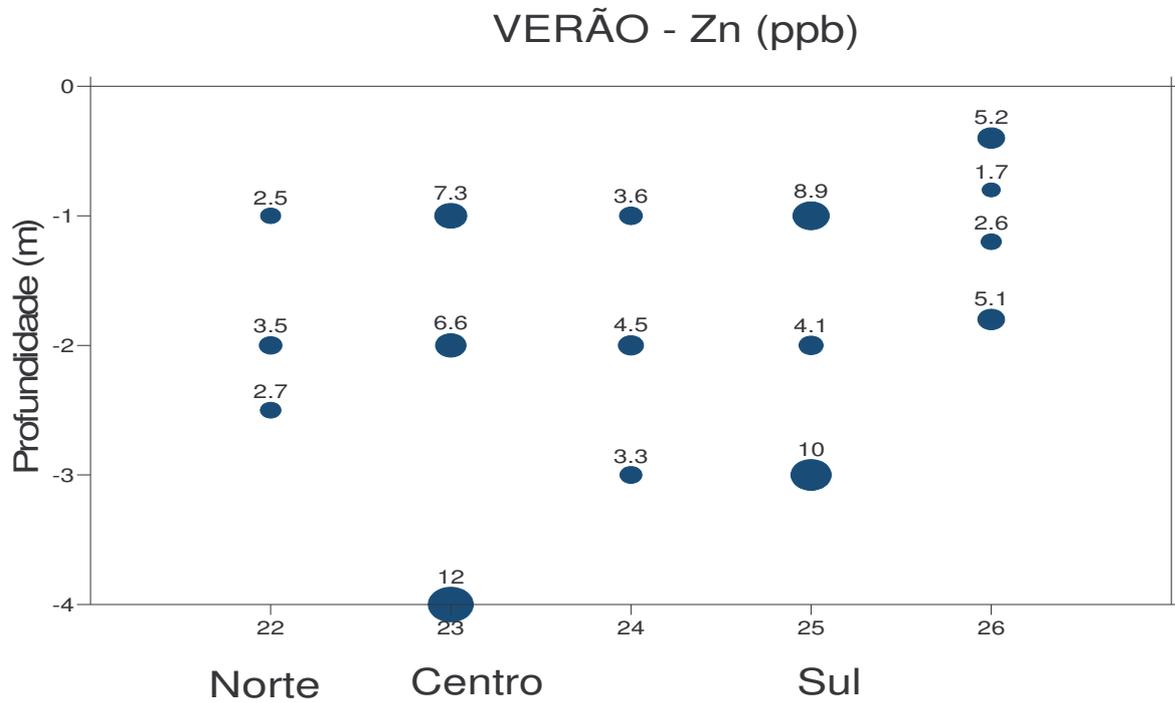
BARREIRA IV – INVERNO



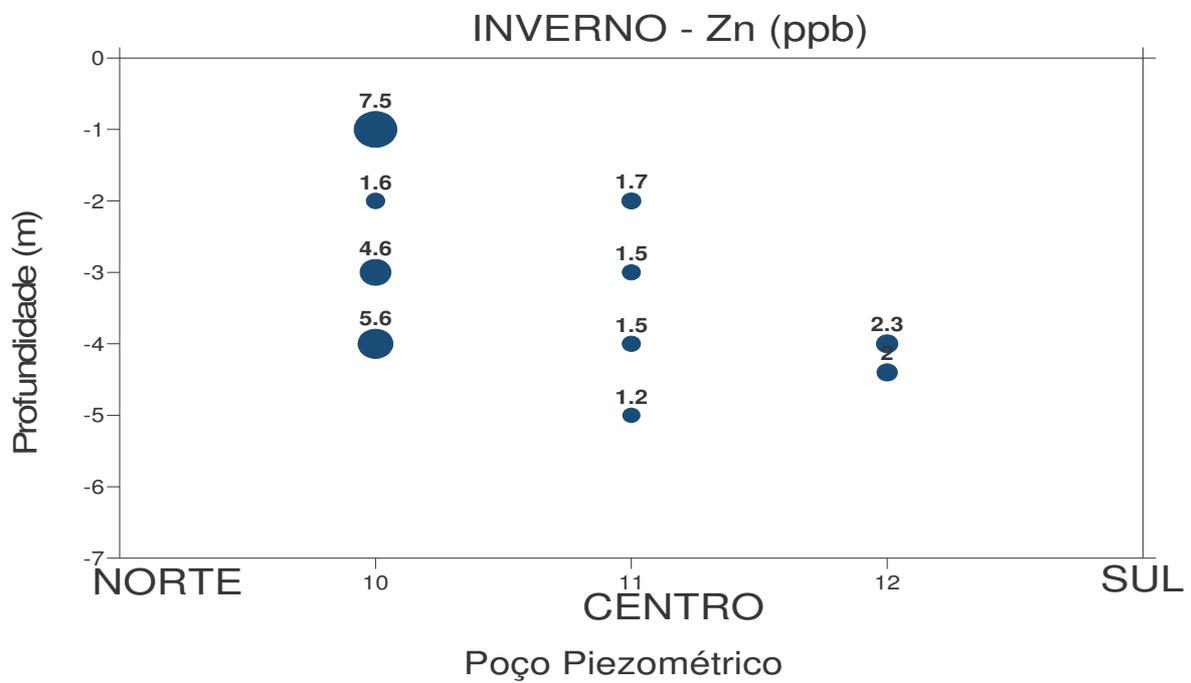
ANEXO 9

DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ZINCO DISSOLVIDO ÀS MARGENS DA BARREIRA III E DA BARREIRA IV

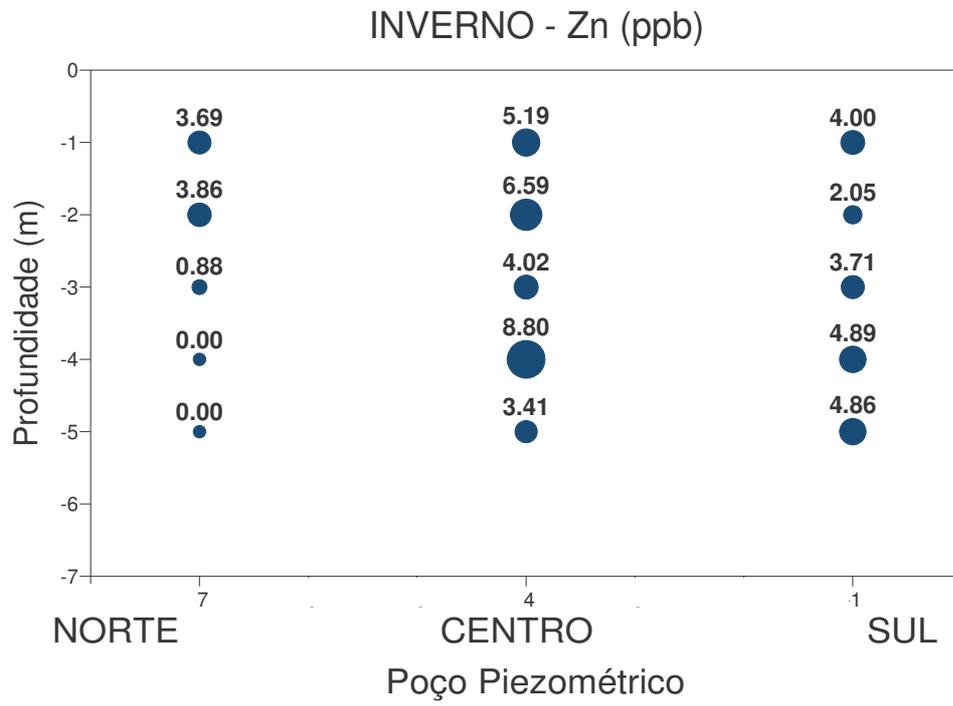
BARREIRA III - VERÃO



BARREIRA III - INVERNO



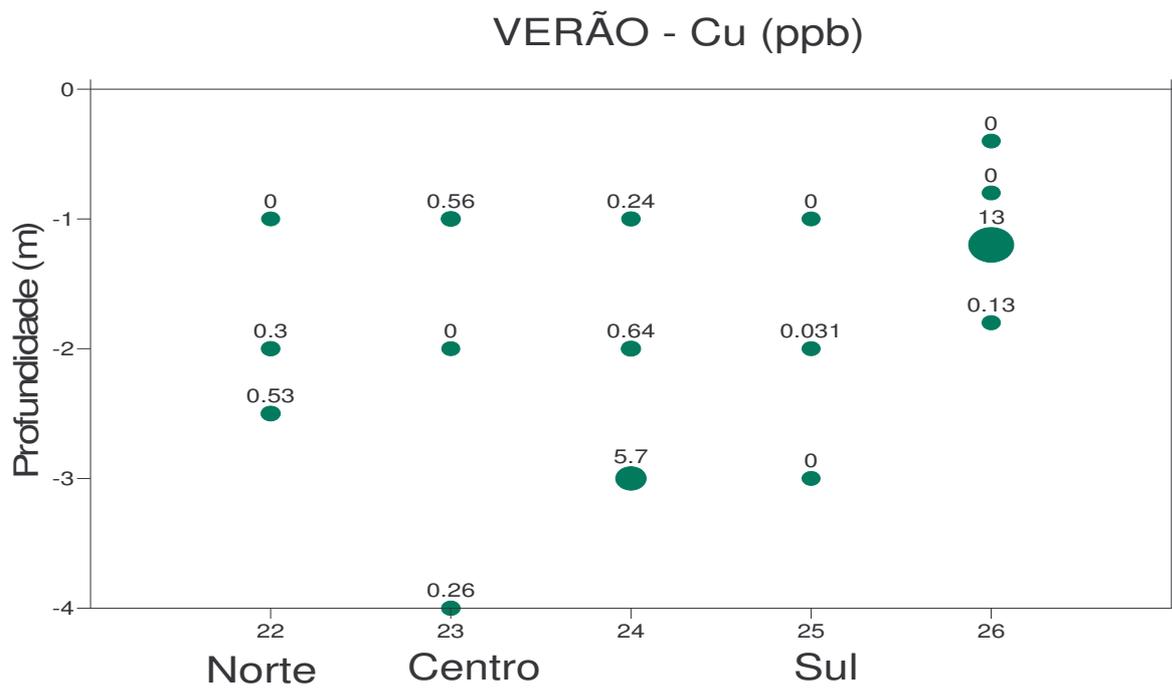
BARREIRA IV – INVERNO



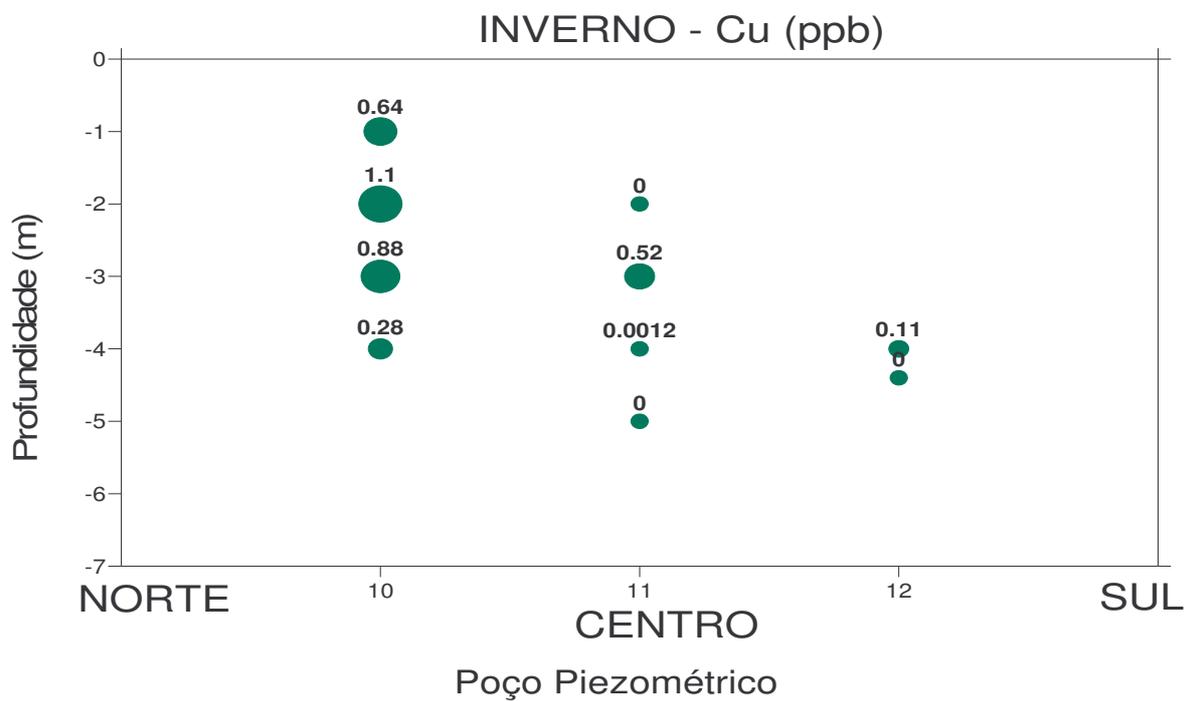
ANEXO 10

DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE
COBRE DISSOLVIDO ÀS MARGENS DA
BARREIRA III E DA BARREIRA IV

BARREIRA III - VERÃO



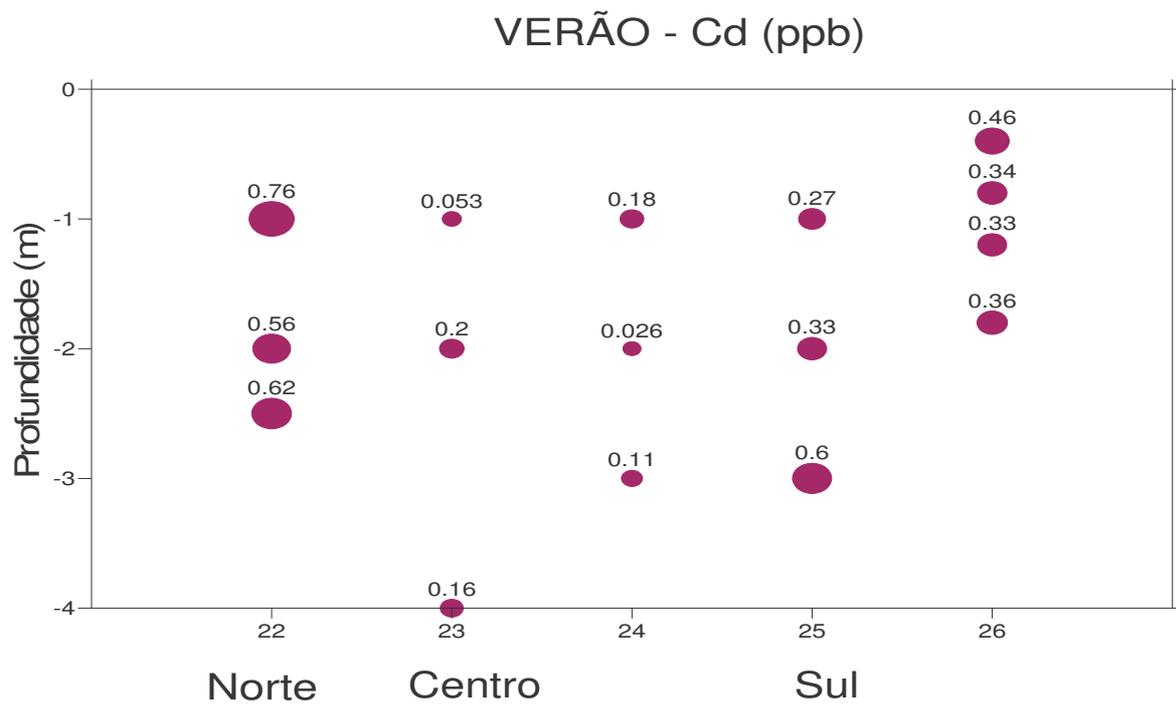
BARREIRA III - INVERNO



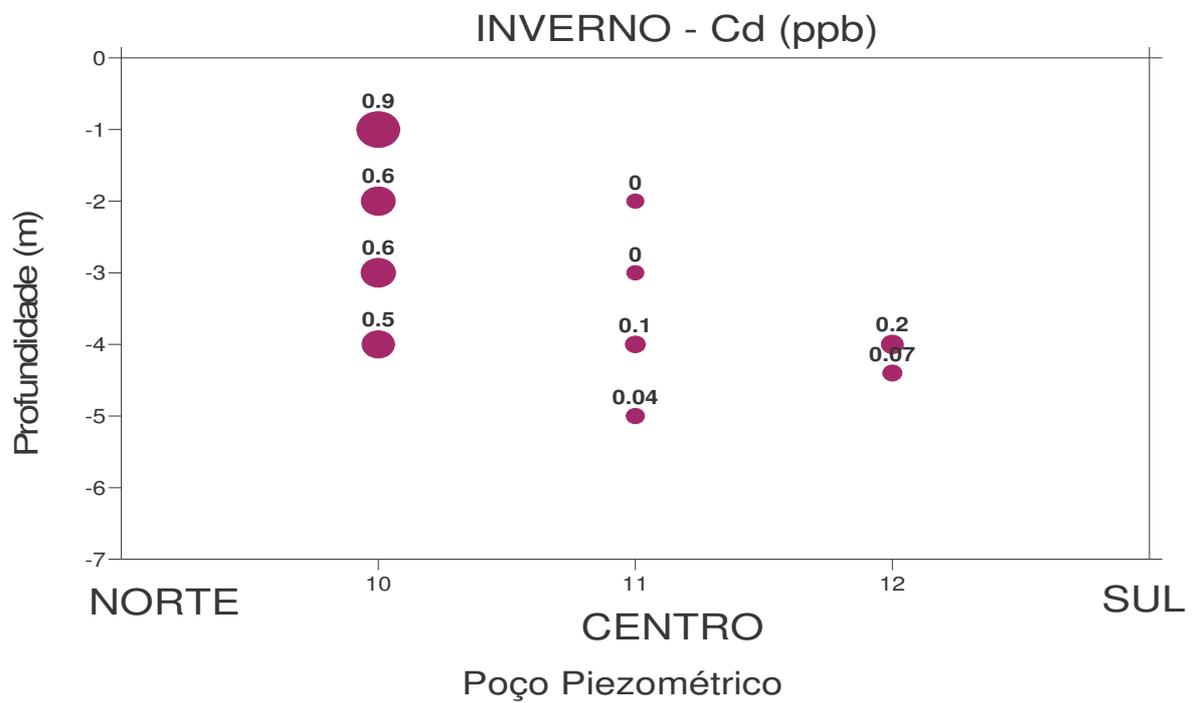
ANEXO 11

DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE
CÁDMIO DISSOLVIDO ÀS MARGENS DA
BARREIRA III E DA BARREIRA IV

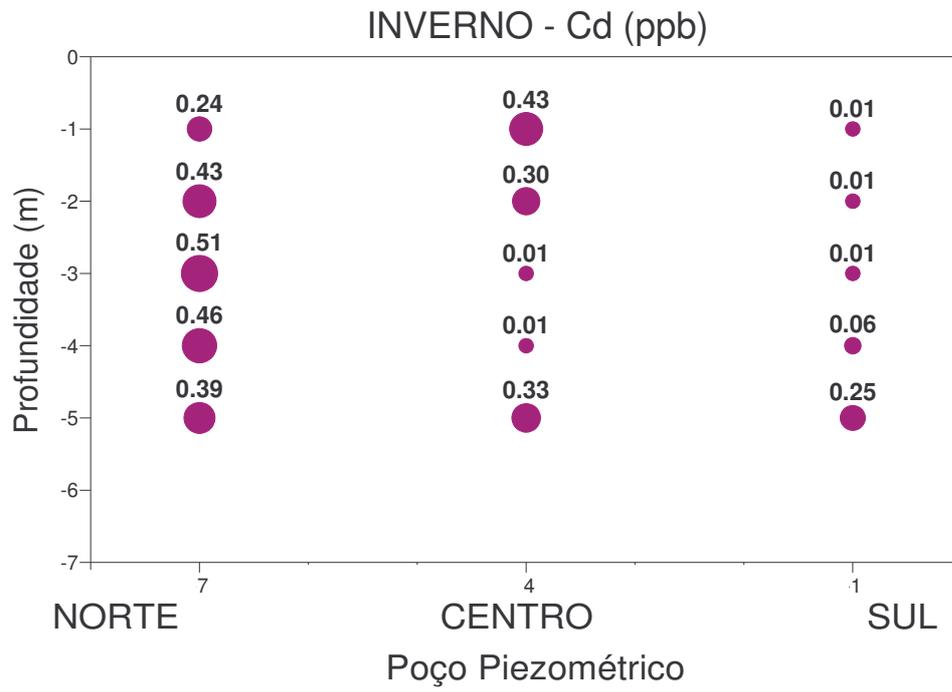
BARREIRA III - VERÃO



BARREIRA III - INVERNO



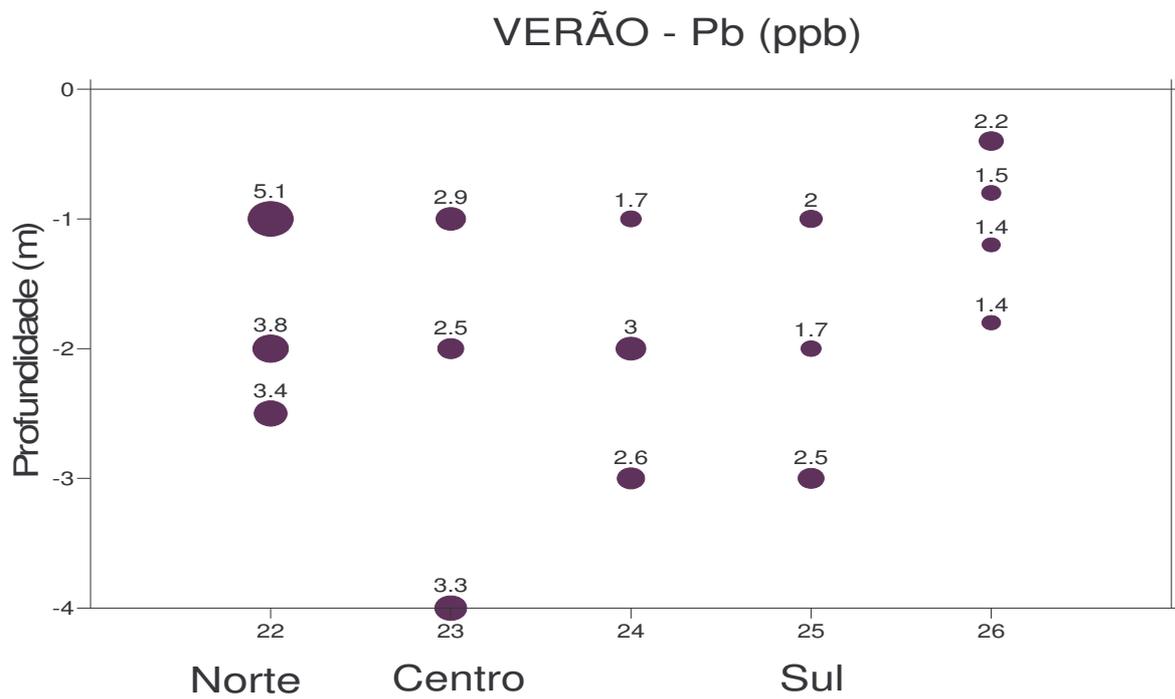
BARREIRA IV – INVERNO



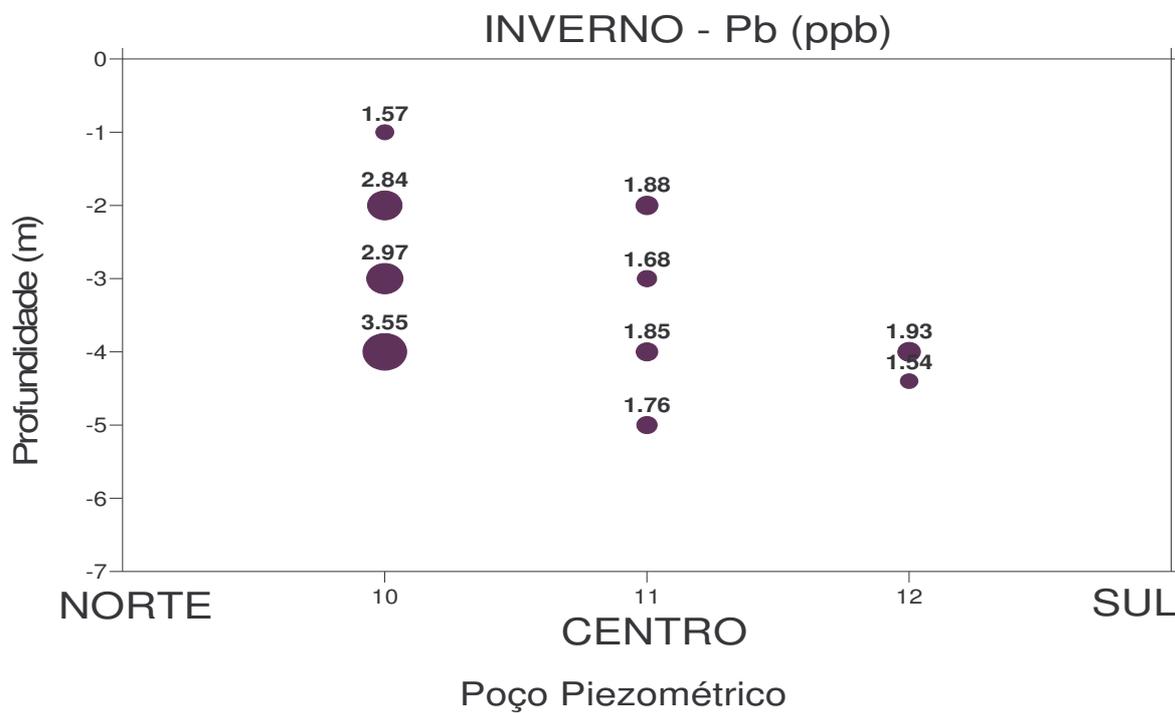
ANEXO 12

DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE
CHUMBO DISSOLVIDO ÀS MARGENS DA
BARREIRA III E DA BARREIRA IV

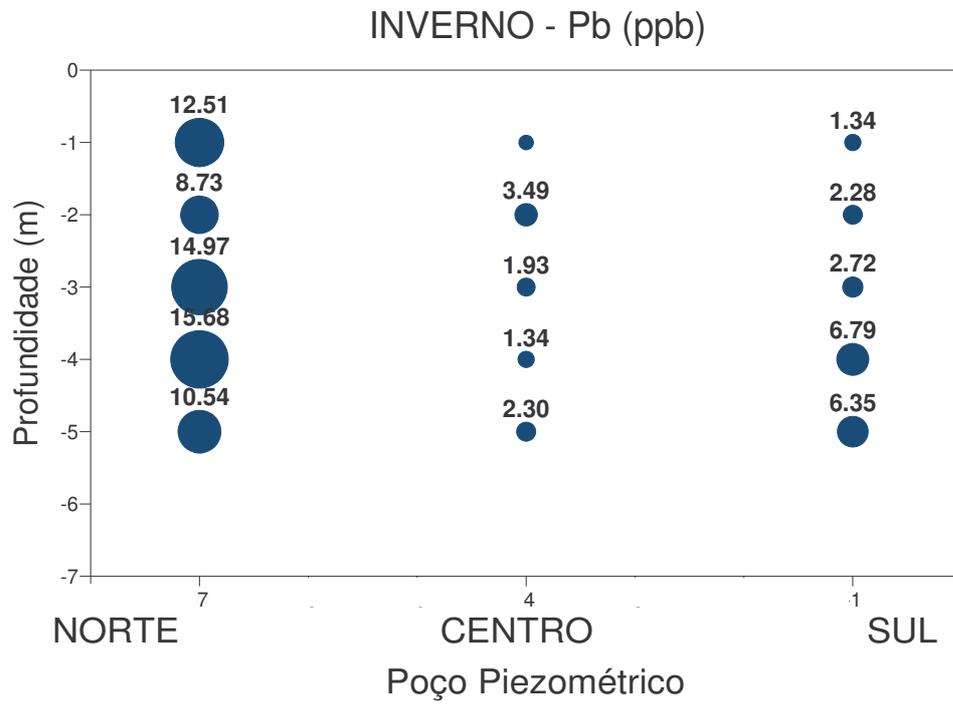
BARREIRA III - VERÃO



BARREIRA III - INVERNO



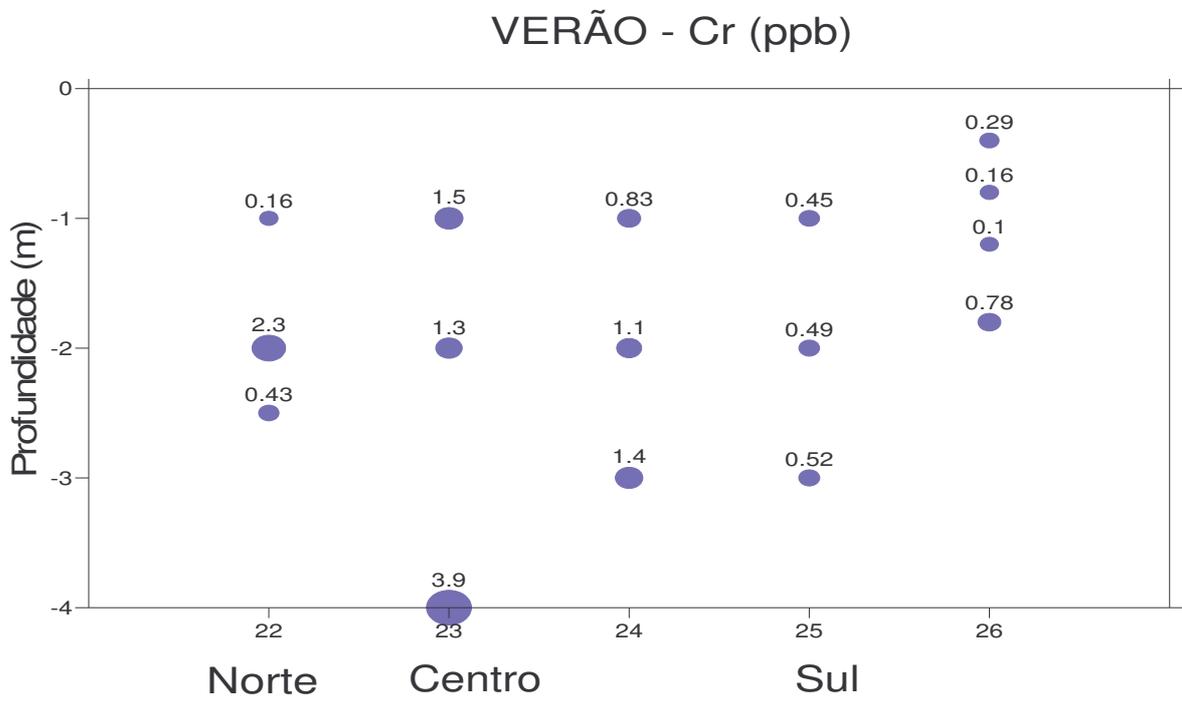
BARREIRA IV – INVERNO



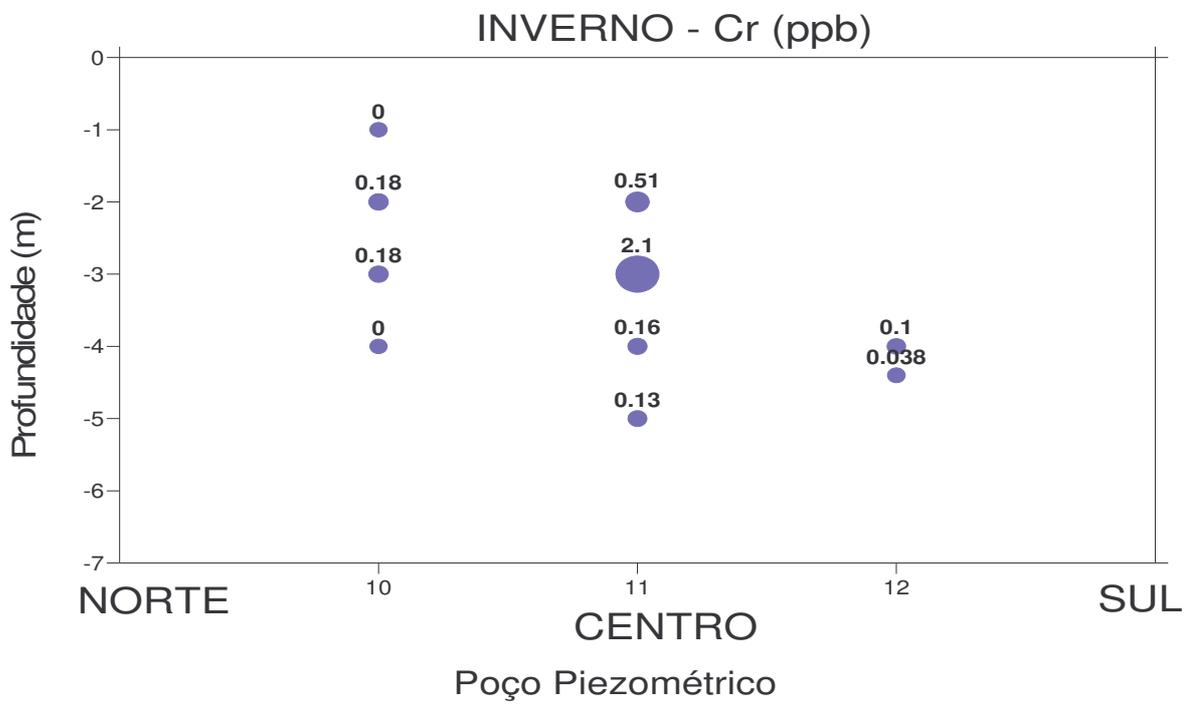
ANEXO 13

DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE
CROMO DISSOLVIDO ÀS MARGENS DA
BARREIRA III E DA BARREIRA IV

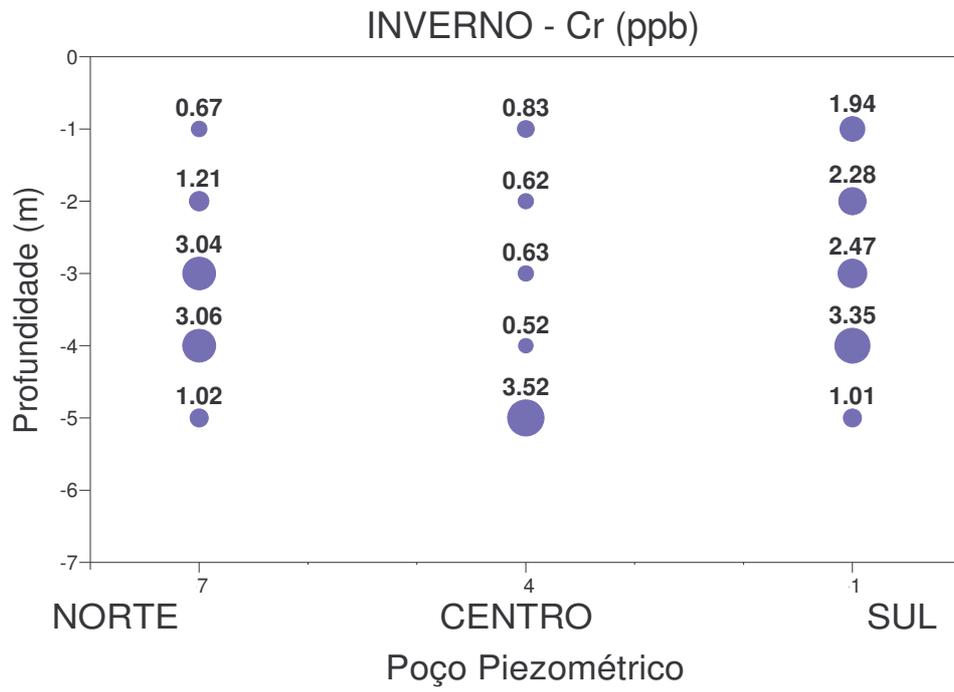
BARREIRA III - VERÃO



BARREIRA III - INVERNO

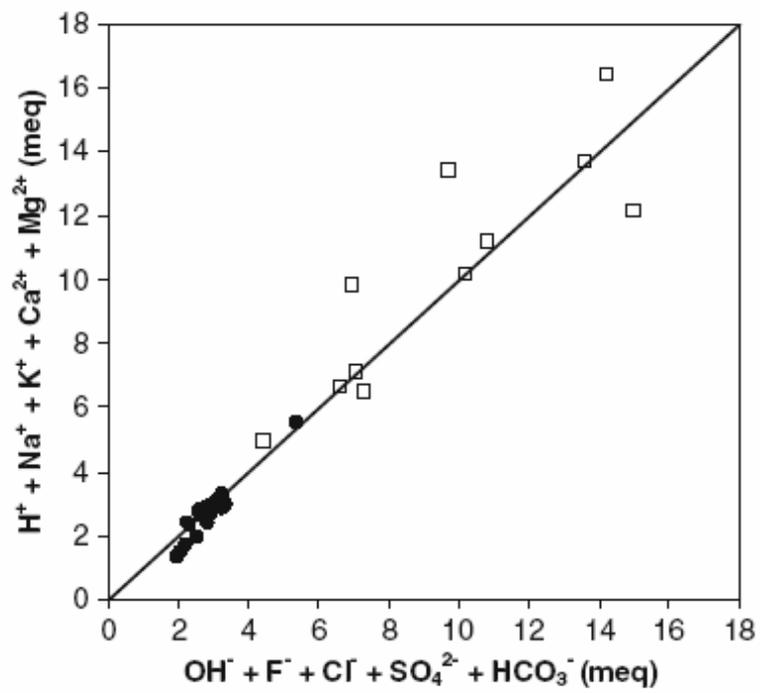


BARREIRA IV – INVERNO



ANEXO 14

DISTRIBUIÇÃO DOS ÍONS NA LAGOA
MANGUEIRA E ADJACÊNCIAS.



Distribuição dos ânions versus cátions da Lagoa Mangueira (círculos pretos) e da água subterrânea adjacente (quadrados abertos). A linha representa uma reta com inclinação igual a 1

ANEXO 15

COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON

Coefficientes de correlação de Pearson para as variáveis estudadas. Valores destacados em negrito são considerados significantes $p < 0,05$

	Cond	pH	Eh	ALK	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
<i>Amostras de água subterrânea (n=11)</i>										
pH	0.253	1.000								
Eh	-0.075	-0.096	1.000							
ALK	0.647	0.438	-0.532	1.000						
F ⁻	0.701	0.748	-0.195	0.629	1.000					
Cl ⁻	0.975	0.701	-0.216	0.615	0.632	1.000				
SO ₄ ²⁻	0.333	0.166	0.517	0.281	0.641	0.295	1.000			
Na ⁺	0.739	0.455	0.159	0.448	0.712	0.776	0.646	1.000		
K ⁺	0.471	0.507	0.414	0.172	-0.339	0.325	0.141	-0.087	1.000	
Ca ²⁺	0.719	0.876	-0.099	0.264	0.393	0.665	0.014	0.345	0.682	1.000
Mg ²⁺	0.953	0.732	-0.061	0.580	0.666	0.929	0.382	0.698	0.655	0.716
<i>Amostras da Lagoa Mangueira (n=27)</i>										
pH	0.791	1.000								
Eh	-0.691	-0.600	1.000							
ALK	0.311	0.452	-0.136	1.000						
F ⁻	-0.056	-0.111	0.081	-0.013	1.000					
Cl ⁻	0.766	0.759	-0.678	0.178	0.133	1.000				
SO ₄ ²⁻	0.574	0.644	-0.620	0.251	-0.182	0.657	1.000			
Na ⁺	0.737	0.725	-0.690	0.120	0.133	0.993	0.646	1.000		
K ⁺	0.331	0.141	-0.453	-0.127	-0.319	0.435	0.274	0.454	1.000	
Ca ²⁺	0.806	0.859	-0.744	0.339	0.110	0.844	0.678	0.822	0.342	1.000
Mg ²⁺	0.530	0.324	-0.635	-0.120	0.013	0.677	0.511	0.709	0.613	0.538

ANEXO 16

RESULTADOS BRUTOS DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS PARA O INVERNO DE 2006

ÁGUAS SUPERFICIAIS INVERNO

Identificação	PROF.	LATITUDE	LONGITUDE	COND.	SAL.	pH	Eh	Alc.	Pb	Fe	Cu	Cr	Cd	Zn
	m	S	W	µS				meqg/L	ug L-1					
Lagoa Mangueira														
1	SUP	-33 30.508	-53 7.880	172,40	0,10	7,04	172	1,21	2,68	70,20	0,50	0,16	0,03	3,86
2	SUP	-33 28.303	-53 6.437	192,80	0,10	7,60	181	1,33	1,16	45,70	1,37	0,14	0,02	6,71
3	SUP	-33 24.727	-53 4.462	107,10	0,10	6,79	206	1,52	1,83	610,00	1,87	0,63	0,03	8,54
4	SUP	-33 20.877	-53 0.328	222,20	0,10	7,94	181	1,81	1,03	44,00	0,33	0,15	0,01	3,60
5	SUP	-33 17.257	-52 58.447	121,60	0,10	6,67	197	1,51	1,27	181,00	1,39	0,10	0,10	7,50
6	SUP	-33 13.447	-52 55.803	146,10	0,10	7,45	207	1,41	1,42	168,00	1,94	1,03	0,02	5,64
7	0	-33 9.693	-52 51.975	206,70	0,10	7,90	175	1,21	2,00	38,40	0,58	0,17	0,01	5,79
8	1	-33 6.219	-52 49.584	213,20	0,10	7,96	153	1,57	1,84	68,20	0,43	0,22	0,02	5,12
9	1	-33 3.138	-52 46.729	210,10	0,10	7,96	125	1,51	1,25	16,20	0,00	0,12	0,01	3,55
10	1	-33 0.038	-52 43.636	214,50	0,10	8,01	160	1,50	2,47	14,50	0,46	0,17	0,01	3,48
11	1	-32 56.148	-52 41.332	216,60	0,10	8,06	162	1,79	1,41	8,74	0,31	0,14	0,01	1,53
12	1	-32 52.726	-52 39.130	216,00	0,10	7,92	177	1,65	1,69	13,80	0,31	0,19	0,01	3,04
13	SUP	-32 50.231	-52 35.963	284,20	0,10	8,03	147	1,50	1,02	26,80	0,45	0,24	0,01	3,46
14	SUP	-32 50.376	-52 33.333	284,40	0,10	7,88	155	1,59	1,15	21,20	1,39	0,21	0,01	2,87
15	SUP	-32 50.376	-52 38.259	225,50	0,10	7,86	157	1,52	0,78	14,90	0,76	0,18	0,01	3,76
16	SUP	-32 53.083	-52 36.994	223,30	0,10	7,85	154	1,61	1,24	17,80	0,52	0,21	0,11	3,08
17	SUP	-32 56.664	-52 38.748	216,90	0,10	8,03	153	1,45	0,98	14,00	0,53	0,18	0,01	4,19
18	SUP	-33 0.932	-52 37.852	213,20	0,10	7,87	155	1,66	1,53	16,40	1,95	0,29	0,02	5,39
19	SUP	-33 2.031	-52 40.161	222,70	0,10	8,11	171	1,63	1,51	14,00	1,94	0,24	0,06	6,77
20	SUP	-33 6.269	-52 41.327	213,50	0,10	8,01	160	1,66	1,07	12,90	0,09	0,30	0,01	2,78
21	SUP	-33 8.921	-52 45.170	228,60	0,10	8,14	159	1,67	1,55	12,30	0,53	0,22	0,02	3,80
22	SUP	-33 12.188	-52 48.156	225,20	0,10	7,98	155	1,54	1,61	13,10	1,48	0,39	0,04	5,19
23	SUP	-33 14.147	-52 53.661	218,30	0,10	8,08	187	1,67	1,89	14,30	1,64	0,21	0,36	5,95
24	SUP	-33 13.600	-52 54.811	212,00	0,10	8,12	178	1,68	1,13	17,00	0,78	0,10	0,02	2,17
25	SUP	-33 18.041	-52 56.265	221,00	0,10	7,90	168	1,71	1,00	36,10	0,35	0,10	0,01	2,08
26	SUP	-33 20.704	-52 58.773	220,70	0,10	8,02	168	1,65	0,91	25,90	0,00	0,10	0,01	1,80
27	SUP	-33 29.409	-53 5.643	213,80	0,10	7,96	141	1,65	1,15	23,00	0,00	0,29	0,01	3,46
28	SUP	-33 4.843	-52 40.154	123,40	0,10	7,62	190	1,25	0,49	15,50	0,23	0,16	0,12	0,25
29	1	-33 31.302	-53 7.288	246,00	0,10	8,18	114	1,55	1,00	25,50	0,18	0,50	0,04	3,86

POÇOS ARTESANAIS INVERNO

Identificação	PROF.	LATITUDE	LONGITUDE	COND.	SAL.	pH	Eh	Alc.	Pb	Fe	Cu	Cr	Cd	Zn
	m	S	W	µS				meqg/L	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1
Poços Artesanais														
1	11	-33 35.756'	-53 20.410'	730,00	0,40	6,86	120	1,97	0,89	23,80	0,01	0,02	0,28	1,58
2	6	-32 43.794	-52 27.207	331,53	0,20	6,19	-11	2,22	0,68	2390,00	0,01	0,56	0,00	5,49
10	4	-33 12.741	-52 56.386	932,00	0,20	6,39	85	2,96	2,06	576,00	0,01	0,00	0,20	9,25
12	6	-33 22.063	-53 4.503	567,00	0,00	5,87	183	1,25	1,06	43,90	0,01	0,77	0,21	2,79
11	3	-33 22.188	-53 3.654	1439,00	0,50	6,40	164	2,86	2,21	29,80	0,01	0,00	0,44	15,20
13	6	-33 29.671	-53 8.602	530,00	0,30	6,04	136	1,53	1,86	504,00	0,01	0,09	0,36	17,60
13	9	-33 29.668	-53 8.603	590,00	0,30	6,58	27	2,43	0,98	1440,00	0,01	0,00	0,07	9,89
13	3	-33 29.783	-53 8.504	510,00	0,20	6,53	-69	2,46	1,26	109,00	0,01	0,03	0,21	4,70
14	8	-33 30.194	-53 8.937	506,00	0,20	6,98	2	3,09	1,12	1010,00	0,01	0,00	0,15	7,57
9	nt	-33 0.600	-52 49.874	612,00	0,30	6,08	99	1,57	1,00	653,00	0,01	0,44	0,39	1,96
8	nt	-32 56.579	-52 46.211	860,00	0,40	6,37	153	3,68	1,58	22,50	0,01	0,00	0,49	1,50
5	SUP	-32 50.126	-52 38.591	1782,00	0,10	7,23	154	2,80	0,78	12,50	0,01	0,00	0,66	4,04
7	SUP	-32 49.607	-52 41.360	394,60	0,20	6,18	177	1,38	2,74	32,60	4,81	0,49	0,65	4,14
6	SUP	-32 49.531	-52 39.424	1106,00	0,60	6,78	128	1,38	2,46	38,90	0,41	0,42	0,36	6,27
3	45	-32 32.272	-52 32.321	2810,00	1,30	7,35	159	4,95	0,81	20,10	0,01	0,00	0,58	78,50
4	80	-32 41.116	-52 36.626	188,10	0,00	6,73	172	1,50	0,11	211,00	0,01	0,19	0,00	11,30

POÇOS PIEZOMÉTRICOS INVERNO

Identificação	PROF.	LATITUDE	LONGITUDE	COND.	SAL.	pH	Eh	Alc.	Pb	Fe	Cu	Cr	Cd	Zn
	m	S	W	µS				meqg/L	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1
Poços Piezométricos														
1	1	-33 31.302	-53 7.288	143,00	0,10	6,30	136	1,34	0,76	3030,00	0,00	1,94	0,00	4,00
1	2	-33 31.302	-53 7.288	226,00	0,10	6,73	124	2,28	0,11	514,00	0,00	2,28	0,00	2,05
1	3	-33 31.302	-53 7.288	246,00	0,10	8,22	125	2,72	0,40	145,00	0,00	2,47	0,00	3,71
1	4	-33 31.302	-53 7.288	447,00	0,30	8,50	-252	6,79	3,26	7,63	0,71	3,35	0,06	4,89
1	5	-33 31.302	-53 7.288	796,00	4,00	8,53	-244	6,35	1,97	172,00	0,00	1,01	0,25	4,86
2	1	-33 31.829	-53 6.696	113,30	0,10	6,75	112	1,06	0,31	476,00	0,00	0,70	0,00	2,91
2	2	-33 31.829	-53 6.696	98,30	0,00	6,67	72	1,33	0,30	220,00	0,00	1,54	0,00	3,33
2	3	-33 31.829	-53 6.696	67,40	0,00	7,03	-30	1,06	0,09	68,00	0,00	1,02	0,00	3,56
2	4	-33 31.829	-53 6.696	84,30	0,00	6,96	-7	0,94	1,40	141,00	0,43	2,47	0,00	2,73
2	5	-33 31.829	-53 6.696	166,80	0,10	6,13	20	1,13	0,39	1980,00	0,00	0,83	0,00	2,31
2	6	-33 31.829	-53 6.696	105,70	0,10	6,10	-19	1,12	0,90	907,00	0,00	1,21	0,00	2,34
2	7	-33 31.829	-53 6.696	116,10	0,10	6,01	-6	1,17	0,30	731,00	0,09	0,63	0,07	2,75
3	1	-33 32.781	-53 6.361	24650,00	14,90	7,81	103	2,52	0,64	25,70	0,00	0,03	0,00	0,44
3	2	-33 32.781	-53 6.361	12550,00	7,20	8,07	98	2,63	0,95	28,60	1,78	0,35	0,00	3,03
3	3	-33 32.781	-53 6.361	14760,00	8,60	7,72	-51	2,00	1,77	141,00	0,13	0,21	0,01	5,07
3	5	-33 32.781	-53 6.361	10780,00	7,40	7,76	-94	2,84	2,26	1690,00	0,00	0,29	0,00	5,20
4	1	-33 4.843	-52 40.154	368,80	0,20	0,00	0		1,70	1920,00	0,77	0,83	0,43	5,19
4	2	-33 4.843	-52 40.154	309,70	0,20	6,80	42	3,49	1,51	596,00	0,01	0,62	0,30	6,59
4	3	-33 4.843	-52 40.154	167,50	0,10	6,62	49	1,93	0,32	202,00	0,65	0,63	0,00	4,02
4	4	-33 4.843	-52 40.154	1436,00	0,10	7,34	25	1,34	2,58	49,40	1,74	0,52	0,00	8,80
4	5	-33 4.843	-52 40.154	149,70	0,10	8,30	5	2,30	11,80	1080,00	13,30	3,53	0,33	3,41
5	1	-33 5.736	-52 38.905	63,20	0,00	5,32	126	0,97	2,23	2040,00	2,31	1,70	0,14	14,30
5	2	-33 5.736	-52 38.905	93,20	0,00	5,92	43	1,37	0,42	2020,00	0,00	0,73	0,02	5,46
5	3	-33 5.736	-52 38.905	109,00	0,10	5,80	5	1,46	1,77	1600,00	0,11	1,90	0,11	4,97
5	4	-33 5.736	-52 38.905	105,20	0,10	5,91	-28	1,41	0,69	3330,00	0,57	0,00	0,07	4,08
5	5	-33 5.736	-52 38.905	152,00	0,10	5,91	-35	1,22	0,54	3500,00	0,00	0,63	0,01	3,40
6	1	-33 6.408	-52 37.558	26820,00	16,50	8,16	107	2,79	1,20	28,10	0,14	0,83	0,00	2,91
6	2	-33 6.408	-52 37.558	10050,00	5,70	8,23	130	2,69	4,15	102,00	1,55	0,72	0,02	1,95
7	1	-32 50.365	-52 33.207	701,00	0,30	7,11	-65	12,51	4,99	1850,00	2,92	0,67	0,24	3,69
7	2	-32 50.365	-52 33.207	1307,00	0,70	6,83	-18	8,73	3,67	1490,00	0,00	1,21	0,43	3,86
7	3	-32 50.365	-52 33.207	1057,00	0,50	7,19	-106	14,97	2,45	153,00	2,93	3,04	0,51	0,88
7	4	-32 50.365	-52 33.207	3745,00	2,00	6,87	-71	15,68	0,38	195,00	0,00	3,06	0,46	0,00
7	5	-32 50.365	-52 33.207	3980,00	2,10	6,99	-28	10,54	2,31	213,00	0,00	1,02	0,39	0,00
9	1	-32 43.859	-52 26.889	21640,00	16,10	8,16	153	3,20	1,64	385,00	0,00	0,28	0,00	2,57
9	2	-32 43.859	-52 26.889	12420,00	8,70	8,17	110	4,11	0,76	21,30	0,00	0,07	0,00	0,95
9	3	-32 43.859	-52 26.889	16260,00	11,60	7,95	117		1,35	49,80	0,32	0,80	0,00	5,44
8	1	-32 52.917	-52 30.173	9220,00	5,20	7,57	123	3,42	0,00	22,00	0,00	0,00	0,36	0,00
8	2	-32 52.917	-52 30.173	7020,00	3,90	7,88	-34	3,63	0,40	610,00	0,00	0,13	0,34	0,00
12	4	-33 30.247	-53 8.841	510,00	0,30	7,19	-61	4,41	1,93	1900,00	0,11	0,10	0,17	2,30
12	4	-33 30.247	-53 8.841	604,00	0,40	7,47	123	5,42	1,54	33,50	0,00	0,04	0,07	2,05
10	1	-32 50.142	-52 38.567	1716,00	0,90	6,68	neg	3,86	1,57	31,80	0,64	0,00	0,27	7,51
10	2	-32 50.142	-52 38.567	1610,00	0,80	6,86	neg	5,40	2,84	37,70	1,06	0,18	0,60	1,55
10	3	-32 50.142	-52 38.567	1966,00	0,90	6,74	neg	4,04	2,97	54,60	0,88	0,18	0,61	4,61
10	4	-32 50.142	-52 38.567	1694,00	0,80	6,76	neg	3,72	3,55	1090,00	0,28	0,00	0,55	5,59
11	2	-33 16.148	-52 58.048	477,60	0,20	6,46	-100	2,86	1,88	54,70	0,00	0,51	0,00	1,71
11	3	-33 16.148	-52 58.048	437,90	0,20	6,67	-42	2,46	1,68	1550,00	0,52	2,08	0,00	1,48
11	4	-33 16.148	-52 58.048	447,90	0,20	6,74	-60	2,26	1,85	3410,00	0,00	0,16	0,10	1,51
11	5	-33 16.148	-52 58.048	605,00	0,30	7,56	-76	4,59	1,76	1580,00	0,00	0,13	0,04	1,23

ANEXO 17

RESULTADOS BRUTOS DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS PARA O VERÃO DE 2007

ÁGUAS SUPERFICIAIS VERÃO

Identificação no Mapa	PROF.	LATITUDE	LONGITUDE	COND.	SAL.	pH	Eh	Alc.	Pb	Fe	Cu	Cr	Cd	Zn
	m	S	W	µS				meqg/L	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1
Lagoa Mangueira jan/2007														
32	sup.	-32 50.520	-52 37.980	339,00	0,20	7,85	85	1,84	1,54	149	0,838	0,1603	0,248	2,67
33	sup.	-32 53.880	-52 37.680	345,50	0,20	7,97	89	1,99	3,16	15,9	1,15	0,1971	0,117	5,81
34	sup.	-32 56.760	-52 38.940	330,00	0,20	8,07	88	2,19	1,06	13,3	0,197	0,04459	0,0187	2,21
35	sup.	-33 2.040	-52 41.700	339,50	0,20	8,26	95	2,12	0,854	16,3	0,214	0,1234	0,012	3,09
36	sup.	-33 4.440	-52 43.140	322,70	0,20	8,09	96	2,04	0,916	18	1,38	0,2423	0,012	3,57
37	sup.	-33 7.800	-52 46.260	342,90	0,20	8,06	98	2,12	1,3	12,6	0,349	0,07087	0,012	3,62
38	sup.	-33 10.980	-52 49.140	336,90	0,20	8,08	101	2,10	1,71	9,13	0,53	0,1507	0,0335	3,19
39	sup.	-33 13.620	-52 52.860	322,80	0,20	8,20	101	1,90	1,02	24,7	0	0,08232	0,012	2,22
40	sup.	-33 18.000	-52 56.280	323,50	0,20	8,05	109	2,03	1,15	6,15	0,343	0,2164	0,0167	4,12
41	sup.	-33 20.880	-52 58.800	323,80	0,20	8,16	99	2,11	1,09	8,12	0	0,1005	0,012	3,02
42	sup.	-33 26.340	-53 3.240	347,00	0,20	8,10	98	2,13	1,28	8,27	0,3221	0,1521	0,0168	3,21
43	sup.	-33 29.460	-53 5.760	347,00	0,20	8,10	93	2,13	1,31	6,13	0,2154	0,1627	0,01798	3,18
44	sup.	-33 30.540	-53 7.440	354,00	0,20	8,18	92	2,15	10,993	10,1	0,0996	0,1714	0,0842	1,97

POÇOS ARTESANAIS VERÃO

Identificação no Mapa	PROF.	LATITUDE	LONGITUDE	COND.	SAL.	pH	Eh	Alc.	Pb	Fe	Cu	Cr	Cd	Zn
	m	S	W	µS				meqg/L	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1
Poços Permatetes dez/06														
4	80m	-32 41.137	-52 36.649	195,30	0,00	7,34		3,63	1,44	755	0,753	0,6375	2,12	15,2
5		-32 50.158	-52,64356	1769,00	0,70	7,05	176	5,01	0,99	50,2	0	0,1565	0,624	1,85
6	18m	-32 49.535	-52 39.424	1190,00	0,40	6,69		4,79	1,89	184	0	0	0,572	1,5
9		-33 0.600	-52 49.800	679,00	0,10	5,76	106	1,75	1,13	792	0	0,01674	0,611	6,83
12	6,5m	-33 22.015	-53 4.537	590,00	0,00	6,00	130	1,55	0,86	1420	0	0,1726	0,187	2,38
11		-33 22.225	-53 3.690	1301,00	0,40	6,30	115	2,62	3,49	944	0	0,7178	0,657	3,22
13	6,6m	-33 29.671	-53 8.602	593,00	0,00	6,95	6	1,79	4,51	146	5,16	0,1308	1,6	26,9
13	8,8m	-33 29.668	-53 8.603	772,00	0,10	6,10	56	3,79	0,76	521	0	0,1068	0,33	1,85
13	3,75m	-33 29.783	-53 8.504	587,00	0,00	6,64	-200	2,86	1,06	112	0	0,2156	0,22	2,48
7	7m	-32 49.599	-52 41.361	471,00	0,00	5,87	155	1,59	1,34	12,4	0	0	0,338	0
Poços Permatetes jan /07														
14	1,10m	33 30.194	53 08.937	501,00	0,30	6,81	87	3,31	1,25	1000	0	0,1603	0,246	6,03
1		-33 35.756'	-53 20.410'	837,00	0,50	6,91	11	5,11	1,89	34,8	0	0,3099	0,526	5,96
3	45	-32,53787	-52,53868	3380,00	1,60	7,48	-118	5,01	1,4	1270,000	0,167	0	0,768	0
5	3,25	-32 50.158	-52,64356	1832,00	1,00	7,31	168	4,68	1,56	12,200	0,000	0,01159	0,762	43,5
6		-32 49.535	-52 39.424	1254,00	0,60	6,66	63	4,51	5,66	106,000	1,470	0,1001	1,13	4,3
7		-32 49.607	-52 41.360	460,50	0,20	6,21	202	1,48	1,68	109,000	0,000	0,0463	0,18	1,01
8		-32 56.579	-52 46.211	1023,00	0,50	6,35	280	3,61	2,95	24,300	1,090	0,1387	0,444	9,5
9		-33 0.600	-52 49.800	665,00	0,30	5,96	111	1,46	7,90	873,000	0,057	0,2767	1,15	10,4
12	6	-33 22.015	-53 4.537	604,00	0,30	6,10	199	1,39	2,41	315,000	0,000	0,2093	0,707	5,27
11	2,5	-33 22.225	-53 3.690	1213,00	0,70	6,48	140	2,30	2,31	44,500	0,000	0,2706	0,523	9,67
13	0,25	-33 29.783	-53 8.504	459,30	0,20	6,32	199	2,22	2,24	363,000	0,000	0,9	0,114	21,3
13	2,6	-33 29.668	-53 8.603	838,00	0,40	6,94	-126	3,73	1,4	404,000	0,000	0,2866	0,00672	6,33
13	2,6	-33 29.671	-53 8.602	701,00	0,40	6,07	-135	1,48	1,75	128,000	0,000	0,05292	0,242	10,9

POÇOS PIEZOMÉTRICOS VERÃO

Identificação no Mapa da tese	PROF.	LATITUDE	LONGITUDE	COND.	SAL.	pH	Eh	Alc.	Pb	Fe	Cu	Cr	Cd	Zn
	m	S	W	µS				meq/L	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1	ug L-1
Poços Piezométricos														
22	1m	32 50.142	52 38.567	2116,00	1,10	6,56	39	4,64	5,1	183	0	0,1584	0,762	2,55
22	2m	32 50.142	52 38.567	2158,00	1,10	7,88	32	4,40	3,78	60,2	0,299	2,295	0,565	3,53
22	2,5m	32 50.142	52 38.567	2001,00	1,10	6,61	30	3,95	3,41	55,7	0,531	0,4333	0,617	2,7
23	1m	-33 16,180'	-52 58,026'	432,90	0,20	6,33	13	2,92	2,94	1280	0,561	1,508	0,0535	7,27
23	2m	-33 16,180'	-52 58,026'	480,30	0,20	6,00	-1	2,68	2,46	1940	0	1,286	0,204	6,6
23	4m	-33 16,180'	-52 58,026'	645,00	0,30	6,63	7,7	3,53	3,28	197	0,257	3,918	0,162	12,3
24	1m	-33 24,961'	-53 04,465'	544,00	0,30	6,26	-22	3,47	1,72	654	0,241	0,8324	0,181	3,61
24	2m	-33 24,961'	-53 04,465'	508,00	0,30	6,42	-28	3,62	2,98	72	0,643	1,093	0,0262	4,5
24	3m	-33 24,961'	-53 04,465'	777,00	0,40	6,55	-3	5,27	2,65	1060	5,72	1,439	0,106	3,27
18	2m	-33 22,494	-52 53,401'	52,60	34,70	7,79	180	2,44	0,729	6,38	0	0	0	2,74
18	1m	-33 22,494	-52 53,401'	53,70	35,00	7,75	190	2,42	8,27	1450	0,207	0	0,0289	1,97
18	sup	-33 22,494	-52 53,401'	53,30	35,00	8,05	11,7	2,33	2,4	10,8	0	0,2165	0,131	1,2
19	2m	-33 22,503'	-52 53,433'	48,00	31,90	7,75	103	2,56	1,07	10,7	0	0,1193	0,0069	0,145
25	1m	-33 29,771'	-53 08,457'	539,00	0,30	6,43	59	3,15	1,96	50,2	0	0,4499	0,272	8,86
25	2m	-33 29,771'	-53 08,457'	722,00	0,40	7,11	53	4,31	1,65	50,6	0,0312	0,4869	0,329	4,11
25	3m	-33 29,771'	-53 08,457'	802,00	0,40	7,25	68	4,75	2,45	139	0	0,5171	0,601	10,4
13	1m	-33 31,302	-53 7,288	82,20	0,00	6,47	77	1,07	0,382	1490	0	0,9047	0,02368	5,27
13	2m	-33 31,302	-53 7,288	185,00	0,10	6,39	74	2,11	0,45	700	0	0,5521	0,0463	7,08
13	3m	-33 31,302	-53 7,288	290,60	0,10	7,96	72	2,92	1,72	17,9	3,38	0,4211	0	3,93
13	3,5 m	-33 31,302	-53 7,288	273,60	0,10	7,98	74	2,75	2,15	18,4	0,232	0,1429	0,00714	3,05
14	1m	-33 31,767'	-53 06,723'	132,60	0,10	5,91	69	1,39	1,19	209	24,5	0,5133	0	5,74
14	2m	-33 31,767'	-53 06,723'	104,40	0,10	6,38	49	1,30	0,177	142	0	0,4093	0,0205	6,07
14	3m	-33 31,767'	-53 06,723'	93,90	0,00	6,44	52	1,21	0,26	77,4	0	0,7382	0	4,18
14	4m	-33 31,767'	-53 06,723'	139,80	0,10	6,11	54	1,52	0,501	858	0	0,8287	0,00156	5,5
15	1m	-33 32,792'	-53 06,365'	36,23	23,30	7,73	14	3,15	3,77	15,2	0	0,3602	0,0563	1,68
17	1m	-33 31,733	-53 05,071	40,59	26,90	7,50	25	3,42	0,515	73,2	0,872	0,67	0,156	1,53
16	1m	-33 31,736	-53 05,069	45,68	29,40	7,50	21	3,17	1,88	31	0	0,2544	0	1,01
16	2m	-33 31,736	-53 05,069	10,03	5,70	6,90	32	3,68	1,76	44	0	0,0776	0,0245	5,32
16	3m	-33 31,736	-53 05,069	17,76	10,50	6,66	52	3,14	2,42	2070	0,799	0,9474	0,242	7,88
16	3,5m	-33 31,736	-53 05,069	10,46	5,70	7,28	41	4,07	1,3	1160	0,274	0,7364	0,0447	3,81
16	4,0m	-33 31,736	-53 05,069	7,81	3,90	7,59	39	3,57	0	76,2	0	0,2112	0,799	1,33
16	1,70m	-33 31,736	-53 05,069	14,73	8,20	6,56	32	3,02	2,07	1220	0	0,1983	0,07	4,17
16	2,5m	-33 31,736	-53 05,069	19,23	11,20	6,63	39	3,31	0,92	1300	0,201	1,842	0,0925	5,74
20	1m	-33 05,858'	-52 38,676'	208,10	0,10	5,88	49	1,34	1,46	2600	12,4	0,09223	0,457	12,8
20	2m	-33 05,858'	-52 38,676'	222,60	0,10	5,77	37	1,51	0,204	2300	0	2,488	0,0356	3,86
20	3m	-33 05,858'	-52 38,676'	197,80	0,10	5,76	-29	1,61	0,0725	2380	0	2,058	0	5,63
20	4m	-33 05,858'	-52 38,676'	181,70	0,10	5,93	31	1,60	2,12	2120	0,524	2,584	0,0138	2,07
21	1m	-33 06,419	-52 37,559	29,90	18,10	7,90	179	2,69	0,753	13,1	0	0,834	0	4,64
26	0,4	-33 29,783	-53 8,504	871,00	0,40	7,23	95	4,30	2,21	23,9	0	0,2858	0,46	5,15
26	0,8	-33 29,783	-53 8,504	855,00	0,40	7,38	-271	4,09	1,51	38,8	0	0,162	0,338	1,73
26	1,2	-33 29,783	-53 8,504	839,00	0,40	7,41	-267	4,51	1,36	76,3	12,5	0,1012	0,325	2,62
26	1,8	-33 29,783	-53 8,504	857,00	0,40	7,35	-264	4,34	1,44	173	0,126	0,7849	0,364	5,13