FURG					
Dissertação de Mestrado					
INTERAÇÕES AMBIENTAIS ENTRE ÁGUA SUBTERRÂNEA, NUTRIENTES INORGÂNICOS E BIOMASSA DE CLOROFILA-A EM PRAIA DISSIPATIVA (RIO GRANDE-RS)					
Rio Grande, RS					
2024					

INTERAÇÕES AMBIENTAIS ENTRE ÁGUA SUBTERRÂNEA, NUTRIENTES INORGÂNICOS E BIOMASSA DE CLOROFILA-A EM PRAIA DISSIPATIVA (RIO GRANDE-RS)

por

Any Cartagena Pimenta Barroncas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL.

PPGQTA

Rio Grande-RS

2024

Ficha Catalográfica

B277i	Barroncas, Any Cartagena Pimenta. Interações ambientais entre água subterrânea, nutrientes inorgânicos e biomassa de Clorofila-A em praia dissipativa (Rio Grande-RS) / Any Cartagena Pimenta Barroncas. – 2024. 83 f.					
	Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Rio Grande/RS, 2024. Orientador: Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade. Coorientador: Dr. Marcio Silva de Souza.					
	 Radônio 2. Nutrientes 3. Área costeira 4. Diatomáceas Sistema carbonato I. Andrade, Carlos Francisco Ferreira de II. Souza, Marcio Silva de III. Título. 					
		CDU 551.46				

Catalogação na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

Universidade Federal do Rio Grande Escola de Química e Alimentos Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

INTERAÇÕES AMBIENTAIS ENTRE ÁGUA SUBTERRÂNEA, NUTRIENTES INORGÂNICOS E BIOMASSA DE CLOROFILA-A EM PRAIA DISSIPATIVA (RIO GRANDE-RS)

elaborada por

ANY CARTAGENA PIMENTA BARRONCAS

Como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química Tecnológica e Ambiental

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade (FURG-RS) (Presidente-Orientador)



Prof. Dr. Fabio Ferreira Gonçalves (FURG-RS)

COLUMENTO ASSINADO digitalmente GABRIEL KARAGIANNIS DE SOUZA Data: 04/04/2024 21:50:20-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Gabriel Karagiannis de Souza (FURG-RS)

Rio Grande, 20 de março de 2024.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ser meu guia e força, seguido de minha família, que são à base de minha vida.

Ao Professor e Orientador Carlos Andrade, e ao Co-orientador Márcio Silva de Souza, pela ajuda no desenvolvimento do projeto, no esclarecimento de muitas dúvidas, por todos os ensinamentos e contribuições para meu crescimento profissional e pessoal.

Às professoras: Maria da Graça, Z. B, e a Mônica Wallner-Kersanach pelas contribuições.

Aos técnicos Edir Junior, Mariana e Renata, que tiveram a paciência em me ajudar e ensinar, além de amizade verdadeira durante o período que passei em Rio Grande, e um agradecimento especial aos amigos Claiton, Carlos, Camila e Elis, pelo suporte técnico e momentos de alegria. Pessoas sem as quais não teria conseguido realizar meus trabalhos.

As grandes amigas Giovanna, Fernanda, Pâmela e Rosélia pela amizade eterna e suporte de amor e carinho.

Ao mozão, Matheus Colmenero, pelo suporte e força diária, sem o qual eu já teria pirado nesse louco mundo acadêmico. Amo-te incondicionalmente.

Muito obrigado.

O Senhor é meu pastor, nada me faltará.

Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas.

Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.

Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.

Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda.

Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida; e habitarei na casa do senhor por longos dias.

Salmo 23, Bíblia Sagrada

RESUMO

Título: INTERAÇÕES AMBIENTAIS ENTRE ÁGUA SUBTERRÂNEA, NUTRIENTES INORGÂNICOS E BIOMASSA DE CLOROFILA-A EM PRAIA DISSIPATIVA, (RIO GRANDE-RS)

Autor: Any Cartagena Pimenta Barroncas (FURG — RS). Orientador: prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade (FURG – RS). Co-Orientador: prof. Dr. Marcio Silva de Souza (UFPEL).

O objetivo deste estudo foi identificar e caracterizar a atividade de radônio associada à Descarga de Água Subterrânea (DAS) no Farol do Sarita, assim como estimar a influência dos nutrientes inorgânicos (nitrato, nitrito, concentração amoniacal total e silicato) e as alterações de parâmetros físico-químicos (temperatura, oxigênio dissolvido, salinidade, pH, cor, turbidez e condutividade), associados a DAS. Também, relacionou-se a DAS às alterações do sistema carbonato e ao crescimento de fitoplâncton e acúmulo de clorofila-a. Os resultados revelaram que a atividade de radônio apresentou máximas de 25,31 dpm L⁻¹, e uma distribuição inversamente proporcional à distância do litoral (próximo à agua subterrânea e fonte) para o oceano. Nutrientes: nitrato, nitrogênio amoniacal, nitrito (570, 11,47, 8,14 µmol L⁻¹, respectivamente), oxigênio (9,6 mg L^{-1}) e silicatos (148,45 µmol L^{-1}) foram considerados dentro das expectativas de aporte de DAS, particularmente os nutrientes. A clorofila-a teve máxima de 6,44 µg L⁻¹, associada à diatomácea mais abundante Asterionellopsis guyunusae, após passagem de frente fria. O sistema carbonato contribuiu com um máximo de pCO₂ de 915±54 µatm. Esses resultados realçam uma certa relevância quantitativa de DAS ao longo do litoral do sul do Brasil.

Palavras-chave: Radônio; nutrientes; área costeira; diatomáceas; sistema carbonato.

ABSTRACT

Title: ENVIRONMENTAL INTERACTIONS BETWEEN GROUNDWATER, INORGANIC NUTRIENTS AND CHLOROPHYLL-*A* BIOMASS IN A DISSIPATIVE, SANDY BEACH (RIO GRANDE-RS)

Author: Any Cartagena Pimenta Barroncas (FURG — RS). Advisor: prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade (FURG – RS). Co- Advisor: prof. Dr. Marcio Silva de Souza (UFPEL).

This study aimed at identifying and characterizing the radon activity associated with the Groundwater Discharge (GD) at the Farol do Sarita (Rio Grande do Sul. Brazil). as well as to estimate the influence of inorganic nutrients (nitrate, nitrite, total ammonia concentration and silicate) and changes of physicochemical parameters (temperature, dissolved oxygen, salinity, pH, color, turbidity, and conductivity), associated with GD. Also, GD was related to changes in the carbonate system and the growth of phytoplankton and accumulation of chlorophyll-a. Radon activity showed maximum values of 25.31 dpm L⁻¹, and a distribution inversely proportional to the distance, from the coast (close to groundwater source) to the ocean. Nutrients: nitrate, ammoniacal nitrogen, nitrite (570, 11.47, 8.14 µmol L⁻¹, respectively), oxygen (9.6 mg L¹) and silicates (148.45 µmol L⁻¹) were considered as expected for GD influence, particularly for nutrients' concentrations. Chlorophyll-a showed a maximum of 6.44 µg L⁻¹, associated with the most abundant diatom Asterionellopsis guyunusae, after a cold front passage. The carbonate system contributed a maximum pCO₂ of 915±54 µatm. Our findings highlight somehow a quantitative relevance of groundwater influence along this part of coastal region of Brazil.

Keywords: Radon; nutrients; coastal area; surf-diatoms; carbonate system.

Figura 4. Equipamentos para amostragem de água subterrânea na face da praia: a) *pushpoint*, b) balde de coleta e bomba peristáltica para determinação de ²²²Rn; c) equipamentos e sensores para as análises de parâmetros físico-químicos; e d) RAD7 (Durrigde Inc.) sob uso em laboratório

Figura 9. Distribuição do radônio, a= temporal, e espacial b=1m, c=0,2m,
d=1,2m47.
Figura 10. Distribuições do oxigênio, a=temporal, b= a 1m, c=0,2m, d=1,2m de
profundidade53.
Figura 11. Distribuições do NAT, a=temporal, b= a 1m, c=0,2m, d=1,2m de
profundidade55.
Figura 12. Distribuições do Nitrato, a=temporal, b= a 1m, c=0,2m, d=1,2m de
profundidade57.
Figura 13. Distribuições do Nitrito, a=temporal, b= a 1m, c=0,2m, d=1,2m de
profundidade58.
Figura 14. Distribuições do Silício, a=temporal, b= a 1m, c=0,2m, d=1,2m de
profundidade60.

Х

LISTA DE TABELAS

Tabela	1.	Soluções	para	а	produção	de	água	do	mar
sintética									36.
Tabela 2.	Faix	as de class	ificação	do e	stado trófico	e qua	alidade c	la águ	a em
relação ac	o índi	ce TRIX							39.
Tabela 3.	Res	ultados das	concen	traçõ	es, com mé	dias e	desvio-	padrão) dos
parâmetro	os físi	co-químicos	e nutrie	ntes.					44.
Tabela 4.	Méd	ia pluviomé	trica cun	nulati	va dos sete	dias a	ntecede	ntes a	cada
coleta									48.
Tabela 5.	Resu	ultado do ín	dice tróf	ico co	om respectiv	as dat	as e sta	tus no	meio
ambiente.									61.
Tabela 6. Resultados das análises das concentrações de pigmentos de acordo									
com cada	data	de coleta							63.
Tabela 7	. Mé	dia e desvi	o-padrão	o saz	zonais, para	os d	ias de o	coleta,	com
temperatu	ura da	a água supe	rficial (°0	C), sa	alinidade, clo	rofila-a	a (Chl-a;	µg L ⁻¹), pH
na escala	tota	l, estado de	saturaç	ão d	e CaCO ₃ da	calcita	a (ΩCa)	e arag	jonita
(ΩAr), e p	oressa	ão parcial de	e CO ₂ (µ	CO ₂	; atm), press	ão pai	cial térm	nica de	CO ₂
									66.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ΩAr Estado de saturação da aragonita.
- AT Alcalinidade total.
- AS Água subterrânea.
- COP Carbono orgânico particulado.
- COD Carbono orgânico dissolvido.
- CO₂ Dióxido de carbono.
- CT Carbono inorgânico dissolvido total.
- CO_3^{-2} Carbonato.
- CaCO₃ Carbonato de cálcio.
- CO₂ar Fração molar de CO₂.
- ΩCa Estado de saturação da calcita.
- DAS Descarga de água subterrânea.
- CID Carbono inorgânico dissolvido.
- NID Nitrogênio inorgânico dissolvido.
- EPS Exopolissacarídeos.
- NAT Nitrogênio amoniacal total.
- RAD Radônio.
- ΔAT Diferença entre as médias de alcalinidade total sazonal e total.
- Δ*pCO*₂ Diferença entre a pressão parcial de CO₂ na água e na atmosfera.
- ΔTemp Diferença entre as médias de temperatura sazonal e total.
- ΔCT Diferença entre as médias de carbono inorgânico dissolvido total sazonal e total.
- ΔT Variação de temperatura.
- ΔSal Diferença entre as médias de salinidade sazonal e total.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	16
2.1. Características das DAS	16
2.2. DAS no Brasil e no mundo	17
2.3. Características do Radônio	
2.4.CO2 no meio ambiente	19
2.5. Produção de Matéria Orgânica	23
3. OBJETIVOS	23
3.1. Objetivo geral	23
3.2. Objetivos especificos	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Área de estudo	24
4.2. Metodologia de coleta e processamento de amostras	25
4.3. Balanço de massa e fluxo	28
4.3.1.NAT	28
4.3.2. Nitrito dissolvido	
4.3.3. Nitrato	31
4.3.4. Silicato	35
4.4. Índice trófico (TRIX)	38
4.5. Cálculo de biomassa, clorofila e identificação de especie	39
4.6. Concentração de CO ₂	41
4.7. Cálculo do sistema carbonato	41
4.8. Análise Estatística	42

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1. Atividade do Radônio	.45
5.2. Parâmetros físico-químicos	49
5.3. Nutrientes	51
5.4. Índice trófico (TRIX)	61
5.5. Análise de pigmentos e identificação de abundância de espécie	62
5.6. Concentração de CO2 e Cálculo do sistema carbonato	63
6. CONCLUSÕES	67
7. REFERÊNCIAS	.68
APÊNDICE	.78

Os recursos hídricos desempenham um papel fundamental na preservação de processos metabólicos e homeostáticos, além de ser parte integrante do ciclo hidrológico. Assim, a preservação desses recursos torna-se de interesse global, principalmente em regiões com aridez (HIRATA et al., 2019). Nesse contexto, o Brasil detém 12% das reservas mundiais de água doce, distribuídas em extensas bacias hidrográficas, como as dos rios Amazonas, Paraná e São Francisco (OECD, 2015).

Dentre esses recursos, a Água Subterrânea (AS) é o recurso hídrico natural mais extraído do subsolo brasileiro, totalizando pelo menos 17.580 mm³/ano, que é suficiente para abastecer anualmente 217 milhões de pessoas (HIRATA et al., 2019). Para gerir essa abundância, o país implementou importantes diretrizes de gestão, destacando-se a CONAMA 396/2008, que trata do enquadramento das águas subterrâneas, e a CONAMA 357/2005, complementada pela CONAMA 430/2011, que estabelece padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2008; BRASIL, 2005, BRASIL, 2011), ambos essenciais para a preservação. No entanto, na prática, observa-se uma perda de qualidade da água (HIRATA et al., 2019), que, dependendo do fluxo, volume e taxas de nutrientes, pode resultar em mudanças significativas, como a redução do pH e nas concentrações de CO₂, que, em condições normais, age como tampão natural e, se mais ácido, pode afetar a produção primária e os processos metabólicos de animais e plantas.

Portanto, tanto a AS quanto seus componentes são essenciais para compreender o comportamento ambiental. Nesse sentido, este estudo teve como objetivo principal detectar e caracterizar a atividade de radônio (²²²Rn), o oxigênio dissolvido, o CO₂, outros parâmetros físico-químicos, nutrientes e a relação entre todos esses parâmetros e o potencial aporte de AS, assim como os impactos no acúmulo de biomassa fitoplanctônica e sistema carbonato, perfazendo processos costeiros em praia dissipativa no litoral sul do Rio Grande do Sul.

2.1. Características da AS

A AS é definida como toda água de subsuperfície, junto aos grãos e pedras que preenchem os espaços, entre ambos, grãos e sedimentos individuais (ANDERSON, 2017). Sua formação é predominantemente guiada pela força da gravidade e diferença de pressão, com forte influência de fatores como pluviometria, lixiviação de solos e rochas, processos biogeoquímicos, climáticos e geológicos. Essa água pode ser armazenada em aquíferos e, posteriormente, retornar ao ciclo hidrológico em regiões litorâneas (Figura 1). Isto resulta em concentrações de oxigênio mais baixas na AS em comparação com águas superficiais (ROCHA, 2018).

Considerando esses processos, aspectos da AS proporcionam a compreensão dos padrões, fluxos no meio ambiente. Para medir esses fluxos e verificar padrões espaciais e temporais, podem ser utilizados geotraçadores, como o radônio, capaz de indicar a origem, volume, tempo e espaço de um determinado corpo hídrico (ATTISANO, 2012). Além disso, o radônio possui uma meia-vida de 3,8 dias, correspondendo à escala de tempo da maioria dos processos costeiros (SOUZA, 2015; ROCHA, 2018).

A AS pode ocorrer lateral ou verticalmente, tanto em escala local, com o fluxo influenciado pelo aumento do nível do mar, ondas, precipitação e efeitos antrópicos, resultando em um fluxo orientado pela diferença de densidade (ANDERSON, 2017); como em escala regional, quando ocorre com forte influência de chuvas, infiltração e geomorfologia.

Portanto, a identificação da origem e qualidade da AS pode contribuir para o seu uso sustentável. No Brasil, tais verificações são regulamentadas principalmente pelas resoluções do CONAMA (2005 e 2008), que estabelecem diretrizes ambientais e a classificação de águas subterrâneas, visando uma boa gestão e preservação de reservas e recursos ambientais. Figura 1. Desenho esquemático sobre reservatórios de água no planeta, com destaque para os tipos de aquíferos (confinado, não confinado, contaminado). As flechas (em branco) indicam os intercâmbios entre os tipos de reservatórios.



Fonte: Adaptado de HIRATA et al. (2019).

2.2. AS no Brasil e no mundo

A AS pode desempenhar um papel fundamental para o progresso local, contribuindo para o crescimento econômico e a erradicação da pobreza. No Brasil, assim como em outros países, esses recursos estão diretamente ligados à segurança hídrica. No entanto, no país, ainda persiste uma considerável precariedade no saneamento básico, com cerca de 35 milhões de brasileiros sem acesso à água tratada, mais de 100 milhões ainda carecendo de serviços de coleta de esgoto, e com apenas 46% dos esgotos gerados no país recebendo tratamento, muito dos quais vão para o subsolo, sob uma estimativa de aproximadamente 4.329 mm³/ano de dejetos despejados ininterruptamente na natureza (HIRATA, 2019).

Esse cenário impacta diretamente as águas subterrâneas e os aquíferos, tornando-os os mais afetados e contaminados, mesmo a AS sendo um recurso cada vez mais utilizado por agricultura, indústria, comércio e, principalmente, para a segurança hídrica das cidades. Portanto, é necessário ampliar as informações sobre o tema, a fim de estabelecer medidas que permitam o uso associado à preservação dos recursos naturais.

O uso anual de água subterrânea para o mundo na totalidade pode ser estimado entre 750–800 km³. Logo, seu uso é altamente representativo, a exemplo dos EUA, com metade da população obtendo o seu abastecimento doméstico de água a partir de águas subterrâneas. Ademais, águas subterrâneas também são críticas para o abastecimento e a procura de água industrial, especialmente em regiões mais populosas e pobres do mundo, particularmente no sul da Ásia, por exemplo, a Índia com cerca de 60% dos cereais alimentares irrigados por AS. Cerca de 325 km³ de AS são utilizados similarmente na Índia, China, EUA e Paquistão (SHAH et al., 2000).

2.3. Características do Radônio

Na natureza, a radioatividade envolve radionuclídeos que se decompõem em átomos menores. Esses átomos passam por decaimento a partir dos átomos de um elemento, chamado pai, para outros, identificados como filhos, até alcançarem uma forma estável. Esse decaimento depende principalmente do tipo de partícula envolvida: partícula α (alfa), com 2 nêutrons e 2 prótons; partícula β (beta), que consiste em um elétron de movimento rápido; e raio γ (gama), que não é uma partícula, mas sim um fóton de alta energia (BAIRD, 2011).

Dessa forma, os radionuclídeos podem ser classificados como primordiais naturais e antropogênicos. As principais fontes dos naturais, como rádio-potássio, rádio-urânio e rádio-tório, provêm da crosta e do manto da Terra. Já os de origem antropogênica, especialmente o rádio-césio (¹³⁷Cs) e o iodo-estrôncio (⁹⁰Sr), são originados por meio de acidentes industriais e nucleares, precipitação radioativa, testes de armas nucleares e rejeitos nucleares (TAN, 2023). Muitos desses resíduos acabam chegando às fontes hídricas, causando poluição radioativa, como ocorreu em Chernobyl em 1986, quando 4,7 pbq de (¹³⁷Cs) foram liberados para o meio marinho, representando sérios riscos à saúde animal e ambiental.

Os radionuclídeos naturais podem ser encontrados no ar, água e solo/sedimento. Um exemplo é o radônio-222 (²²² Rn), um gás nobre radioativo em equilíbrio com fauna, flora e meio ambiente, não causando impactos graves. O coeficiente de difusão do radônio depende de diversas características, como a porosidade do solo, a geometria dos poros, o conteúdo de água e a proporção entre areia, sílte e argila.

O radônio apresenta: número atômico 86, massa molar de 222 g.mol⁻¹, ponto de fusão –71°C, ponto de ebulição –62°C, densidade 9,73 Kgm⁻¹, energia de ionização 1,037 na escala de Pauling, coeficiente de partição água-ar (K) a 20°C de 0,245 m²s⁻¹, coeficiente de difusão molecular no ar (D) de 1 × 10 m².s⁻¹, coeficiente de difusão na água (D) 1 × 10s (BAIRD, 2008). O radônio possui um total de 36 isótopos, todos radioativos, mas apenas três ocorrem naturalmente: 222 Rn (T^{1/2} = 3,8 dias), derivado da série de decaimento radioativo do 238 U; 219 Rn (T^{1/2} = 3,9 segundos), da série do 235 U; e 220 Rn (T1/2 = 55,6 segundos), da série do 232 Th. Entre os descendentes do 222 Rn, podem estar contidos, em ordem de decaimento: 218 Po; 214 Pb; 214 Bi; 214 Po; 210 Pb (até 206 Pb) (BASKARAN, 2016).

2.4. CO₂ no meio ambiente

Ambientes litorâneos são dinâmicos e, como tais, podem ter o equilíbrio das características físico-químicas e fluxos alterados, tanto no fluxo de carbono (COELHO, 2022; CAI, 1998) quanto no de nutrientes (NIENCHESKI et al., 1994; NIENCHESKI, 2007; CAI, 2011; NIENCHESKI, 2015). Essas alterações podem estar relacionadas tanto à produtividade primária (BORGES, 2011) quanto à troca atmosférica e descarga de águas subterrâneas.

Desses processos, a relação de troca de AS em área litorânea e concentração de CO_2 é a menos estudada, até recentemente. Sugeriu-se que a AS exerce forte influência na ciclagem do carbono em ambientes estuarinos e regiões adjacentes (WANG et al., 2015). Tal dinâmica é atribuída às altas concentrações de constituintes dissolvidos e ao isolamento atmosférico da AS. Sendo assim, a AS fornece abundantemente carbono e nutrientes reciclados para águas superficiais. Entretanto, a AS em áreas litorâneas tem origem difusa e complexa, dificultando tais estudos, e por esta razão, a maioria dos estudos relacionados ao carbono derivado de AS, no hemisfério sul, ainda são escassos (LIU et al., 2012). Estudos anteriores com dinâmica semelhante relataram que a AS pode ser uma fonte significativa de CO_2 e CH_4 para áreas litorâneas e atmosfera (ATKINS et al., 2013), e assim garantir um aporte de carbono para a região costeira (WANG et al., 2015).

Tal representatividade é muito importante porque, nos últimos anos, o nível de dióxido de carbono atmosférico tem sofrido aumento em resposta a queda de qualidade ambiental, depredação de ecossistemas e, principalmente, por atividades humanas, responsáveis por uma liberação estimada em 700 ±

75 Pg C para a atmosfera desde a era industrial (~1750) até o ano de 2019 (KERR et al., 2015). Parte relevante desse carbono permaneceu na atmosfera, com concentração de dióxido de carbono (CO₂) de 277 partes por milhão (ppm) em 1750, para 414,73 \pm 0,10 ppm em 2021; e esse excesso de CO₂ deve prejudicar os processos naturais (KERR et al., 2015). No oceano, a absorção que ocorre na superfície pelas trocas gasosas ar-mar é impulsionada principalmente pela bomba de solubilidade de CO₂ e O₂, mas também sofre influência das características oceano-atmosfera locais е processos biogeoquímicos (SARMIENTO & GRUBER, 2006), resultando em uma distribuição não uniforme nas bacias oceânicas.

Nessas áreas litorâneas, o CO₂ pode ser absorvido pela água por dois mecanismos diferentes: a bomba biológica, relacionada à fotossíntese, remineralização do carbono inorgânico e atividade biogênica de carbonato de cálcio (CaCO₃); ou através da bomba física, com o CO₂ sendo absorvido pela superfície da água por difusão e transportado para o oceano profundo, associado a massas de água que sofrem subsidência ou convecção (CASTELLO et al., 2017). Adicionalmente, a relação do CO₂ com o sistema trófico engloba a teia alimentar, subprocessos e formas do CO₂ com a solubilidade do CO₂ diretamente dependente da temperatura, pressão, pH e processos fotossintéticos. Assim, quando o CO₂ (gás) é hidratado e reage com a água, a reação desloca-se no sentido dos carbonatos e libera OH (hidroxila), e o acumulo de hidroxilas pode favorecer a formação de H₂CO₃ (ácido carbônico), que posteriormente podem produzir íons hidrogênio (H⁺), íons bicarbonato (HCO₃⁻) e íons carbonato (CO₃²⁻).

Assim, em ambientes naturais, um maior influxo de CO_2 aumenta a reação entre o CO_2 e os íons CO_3^{2-} (carbonato) formando mais HCO_3^- e reduzindo a disponibilidade de CO_3^{2-} no ambiente. Simultaneamente, HCO_3^- e CO_3^{2-} reagem com moléculas de água, liberando íons hidroxila (OH) e H_2CO_3 (aquoso). Essas reações influenciam o efeito tampão da água do mar, aonde parte das OH⁻ reage com os íons H⁺ produzidos nas dissociações de H_2CO_3 (aquoso) e HCO_3^- , enquanto outra parte permanece livre. Esse equilíbrio é crucial para manter o pH e a capacidade de tamponamento das águas (COELHO, 2022). O aumento da concentração de íons H⁺ e a redução de íons OH⁻ na água resultam na diminuição do pH e, por conseguinte, na acidificação dos oceanos.

Desse modo, o desequilíbrio no sistema carbonato devido ao excesso de CO₂ nos corpos d'água pode levar ao desequilíbrio de biorreações como na alça microbiana, alça do picoplâncton, alça do fitoplâncton e a alça das esponjas, caracterizadas pela presença de carbono orgânico particulado (COP), carbono orgânico dissolvido (COD) e exopolissacarídeos (EPS) (POMAR, 2020). Nesse contexto, a alça microbiana pode ser relacionada com o COD que é assimilado por bactérias heterotróficas e, após esse crescimento bacteriano, são consumidas por flagelados e ciliados, retornando à cadeia alimentar sob a forma de COP, associando-se ao loop fitoplanctônico (Figura 2). Por outro lado, em condições oligotróficas, as cianobactérias e as microalgas (especialmente, fitoplâncton menor que 2 micrômetros) demonstram maior eficiência na extração de nutrientes como o NID = nitrogênio inorgânico dissolvido, e CID = carbono inorgânico dissolvido (POMAR, 2020).

Além destes, a alça das esponjas na cadeia alimentar apresenta esponjas com considerável abundância de bactérias simbióticas, associando-se ao COD (GOEIJ, 2013). Essas esponjas, posteriormente, liberam detritos celulares que servem como COP para os consumidores de nível superior. Contudo, apesar da importância do CO₂ e do sistema carbonato, para os processos e organismos supracitados, pesquisas neste contexto ainda são escassas. Portanto, tais características enfatizam a relevância de estudo que características hidrodinâmicas quanto de relacione tanto 0 estado tamponamento do oceano à verificação de comportamento de regiões litorâneas que tenham sistema hídrico relacionado tanto à AS quanto ao equilíbrio do sistema carbonato.

Figura 2. Hidrodinâmica da descarga de água subterrânea, do continente para o oceano, com processos associados a bomba física e biológica, com presença de teia alimentar composta por organismos fotossintéticos como o fitoplâncton, picoplâncton, esponjosas, e organismos heterótrofos como peixes, além de organismo como bactérias ligados a alça microbiana, com maior capacidade de absorção de nutrientes como o NID = nitrogênio inorgânico dissolvido, e os quais após a morte vão contribuir para a matéria orgânica com COP = carbono orgânico particulado, COD = carbono orgânico dissolvido, EPS= Substância polimérica extracelular, e substancias inorgânicas dissolvidas como o CID = carbono inorgânico dissolvido, CO₂ = gás carbono.



Fonte: Autoria própria.

2.5. Produção de Matéria Orgânica

A produção de matéria orgânica (MO) via produção primária é realizada por organismos autótrofos (VALIELA, 2015), sendo que todos possuem clorofila-*a*. Portanto, a concentração de clorofila-*a* (Chl-*a*) é um índice da comunidade fotossintetizante e pode ser usada como indicativa do potencial de produção primária (HOLM-HANSEN & RIEMAN, 1978). De acordo com FALKOWSKI & RAVEN (2007), dependendo da disponibilidade de luz e nutrientes, a produção de MO pode aumentar ou diminuir. A disponibilidade de luz e nutrientes, por sua vez, estão condicionadas às características físico-químicas, de hidrodinâmica e climáticas locais, sendo de fonte autóctone ou alóctone. Além disso, os ambientes litorâneos contam com a remineralização bêntica e pelágica da MO pelos microrganismos, que disponibilizam os nutrientes (FALKOWSKI & RAVEN, 2007).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Detectar e caracterizar o decaimento do Radônio nas águas litorâneas próximo ao Farol do Sarita e relacionar tal decaimento/atividade com o aporte de água subterrânea, com suas respectivas concentrações de nutrientes inorgânicos, e a influência sobre a concentração de clorofila-*a* e o sistema carbonato.

3.2 Objetivos Específicos

 Determinar as concentrações de nutrientes inorgânicos (nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal dissolvido total, e silicatos) e medir certos parâmetros físico-químicos como: temperatura, oxigênio dissolvido, salinidade, pH, cor, turbidez e condutividade;

 Relacionar tais concentrações de nutrientes com os parâmetros físicoquímicos e a atividade de Radônio; Verificar o padrão de variabilidade espacial e temporal da relação entre AS e os parâmetros ambientais na região de estudo;

 Relacionar os parâmetros físicos e químicos, especialmente a concentração de nutrientes, com o sistema carbonato e clorofila-a.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Área de Estudo

O local de estudo foi a faixa litorânea em frente ao farol do Sarita (-32,62929°S, -52,42880°W), litoral sul do Rio Grande do Sul - Brasil, (Figura 3ab), cuja formação geológica corresponde à Barreira IV, referente ao terceiro evento transgressivo-regressivo no Pleistoceno, marcando a implantação final do sistema Lagunar Patos-Mirim (WINDOW & NIENCHESKI, 2003). Nesse sistema, uma barreira arenosa composta por sedimentos mistos de conchas e grãos mais finos forma um cordão arenoso permeável (DILLENBURG et al., 2002). O farol do Sarita (Rio Grande, RS, Brasil) está inserido na plataforma continental sul brasileira (PCSB) e próximo à desembocadura da Lagoa dos Patos e da zona de convergência subtropical. A região sul da PCSB, Albardão e arredores, apresenta caracteristicas de praias longas, largas e de pouca declividade em contraste à plataforma do norte do Rio Grande do Sul, região de Santa Marta, que é caracterizada por ser estreita e de declive acentuado (ATTISANO, 2012), logo, é uma região de praia dissipativa.

O clima da região do farol do Sarita é considerado mesotérmico e superúmido (MOLLER, 2001). Nessa costa, são desenvolvidas atividades significativas, como turismo e pesca. Portanto, a preservação dessa área é de interesse e, segundo ATTISANO (2008), essa região apresenta contribuições relevantes de águas subterrâneas e nutrientes, que, por sua vez, devem influenciar a cadeia trófica (CASTELLO & MÖLLER, 1977).

Ademais, esta região apresenta três aspectos de maior destaque, que diferenciam a planície costeira do Rio Grande do Sul das demais planícies costeiras do mundo: 1) a existência de dois corpos de água de grande extensão, a laguna dos Patos e a lagoa Mirim, que se estendem por mais de 70 km entre o mar e as montanhas (Escudo Rio-Grandense), 2) a presença de

lagoas de água doce muito próximo ao mar e 3) a desembocadura de uma grande bacia hidrográfica, que determina quimicamente a água subterrânea doce, que ao ser submetida à pressão cria um fluxo em direção ao oceano e forma um aquífero de água subterrânea. Esses três aspectos são características cruciais para a criação de lençóis freáticos na região (CASTELLO, 2017). Vários estudos já sugeriram a importância de AS para os processos de produção primária para o litoral e adjacências (ANDRADE, 2010; ATTISANO, 2012; NIENCHESKI, 2006; NIENCHESKI et al., 2007).

O estudo realizado por ROCHA, ANDRADE & NIENCHESKI (2015) descreveu a DAS no litoral do Rio Grande do Sul (RS), identificando que o fluxo é influenciado por processos de infiltração e advecção que ocorrem entre a região da encosta (Serra Geral) e da planície costeira. Outros autores avaliaram as interações e conexões entre a água superficial e subterrânea no litoral norte do RS e identificaram influências de fatores variados, principalmente os geológicos e transporte de nutrientes (ROCHA, 2018; ROCHA et al., 2018).

4.2. Metodologia de Coleta e Processamento de Amostras

As coletas de água foram realizadas ao longo da faixa de areia em frente ao farol do Sarita, no período de fevereiro a junho de 2022, que inicialmente iriam ser semanais, mas que foram reajustadas em virtude de eventos meteorológicos constantes. Os pontos de coleta foram escolhidos para abranger uma maior variação vertical/horizontal no local de estudo. Foram selecionados quatro pontos de coleta, distanciados entre si por aproximadamente 5 m, determinados por passos, ao longo de um transecto do continente em direção ao oceano. Iniciando na zona supralitoral, acima da zona de surfe, a primeira coleta de água subterrânea foi realizada por meio da perfuração de um poço para a obtenção da 1ª amostra (P1) a uma profundidade de 1 m. Em seguida, foram coletadas duas amostras, imediatamente sob a ação das ondas, com a 2ª amostra (P2) a uma profundidade de 0,2 m e a 3ª amostra (P3) a 0,9 m, ambas da água superficial em zona mediolitoral (Figura 3c-d). Por fim, foi efetuada uma coleta de superfície de coluna de água, a aproximadamente 1,2 m de profundidade, na zona infralitoral (P4) (Figura 3d).

Todas as amostras de água do 1° ponto foram bombeadas por um sistema *pushpoint*, que consiste em uma haste metálica fina e oca que extrai a água do solo com o auxílio de uma bomba peristáltica, enquanto a amostra é filtrada por meio de um filtro acoplado, *Aqua Prep* 600® e um filtro de 0,45 µm. Posteriormente, a água foi armazenada diretamente em frascos de polietileno previamente limpos. As amostras para os pontos 2, 3 e 4 foram coletadas por meio de baldes, destinadas a serem filtradas no mesmo sistema mencionado para o 1° ponto (Figura 4b).

Em seguida, foram determinados os parâmetros físico-químicos *in-situ* em cada amostra: temperatura (°C), salinidade e condutividade (uS cm⁻¹) por meio do termosalinômetro WTW profiline cond. 3310; pH aferido por potenciometria e uso de pHmetro Mettler Toledo FiveGo; oxigênio dissolvido em (mg L⁻¹) aferido pelo medidor óptico oxímetro YSI, Pro Solo; turbidez em (NTU) por meio de nefelometria e uso de turbidímetro *Digimed* DM-TU; cor (mg L⁻¹ Pt–Cor) por meio de colorimetria e uso de colorímetro Digimed DM-COR. Em laboratório, os nutrientes: nitrito (N-NO₂⁻); nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺); nitrato (NO₃⁻) e silicatos (SiO₄⁻⁴) foram verificados por espectrofotometria na faixa da luz visível (colorimetria) e uso de espectrofotômetro modelo *BEL Photonics* VIS1105. As estimativas de precisão adotadas para as análises foram: silicatos, ± 0,15 µM; amônia, ± 0,1 µM; nitrito, ± 0,02 µM; nitrato, ± 0,05 µM, seguindo as indicações de BAUMGARTEN (2010). Todos os equipamentos foram calibrados conforme as normas do respectivo fabricante no dia de cada coleta.

No que diz respeito às amostras para a avaliação da atividade do Rn, as análises foram realizadas o mais rápido possível para evitar o erro por decaimento, num prazo máximo de 1 dia, utilizando o RAD7 (*Durrigde Inc.*), um detector que verifica a atividade do ²²²Rn para definir o inventário do Rn. Isso foi feito por meio do sistema *Big Bottle*, monitor RAD7 (Figura 4d). A exatidão do equipamento segue os padrões pré-determinados pela construtora do equipamento (*Durridge Co*), com uma precisão na calibração de cerca de 1%, designada pela agência de proteção ambiental estadunidense (EPA - *Environmental Protection Agency*), e com um limite de detecção de 0,02 *p*Ci L⁻¹ e sensibilidade de 0,5 cpm/pCi/L (ROCHA, 2018). Dessa forma, a atividade do ²²²Rn foi considerada o *proxy* utilizado, que geralmente é utilizada para a obtenção do balanço de massa e das vazões de ²²²Rn, determinadas por meio de uma abordagem de balanço de massa (ROCHA, 2018).

Figura 3. a) mapa da América do Sul, b) mapa do Rio Grande do Sul, c) Imagem da localização do Farol do Sarita, d) área de estudo, indicando pontos de coleta: pontos de coleta 2 e 3, coleta em zona de maré; ponto 1- P1 de coleta a (1 m), poço e coleta por *pushpoint*; pontos de coleta P2 (0,2 m) e P3 (0,9 m) e ponto de coleta-P4 (1,2 m) se usou um balde para a coleta de água.



Fonte. Imagem adaptada do Googlemaps 2024.

No laboratório, as análises dos nutrientes inorgânicos dissolvidos seguiram o método colorimétrico clássico de STRICKLAND & PARSONS (1972), conforme as recomendações descritas por BAUMGARTEN et al. pluviometria (2010). dados obtidos do Os de foram site https://portal.inmet.gov.br/paginas/catalogoaut (Instituto Nacional de Meteorologia – INMET). Após a obtenção, foram selecionados os 7 dias antes da coleta, dos quais foi calculada uma soma semanal. Com essa estimativa semanal, realizou-se uma verificação da pluviometria em relação à atividade de Radônio. Esta soma de pluviometria foi escolhida para uma melhor comparação da relação de pluviosidade e AS, visto que a AS varia conforme à sazonalidade, pelo efeito cumulativo de água na zona saturada, e à variação na

Figura 4. Equipamentos para amostragem de água subterrânea na supralitoral: a) caçacorrupto, b) balde de coleta e bomba peristáltica para determinação de ²²²Rn; c) equipamentos e sensores para as análises de parâmetros *físico-químicos*; e d) RAD7 (*Durrigde Inc.*) sob uso em laboratório.



Fonte. Autoria própria.

4.3. Metodologia de Análise de Nutrientes

4.3.1. Nitrogênio Amoniacal Dissolvido Total (NAT)

A análise foi baseada no método de KOROLEFF (1972), descrito em GRASSHOFF et. al. (1999), o método mede a totalidade do nitrogênio amoniacal, ou seja, N-NH₃ + N- NH₄ ⁺. Para tal finalidade, foram inicialmente preparadas as soluções descritas abaixo:

Solução de fenol-nitroprussiato (R1): obtida através da pesagem de 3,8g de fenol (C_6H_5OH) e diluído em 10 mL de álcool etílico 95% e em separado, dissolvido 0,04 g de nitruprussiato de sódio de (Na₂Fe(CN) 5NO. 2H₂O) em 60 mL de água deionizada. Após bem dissolvida cada solução, foram misturadas as duas soluções e o volume elevado a 100 mL com água deionizada.

Solução de citrato trissódico (R2): obtido através da dissolução de 48g de citrato trissódico (Na₃C₆H₅O₇ . 2H₂O) e 0,08g de NaOH em 120 mL de água deionizada, e fervido até a redução do volume para 100 mL.

Solução alcalina oxidante (R3): obtida pela dissolução de 0,2g do Trione e 1,6 de NaOH em 60 mL de água fervida, e este conteúdo, elevado a 100 mL.

Solução padrão de estoque de amônio (SE), na concentração de 10.000 N-NH₄⁺: obtida através da pesagem de 0,33 g de (NH₄)₂SO₄ e diluição em 500 mL. Esta solução foi armazenada no refrigerador até o uso. Solução Trabalho de amônio (ST), na concentração de 100 N-NH₄⁺: foi obtida pela diluição de 5 mL da SE em 500 mL de água destilada. A seguir, foi feita a curva de calibração com bateria de padrões, em balões de 100 mL, sob as concentrações, em μ M, de (0, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10), seguido da leitura em 630 nm de comprimento de onda.

A análise das amostras foi realizada por meio da adição de 1 mL de Solução de fenol-nitroprussiano (R1) em 25mL de amostra, tampado, agitado, e adicionado 0,5 mL de solução de citrato trissódico (R2), tampado, agitado e adicionado 1 mL de solução alcalina oxidante (R3), e deixado a descansar por 6 horas no escuro e logo depois feito a leitura em 630 nm de comprimento de onda (Figura 5).

Para o cálculo das concentrações das amostras, foi realizada a construção da equação da reta padrão por meio do cálculo de A e B descritos abaixo, nas equações 6. Cálculo de A e B com N = número de padrões, e calculo da equação da reta, equação 7. Onde: Y = Absorbância ajustada, X = concentração da solução – [] μ M N-NH₄⁺. Posteriormente, foi usado o fator de correção de salinidade e expressada a concentração em mg L⁻¹ de NH₃ seguindo as indicações de (BAUMGARTEN, 2010).

$$A = \frac{(\sum y) (\sum x^2) - (\sum x)(\sum xy)}{N (\sum x^2) - (\sum x)^2}$$
(6)
Y = Bx + A (7)

Figura 5. Esquema de trabalho e procedimentos para a análise de nitrogênio amoniacal total.



Fonte: Autoria própria.

4.3.2. Nitrito Dissolvido

O nitrito é a forma oxidada intermediária entre o amônio e o nitrato dentro do ciclo no nitrogênio. Em águas com baixa concentração de oxigênio, pode ocorrer a desnitrificação (redução do nitrato), o que leva a um aumento nas concentrações de nitrito. Neste estudo, a análise de nitrito seguiu os fundamentos pela reação de Griess e foi aplicada a água do mar por (BENDSCHNEIDER & ROBINSON, 1952), descrito em AMINOT E CHAUSSEPIED (1983), e mais atualmente, descrito em BAUMGARTEN et al. (2010).

Essa análise foi iniciada com os preparados dos reagentes de:

Solução de sulfanilamida (R1): obtida através da dissolução de 50 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl a 38%) em 300mL de água destilada, seguido da adição e dissolução de 5g de sulfanilamida (NH₂SO₂C₆H₄-NH₂), e após, completado a 500mL com água destilada. A solução foi armazenada em frasco escuro no refrigerador.

Solução de N-(1-naftil)-etilenodiamina dicloroidrato (R2): obtida da dissolução de 0,5 g do composto (C_{10} H₇-NH-(CH_2)₂ . 2HCI) em 500 mL de água destilada. A solução foi armazenada em frasco escuro no refrigerador.

Solução padrão de estoque de nitrito (SE), sob concentração de 5000 μ M N-NO₂⁻: obtida através da secagem, a 100 °C, do nitrito de sódio anidro (NaNO₂), seguido da pesagem de 0,345 g, e este conteúdo diluído em cerca de 500 mL de água destilada, e após, aferido a 1L. A solução foi armazenada em frasco escuro no refrigerador.

Solução padrão de nitrito (ST): sob concentração de 50 μ M N-NO₂ obtida através da dissolução de 5 mL da SE e aferido a 500 mL com água destilada. Seguindo, foi realizada a curva de calibração com bateria de padrões, em balões de 100 mL, sob as concentrações, em μ M, de (0, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4), seguido da leitura em 543 nm de comprimento de onda.

A análise das amostras foi realizada por meio da adição de 0,5 mL da solução de sulfanilamida (R1) em 25 mL de amostra, tampado, agitado e deixado em repouso por 2 minutos, seguido da adição de 0,5 mL da solução N- (1-naftil)-etilenodiamina dicloroidrato (R2), e novamente, tampado, agitado e deixado em repouso por 10 minutos, seguido da leitura em 543 nm de comprimento de onda (Figura 6). Por fim, com os dados das concentrações e

de absorbância corrigida, foi calculado o valor da reta padrão de N-NO₂⁻ usando os valores das constantes de A e B, descritos na equações 6 e 7 anteriormente.



Figura 6. Esquema de trabalho e procedimentos para a análise de nitrito dissolvido.

Fonte autoria própria.

4.3.3. Nitrato Dissolvido

O método se fundamenta na (reação de Griess), descrita por BAUMGARTEN et al. (2010). Desse modo, foi efetivada a dosagem do íon nitrito obtido por redução quantitativa dos íons nitratos presente na amostra, ou seja, deduziu-se a concentração de nitrato, subtraindo o nitrito original da amostra, da concentração do nitrito total dosado. A redução foi efetuada mediante a passagem da amostra por uma coluna redutora preenchida por grãos de cádmio tratados com solução cúprica (o cobre serve como catalisador). Assim sendo, foi inicialmente efetivado o preparo das soluções descritas abaixo.

Preparo de soluções:

Foram usados todos os reagentes utilizados na determinação de nitrito: solução de sulfanilamida (R1), solução de N-(1-naftil)-etilenodiamina dicloroidrato (R2), solução padrão de estoque de nitrito (SE), de 5000 μ M N-NO₂⁻, solução padrão de nitrito (ST), de 50 μ M N-NO₂⁻. Solução padrão de estoque de nitrato (SE), em concentração de 5000 µM N-NO₃⁻: obtido por meio da secagem, a 100 °C, pesagem de 0,506g de nitrato de potássio (KNO₃), seguido da dissolução deste conteúdo em 1L de água destilada. Esta solução foi armazenada em refrigerador.

Solução padrão redutora da coluna: usada para estimar o rendimento da coluna redutora: foi obtida por meio do uso de 1 mL de SE de N-NO₃⁻ (5000 μ M) dissolvido em 500mL de água destilada. Paralelamente, foi preparado 1 mL de SE de N-NO₂⁻ (5000 μ M) diluído em 500 mL de água destilada.

Solução concentrada de cloreto de amônio (NH₄Cl): obtida por meio da dissolução de 125g deste reagente em 500mL de água destilada.

Solução diluída de cloreto de amônio: obtida através da dissolução 40 vezes a solução anterior, ou seja, 25 mL desta solução em 1L. Empregado para a regeneração da *coluna redutora e* obtida através de ácido nítrico (HNO₃) 0,3N, em uma capela, usando uma proveta de 1L já contendo 200 mL de água destilada, e diluído lentamente 19,5 mL de ácido nítrico (65%). Posteriormente, seu volume foi completado com água destilada até 1L e homogeneizado com o uso de um bastão de vidro.

Ácido clorídrico (HCI) 2N: obtido através da diluição lenta de 170 mL de ácido clorídrico (38%) em uma proveta de 1L contendo 200 mL de água destilada, e em seguida, seu volume foi aferido com água destilada até completar 1 L e homogeneizado, tudo em uma capela para garantir a segurança.

Solução de sulfato de cobre pentaidratado (CuSO₄ 5H2O) cerca de 0,2 N: foi obtida por meio da dissolução de 10 g de Solução de sulfato de cobre pentaidratado em água destilada e aferido a 500 mL.

Preparo do Cádmio da coluna (regeneração da coluna). Iniciou através do peneiramento do cádmio metálico a finalidade de se obter grãos entre 0,5 e 2 mm de diâmetro. Seguido da imersão de 50 g desse cádmio no ácido clorídrico 2 N, e lavado com água destilada. Após, o cádmio foi lavado rapidamente com ácido nítrico 0,3 N seguido da lavagem com água destilada.

Seguido de outra lavagem novamente com HCI 2 N e, abundantemente, com água destilada. Após, o cádmio foi mergulhado em 150 mL de solução de sulfato de cobre no frasco de Erlenmeyer, agitando-se o cádmio com esta solução e mantendo-o totalmente mergulhado, até se descolorir, e deixado no repouso por 5 minutos. Após, introduziu-se no frasco de *Erlenmeyer* um sifão de borracha flexível conectado a uma torneira. Abriu-se a torneira, de modo que o fluxo de água expulsasse o sulfato de cobre residual, por transbordamento, até que a turbidez fosse eliminada.

Preparo e tratamento da coluna: Para tal procedimento, foram colocados na base da coluna alguns fios de lã de vidro, e em seguida encheu-se completamente a coluna com solução de NH₄Cl diluída, para depois encher-se de água o frasco de *Erlenmeyer* que contém o cádmio e o tubo de vidro. Posteriormente, entornou-se o Erlenmeyer sobre a coluna, sem permitir a entrada de ar, de forma que o cádmio caísse pouco a pouco na coluna, até atingir uma altura entre 15 e 25 cm. Por fim, regulou-se o fluxo em 12 mL⁻¹, e deixou-se a coluna em repouso, em meio a NH₂Cl, durante 24h, após foi realizado o *choque do sistema* através da lavagem da coluna com a passagem de 2 L de água do mar sintética(pH neutro) contendo 50 μ M N-NO₃ ⁻ a fim de que o rendimento de redução da coluna estivesse estável quando fosse usado. Sendo que em cada 100 mL desse padrão foi adicionado 2 mL de NH₄Cl concentrado.

Paralelamente, foi criada uma curva de calibração com bateria de padrões, em balões de 100 mL, sob as concentrações, em μ M, de 0, 0,5, 1, 2, 4, 8, 10, 15, 20, seguido da leitura em 543nm de comprimento de onda.

A análise das amostras foi realizada, inicialmente, com o uso de uma proveta com 100 mL de água destilada adicionada com 2 mL de NH₄Cl concentrado, conteúdo do qual se passaram 40 mL na coluna e deixaram se escoar, até completar 60 mL, e destes, coletaram-se 50 mL em uma proveta graduada. Fechou-se a proveta, mantendo os últimos 10 mL na coluna. Na solução que foi recolhida na proveta, adicionou-se 1 mL da solução sulfanilamida (R1) da análise do nitrito. A proveta foi então tampada, agitada e deixada em repouso por 2 minutos, seguindo da adição de 1 mL de N-(1-naftil)-etilenodiamina dicloroidrato (R2) da análise de nitrito na proveta e esta, foi novamente tampada, agitada e deixada em repouso por 10 minutos, seguindo da leitura em 543 nm de comprimento de onda (Figura 7).

O cálculo de rendimento e concentração seguiu BAUMGARTEN et al. (2010), segundo o qual o rendimento consideraria as indicações abaixo:

Cálculo do r:

Foi relacionado:

Primeira alíquota: padrão de 10µM de N-NO₂⁻ obtida após a passagem pela coluna, que dosou o nitrito, com absorbância de x. Descontando-se o branco, obteve-se uma absorbância corrigida de x.

Segunda alíquota: padrão de 10µM de N-NO₂⁻. Esta alíquota não passou pela coluna. Nesta alíquota, o nitrito foi dosado, apresentando absorbância de (valor encontrado). Assim sendo, foi considerando que o r é equivalente ao percentual de nitrito não reduzido, e para tal associação, foi utilizada uma regra de três para calcular o seu valor:

X não que passou na coluna ------ 100% x que passou na coluna ------ x%X = x%, logo, r = x/100 = 0,x %.

<u>Cálculo do R:</u>

Após a passagem do padrão de 10µM de N-NO₃, dosou-se o nitrito, e foi obtida a absorbância de x. Descontando-se o branco, chegou-se á absorbância de x. Como R é equivalente ao percentual de nitrato reduzido a nitrito, utilizou-se uma regra de três para determinar o seu valor:

X antes de passar na coluna----- 100% X após passar na coluna ----- x % R = x/100 = 0, x %.

Após, fez-se o cálculo de A e B por meio das Equações 6-7 da equação da reta. Após, seguiu-se o cálculo de C equação (8).

 $C = quantidade de N-NO_2 \mu M$ (8)

Cálculo do Nitrato:

Assim, fez-se a subtração da concentração de nitrito pela coluna de cádmio subtraído da concentração de nitrito original, e em seguida se obteve a concentração de nitrato da amostra por meio da equação 9.

$$[N-NO_3] \text{ em } \mu M = \frac{C}{R} - \frac{r}{R} \cdot [N - NO_2^- original]$$
(9)



Figura 7. Esquema de trabalho e procedimentos para a análise de nitrato.

Fonte autoria própria.

4.3.4. Silicato

A análise do silicato seguiu o método adaptado por AMINOT & CHAUSSEPIED (1983) e os procedimentos e cálculos seguiram as indicações descritas em BAUMGARTEN et al. (2010). Para tal análise, inicialmente, foram preparadas as soluções de:

Solução de molibidato de amônio (R1): obtido por meio da dissolução de 4g de molibidato de amônio ((NH₄)₆ Mo₇ O₂₄ . 4H₂O) em 300 mL de água destilada. Posteriormente, foi adicionado lentamente 12 mL de HCL concentrado (37 a 38%, d= 1,18), e misturado, e aferido a 500 mL. Essa solução foi conservada resfriada em recipientes plásticos, protegidos de luz.

Ácido sulfurico 50% em volume: obtido por meio de dissolução lenta, de 250 mL de H₂SO₄ concentrado (d=1,83) em 250 mL de água destilada. Esta solução foi homogeneizada, resfriada e conservada em frasco de vidro escuro.

Solução de metol-sulfito: obtida por meio da dissolução de 6g de sulfito de sódio anidro (Na₂SO₃) em água destilada, seguido da adição de 10g de metol (C₁₄H₂₀N₂O₆.S), dissolvendo lentamente. Posteriormente, esta solução foi aferida a 500 mL, filtrada em papel Whatman n°1 e estocada em frasco

plástico, resfriado e ao abrigo da luz. Renovava-se a solução se esta adquirisse algo de cor rosa escuro.

Solução saturada de ácido oxálico: obtida por meio da dissolução de 50g de ácido oxálico ((COOH)₂ . 2H₂O) em 500 mL de água destilada, por 5 minutos. Deixou-se decantar e estocou-se a solução. Para as reações, usou-se apenas o sobrenadante. A solução foi armazenada em escuro e refrigerada.

Mistura redutora (R2): obtida por meio de cada 300 mL desta mistura, é adequada para 20 amostras. Foi obtida com a mistura dos reagentes descritos abaixo, que devem ser preparados em frasco plástico antes da sua utilização: 100 mL da solução metol-sulfito; 60 mL da solução de ácido oxálico bem misturado; 60 mL de ácido sulfúrico a 50%. Misturaram-se todos, com 80 mL de água destilada.

Solução padrão de estoque de silicatos na concentração de 5000 μM de Si (SE): obtida pela dissolução de 0,48g de Na₂SiF₆ aferido a 500 mL de água destilada.

Solução padrão Trabalho de silicatos na concentração de 500 μ M de Si-(ST): obtido por meio de 50 mL da SE e aferir a 500 mL para obter uma solução trabalho-ST com concentração igual a 500 μ M de Si-SiO₄⁴⁻. Após, foi preparada água do mar sintética, (35 de salinidade), seguindo as indicações de (GRASSHOFF et al., 1999) descritas em BAUMGARTEN (2010) (tabela 1). Os compostos, abaixo (Tabela 1), foram pesados e diluídos em 250 mL e aferidos a 1L.

Nome	Composto	Peso (g)	Nome	Composto	Peso (g)
Cloreto de sódio	NaCI	23,94	Brometo de Potássio	Kbr	0,09
Cloreto de Magnésio	MgCl ₂	5,08	Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	0,027
Sulfato de sódio	Na ₂ SO	3,99	Cloreto de Estrôncio	SrCl ₂	0,024
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	1,12	Fluoreto de Sódio	NaF	0,003
Cloreto de potássio	kCl	0,67	Bicarbonato de Sódio	NaHCO ₃	0,02

Tabela 1. Soluções para preparo de água do mar sintética.

Fonte. Adaptado de BAUMGARTEN (2010).
Paralelamente, foi criada uma curva de calibração com bateria de padrões, em balões de 100 mL, sob as concentrações, em µM, de (0, 10, 20, 40, 60, 80) seguido da leitura em 810 nm de comprimento de onda.

A análise de silicatos ocorreu com a colocação de 10 mL de R1 no frasco de polietileno, adicionando de 25 mL de água do mar, agitando e deixando em repouso por 10 minutos. Após, foi adicionado 15 mL da mistura redutora (R2), agitando novamente e deixando em repouso e no escuro por 3 horas. Após, foi feita a leitura em absorbância de 810nm (Figura 8).

Cálculo da Absorbância Corrigida (Abscor)

Abs_{cor} = Absorbância lida – Absorbância da Prova em Branco. Nas concentrações de: (0, 10, 20, 40, 60, 80) Si-SiO₄⁴⁻ μ M. Em seguida, aplicou-se a construção da equação da reta padrão com cálculo de A e B por meio das equações 6 e 7.

Onde: y = Absorbância ajustada (Abs_{ajus}).

X = concentração da solução – [] μ M Si-SiO₄⁴⁻.

Isolando o X temos que: S é a salinidade da água usada nos padrões salinos, assim, posteriormente, foi usada a equação 10 e o fator de diluição a se obter a concentração.

Abs₄₀: absorbância corrigida do padrão 40 feito com água destilada. Abs_{40S}: absorbância corrigida do padrão 40 feito com água salina.

 $Cs = \frac{Abs_{40} - Abs_{40S}}{Abs_{40S}} \cdot \frac{1}{S}$ (10)

Por fim, foi feito o ajuste de absorbância da amostra através das relações descritas abaixo:

 $Abs_{ajus} = Abs_{cor}$. [1 + Cs . salinidade da amostra]

Fd = volume final da diluição/vol. retirado da amostra.





Fonte. Autoria própria.

4.4 Índice Trófico (TRIX)

A metodologia do índice trófico (TRIX) foi proposta por VOLLENWEIDER et al. (1998) para avaliar o grau de trofia da água do mar. Os parâmetros utilizados para o cálculo seguiram as instruções de acordo com a descrição de BORDINI (2018), e incluíram a clorofila-*a*, oxigênio dissolvido (OD) e fatores nutricionais disponíveis no ecossistema, sendo o nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) e o fósforo inorgânico dissolvido (PID), e constantes k e n. Portanto, o índice TRIX foi calculado através da seguinte equação 11. Onde, log M refere-se ao logaritmo médio, log S refere-se ao logaritmo superior e log I é o logaritmo inferior. Os limites superiores (log S) e inferiores (log I) de cada parâmetro foram usados como fatores escalares na equação 12.

$$TRIX = \left(\frac{k}{n}\right) \sum_{I}^{i=n} \left[\frac{(\log S - \log I)}{(\log M - \log I)}\right]$$
(11)

$$TRIX = \frac{\log \left[Chla \cdot a \ D \ \%O \cdot N \cdot P\right] - \left[\sum \log \right]\xi}{1.2}$$
(12)

Onde, \sum log I é determinado para a correção logarítmica dos limites inferiores e 1,2 é o fator escalar derivado da padronização da variação de 3 unidades log (limite log S – limite log I) para cada um dos 4 parâmetros considerados e fixando o número de acordo com 10 classes na escala (conforme a tabela 2).

Esse sistema de avaliação é baseado em fatores nutricionais e de produtividade, e possui na equação geral a clorofila-*a*, oxigênio como desvio absoluto da saturação, nitrogênio e fósforo (inorgânicos ou totais). M é o valor medido de cada um dos parâmetros mencionados acima, e U e L são os limites de confiança (superior e inferior, respectivamente) de cada parâmetro, determinados á média ± 2,5 × desvio-padrão. Os valores foram transformados (aplicando-se logaritmos) de modo a normalizar a distribuição. Assim, a partir de dados deste estudo, foi possível calcular com a fórmula descrita abaixo, equação 13, e posteriormente classificado segundo a tabela 2.

$$TRIX = ([\Sigma em Log (Cloro-a, D % OD, NID, PID] - [-1009]) / (1,17)$$
(13)

	Trix	Condições	Estado trófico
	<2	Muito pobremente produtivo, pobre de nutrientes.	(ultra –oligotrófico)
	2-4	Pouco nutrientes, poucas algas, muito oxigênio.	Alto (oligotrófico)
_	4-6	Águas menos claras, mais nutriente, mais algas, menos oxigênio.	Bom (mesotrófico)
_	6-10	Altamente produtivo, baixo nível de oxigênio.	Pobre (eutrófico)

 Tabela 2 - Classificação do estado trófico para águas estuarinas segundo modelo TRIX.

Fonte: Adaptado de (SILVA, 2018).

4.5 Coleta e análise de pigmento e abundância de espécies

No ano de 2022, entre fevereiro e junho, foram realizadas três coletas nas datas de (1/abril, 27/maio e 24/junho), durante as quais amostras de água de superfície da faixa litorânea em frente ao farol do Sarita foram coletadas para análise de pigmentos e de identificação de espécies fitoplanctônicas, seguindo

o método estabelecido pela UNESCO (1966). O método é aconselhado para amostras em que a percentagem de formas degradadas de clorofila seja elevada (LORENZEN, 1980). Também, foram coletadas alíquotas para a verificação de taxas de CO₂, seguindo os procedimentos descritos por BAUGMAN (2010). Inicialmente, as amostras de água foram coletadas por meio de um balde. Uma alíquota foi separada, filtrada e utilizada para análise dos parâmetros físico-químicos. Outra parte foi colocada em um recipiente de 500 mL e, em laboratório, filtrada em filtros de 0,45 µm (marca Whatman GF/F). Esses filtros foram envoltos em papel alumínio e congelados até o momento da análise. Uma terceira alíquota, não filtrada, foi armazenada em um vidro de 100 mL, acrescido de solução de Lugol a 2% (v/v), e mantida em temperatura ambiente para contagem e visualização em microscopia óptica, posteriormente.

A análise de pigmentos foi realizada, utilizando-se espectrofotometria para determinar a presença de pigmentos fotossintéticos. Os filtros armazenados a menos de 0°C foram transferidos para tubos Falcon contendo 5 mL de acetona a 90%. Em seguida, todos esses filtros foram cuidadosamente macerados com uma vareta de vidro; os tubos foram centrifugados a 3000 rpm por 15 minutos, e o sobrenadante foi transferido para cubetas de vidro de 1cm (caminho óptico) para leitura no espectrofotômetro nas emissões em 630, 664, 647 e 750nm. Esses valores foram então utilizados para calcular a concentração de clorofila*-a* e feopigmentos. Paralelamente, as amostras fixadas em Lugol foram examinadas ao microscópio para verificar características de grupos e espécies. Foram utilizadas as seguintes informações para o teor de clorofila*-a*:

- v = volume de acetona usado para extração (mL);
- V = volume de água filtrada (L);
- A = 11,4;
- R = valor máximo da razão (664/664a) na ausência de feopigmentos; K
 = fator destinado a restabelecer a concentração inicial em clorofila-a partir da redução da absorbância = R(R-1).

Em seguida, subtraindo-se de cada leitura o valor da absorbância a 750nm (atribuível a trípton) correspondente ao comprimento de onda que representa a turbidez, usaram-se as seguintes equações 14 e 15:

Clorofila- $a \mu g kg L^{-1}$ (A*K[(A664-A750)-(A664a-A750a)]* V)/ V *I (14). Feofitina- $a \mu g kg L^{-1}$ (A*K[(A664a-A750a)-(A664a-A750)]*V)/V *I (15). A identificação de espécies foi feita por meio de identificação e contagem de organismos planctônicos no microscópio invertido Axiovert Zeiss, em magnitude 100x a 400x, com literatura especializada. Todas os organismos foram verificados quanto à taxonomia na página https://www.algaebase.org.

4.6 Concentração de CO₂

Para a determinação da concentração de CO₂ foram utilizadas amostras de água de superfície de coluna de água do mar, referente ao ponto-4, no intuíto de verificar processo de fotossíntese/produção de biomassa primária e presença de radônio associado a DAS.

Assim sendo foram realizadas coletas com um sifão de borracha flexível, transferindo a amostra para um frasco de borosilicato sem permitir a entrada de bolhas de ar, e conduzindo-se para a análise no laboratório em, no máximo, 1 hora após a coleta. No laboratório o conteúdo coletado foi submetido à titulação, em que foi adicionando 5 gotas do indicador fenolftaleína e, em seguida, agitando com um bastão de vidro até que a amostra se tornasse rosa e se mantivesse constante. Simultaneamente, registrou-se o volume utilizado para futuros cálculos de concentração.

Para o cálculo da solução de hidróxido de sódio, utilizou-se a (equação 16), na qual se considera a massa de biftalato de potássio pesado para preparar um filtro. B é o volume de biftalato de potássio utilizado na titulação, V é o volume médio (em mL) da solução de hidróxido de sódio usado na padronização, e M é a concentração da solução em mol L⁻¹ (M):

$$M = A^*B/204.2^*V$$
(16)

Em seguida, para a obtenção da concentração de dióxido de carbono, foi utilizada a relação: M = concentração da solução de NaOH em mol L⁻¹(M); V = volume médio (mL) da solução de NaOH gasto na titulação da amostra e o valor de 440 referente ao fator de conversão do CO_2 (equação 17).

 $[CO_2] \text{ mg } L^{-1} = M^* V^* 440$ (17)

4.7 Sistema Carbonato

O cálculo do sistema carbonato envolve parâmetros como a pressão parcial do CO_2 na água ($pCO_{2água}$), CO_2 total (CO_2aq), carbono inorgânico dissolvido total (CID), alcalinidade total (AT) e pH (equação 18), os quais estão interrelacionados com temperatura, salinidade e pressão. No presente estudo, foram utilizados os parâmetros de acordo com COELHO (2022), juntamente com a equação do carbono inorgânico total (equação 18), as constantes estequiométricas para a dissociação do ácido carbônico na água (K1 e K2) propostas por MILLERO et al. (2006) e inseridos no software CO_2 Sys para os cálculos necessários.

Carbono inorgânico total $(TCO_2) = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_2^-]$ (18)

Os parâmetros adicionais do sistema carbonato como o estado de saturação (Ω) para calcita (Ω Ca) e aragonita (Ω Ar) foram calculados por meio do software CO₂Sys v.2.1. Utilizaram-se os dados de temperatura da superfície da água, salinidade, alcalinidade total (AT), pH, ácido silícico e concentrações de fosfato usadas por COELHO (2022).

4.8 Análise Estatística

As análises estatísticas se concentraram nas estimativas de média, desvio-padrão e na comparação entre as médias pelo teste-*t* de Student, com o intuito de visualizar alguma variação temporal (em relação aos dias de coleta) dos parâmetros físicos e químicos mensurados. Também, utilizou-se regressão linear, onde a inclinação da reta indica a variação do parâmetro físico ou químico em função do tempo, por exemplo. Todos os testes estatísticos foram realizados com o uso do programa estatístico R versão 4.0.5, adotando-se em todas as análises o nível de significância de 5%.

Estudos que investigam os níveis de isótopos em águas têm sido conduzidos em diversos países, nos quais se destaca a presença e importância do ²²²Rn (por exemplo, HIRATA, 2019). A distribuição desse isótopo nas águas subterrâneas depende de diversos fatores, como as características geoquímicas do aquífero, influências climáticas e a mobilidade natural dos radioisótopos (GRAVES, 1987). Assim, a Tabela 3 apresenta as concentrações de certos parâmetros ambientais, em termos médios e respectivos desvios-padrão, estimados e/ou medidos na faixa litorânea em frente ao farol do Sarita. Os dados se referem ao período entre fevereiro e junho de 2022 e relacionam teores de nutrientes e certos parâmetros físicos e químicos em diferentes profundidades/pontos amostrais (1m no poço, e 0,2m, 0,9m e 1,2m na lâmina d'água).

A validação das concentrações dos nutrientes (nitrato, nitrito, silicatos, nitrogênio amoniacal) seguiu os controles especificados em BAUMGARTEN et al. (2010). Inicialmente, se verificaram os valores bem distintos entre os pontos, atribuíveis em primeiro momento à posição relativa ao ponto de coleta da água subterrânea e aumentando a salinidade em direção ao ponto amostral mais profundo na região costeira.

Profun didades	Datas	Radônio	Sal	Condu- tivide	Tempe- ratura	Cor	рН	Oxigênio	NAT	Nitrato	Nitrito	Turbidez	Silicato
(m)		(dpm/L-1)	-	-	°C	(PtCo mg/L)	-	(mg/L)	(µM)	(µM)	(µM)	(NTU)	(µM)
1	11/02	1,292	27,71	43,05	26,6	1,100	6,650	1,500	8,140	269,090	0,500	2,010	13,380
	25/02	1,811	34,1	62,2	29,600	1,200	7,800	2,000	3,430	84,780	0,290	1,730	66,270
	17/03	4,946	12,9	22,5	26,700	2,300	7,200	1,050	2,700	74,890	0,730	1,000	80,080
	25/03	6,183	12,9	21,1	20,800	1,800	7,300	1,030	1,590	305,390	0,610	2,200	31,480
	01/04	1,530	10,6	18,05	21,400	3,500	6,270	7,000	1,250	122,580	0,340	3,900	50,030
	08/04	4,132	26,73	43,06	23,400	2,700	7,300	6,360	1,700	41,820	0,680	5,000	30,050
	20/05	4,438	8,9	16,09	17,100	2,700	6,300	6,000	0,680	570,630	11,470	1,120	26,380
	27/05	6,673	27,71	43,05	18,600	2,600	6,200	1,030	0,070	116,660	1,550	1,120	36,680
	10/06	25,311	27,71	42,05	14,000	2,600	7,000	1,000	0,160	187,070	2,130	1,300	47,670
	24/06	22,054	12,9	21,1	14,000	2,600	7,200	1,000	0,120	215,770	1,810	1,300	35,640
	MÉDIA	4,692	19,815	32,275	21,100	2,600	7,100	1,275	1,420	154,825	0,705	1,515	36,160
	D.PADRÃO	8,590	9,338	15,421	5,398	0,740	0,540	2,554	2,437	156,538	3,385	1,342	19,778
0,20	11/02	10,744	33,64	51,22	26,100	5,600	7,360	8,200	1,530	93,900	0,610	32,100	11,900
	25/02	0,908	33,2	52,3	29,800	5,100	7,200	7,910	0,990	117,910	0,270	20,600	6,500
	17/03	3,540	31,2	50,7	25,900	3,300	7,600	8,100	0,450	84,330	0,730	16,700	9,870
	25/03	3,439	33,3	51,0	20,000	6,800	7,500	9,000	0,610	87,370	0,680	27,600	1,710
	01/04	22,018	33,2	50,2	19,800	6,100	6,640	8,600	0,520	75,190	0,410	2,300	15,170
	08/04	1,632	34,6	54,0	23,400	3,000	7,300	8,020	0,420	60,920	0,470	4,100	26,380
	20/05	2,063	30,5	47,0	16,500	3,000	7,300	9,300	0,190	495,440	1,210	60,100	9,260
	27/05	4,987	33,64	51,22	17,600	3,000	6,800	7,000	0,020	65,100	1,030	6,100	31,480
	10/06	1,501	33,64	51,22	14,000	3,000	7,800	7,100	0,230	147,660	3,600	3,100	47,870
	24/06	2,478	32,8	51,0	14,000	3,000	7,800	7,100	0,130	139,960	1,850	3,100	42,980
	MÉDIA	5,331	32,972	50,986	20,710	4,190	7,330	8,033	0,509	136,778	1,086	17,580	20,312
	D.PADRÃO	6,510	1,224	1,75	5,422	1,533	0,383	0,797	0,454	129,460	0,997	18,545	15,986
0,90	11/02	12,159	31,61	50,1	26,200	5,200	8,370	8,200	1,620	137,190	9,150	42,200	148,45
	25/02	0,865	33,9	53,6	26,400	5,100	8,300	8,000	0,860	115,390	2,720	31,100	68,69
	17/03	1,883	31,	50,8	25,500	3,300	7,440	8,200	0,420	78,780	1,510	18,500	8,95
	25/03	1,298	33,5	51,2	21,100	6,900	7,800	9,000	2,000	91,370	1,480	28,000	2,53
	01/04	2,950	33,3	50,3	19,700	6,200	7,400	8,600	0,820	4,290	0,340	2,400	13,03
	08/04	1,009	34,6	54,0	22,300	3,300	7,600	8,030	0,680	145,470	1,070	4,200	34,13
	20/05	1,695	30,8	47,0	15,800	4,300	7,600	9,610	0,670	93,210	1,280	64,000	10,89
	27/05	4,130	32,61	51,1	17,200	5,100	7,500	8,000	0,070	93,660	0,840	51,000	25,36
	10/06	0,987	31,61	50,1	14,400	5,100	7,500	8,200	0,230	176,020	3,570	51,000	52,56
	24/06	1,587	32,8	51,2	14,400	5,100	7,500	8,200	0,000	107,780	0,910	51,000	62,75
	MEDIA	2,856	32,603	50,94	20,3	4,960	7,701	8,404	0,737	104,316	2,287	34,340	42,734
	D.PADRAO	3,422	1,244	1,943	4,756	1,125	0,352	0,525	0,646	46,082	2,592	21,093	43,940
1,20	11/02	0,653	31,61	50,1	25,9	5,300	8,380	8,200	1,720	146,980	9,270	53,000	9,34
	25/02	2,852	33,8	53,4	26,3	5,300	8,300	8,100	0,770	58,630	2,750	34,100	6,61
	17/03	1,061	32,2	50,8	25,9	3,500	8,610	8,300	0,750	74,120	1,440	21,000	8,95
	25/03	1,060	33,6	51,3	21,1	6,900	8,900	9,500	0,000	0,000	1,600	28,100	2,12
	01/04	2,065	33,3	50,3	19,7	6,400	7,700	8,710	1,300	107,150	0,520	2,400	10,07
	08/04	1,018	35,6	55,1	22,7	3,100	7,900	8,060	1,450	51,420	0,680	4,300	23,22
	20/05	1,174	30,8	48,0	15,8	4,100	8,500	9,600	1,040	60,710	1,280	61,000	17,51
	27/05	2,913	32,61	51,1	17,2	5,100	7,900	8,500	0,130	79,240	1,120	61,000	34,23
	10/06	0,356	31,61	50,1	13,9	5,100	8,200	8,300	0,210	209,240	3,530	60,000	52,35
	24/06	1,311	32,8	51,3	12,4	5,100	7,900	8,300	0,040	357,240	2,170	60,000	56,43
	MEDIA	1,45	32,79	51,15	20,09	4,99	8,23	8,56	0,74	114,47	2,44	38,49	22,08
	D.PADRAO	0,88	1,37	1,93	5,15	1,18	0,38	0,56	0,63	102,73	2,57	23,70	19,39

Tabela 3. Resultados das concentrações dos parâmetros físico-químicos e nutrientes.

5.1. Atividade de Radônio

Neste estudo, a análise da atividade de radônio foi mais elevada (25.31 dpm L⁻¹) em 10 de junho, a uma profundidade de 1m (Tabela 3; Figura 9b), (teste-t = 2,88, p = 0,01); esse resultado é atribuído ao fato do ponto amostral ser o mais próximo da fonte de água subterrânea, pois a concentração de radônio é maior quanto mais isolamento geomorfológico tiver a área, e consequentemente, a água que estiver nesta local contida. Foi observado, em termos de distribuição espacial, um decréscimo gradativo da atividade de Rn (potencial de DAS) do continente em direção à área oceânica, com a maior atividade no ponto (P1), referente às águas subterrâneas mais próximas das fontes minerais. Essa maior atividade de Rn mais próxima à fonte mineral também foi descrita anteriormente (NIENCHESKI, 2006; NIENCHESKI et al., 2007; SANTOS et al., 2008; ANDRADE, 2010; ROCHA, 2018), indicando o aporte de DAS no litoral sul do Brasil e ocorrendo uma relação inversa da atividade do Rn com a distância da fonte mineral. Poucos estudos mostraram taxas de advecção baseadas na atividade do ²²²Rn, em praias relativamente próximas ao farol do Sarita, que estimou um valor médio de 1,91 dpm L⁻¹ para a zona de arrebentação da praia do Cassino (Andrade, 2010). Portanto, nosso estudo registrou uma maior atividade de radônio, aproximadamente 10 vezes mais.

Tal potencial de DAS foi corroborada por CAMPOS et al. (2009) que identificaram na PCSB o paleocanal do Albardão, de cerca de 30 metros de profundidade, orientado paralelamente à linha de costa, e que se estenderia até a altura do farol Sarita (32°40'S), e através do qual, ocorre DAS (ATTISANO et al., 2008). Além disso, nesta região, a DAS receberia fortes influências dos aportes hídricos do La Plata (Uruguai) que apresenta descarga média de 23.300 m³s⁻¹, da laguna dos Patos (RS), com descarga entre 700 e 3000 m³s⁻¹ e, em menor escala, do complexo lagunar Imaruí (SC), cuja vazão é semelhante à do Rio Tubarão de aproximadamente 350 m³s⁻¹.

Contrapondo-se, entretanto, o ponto amostral com menor atividade de Rn (0,35 dpm L⁻¹) foi a 1,2m na lâmina d'água, fator atribuído à grande capacidade de difusão do Rn em águas superficiais, produto da rápida difusão do Rn e diluição na coluna de água (LOPES, 2005) (Figura 9d). Adicionalmente, a menor concentração foi verificada no período de verão, cujas temperaturas são mais elevadas. Durante essa coleta, destacou-se como um período de baixa pluviosidade.

Sugere-se também que, sob a ação de maré baixa e menor pressão hidrostática, tenha ocorrido a advecção de água subterrânea em direção ao mar, implicando em maior atividade de Rn em águas superficiais da zona de surfe, como evidenciado no ponto a 0,2m (Figura 9c) e 0,9m (Figura 9d). Esse tipo de distribuição espacial foi observado por ATTISANO et al. (2012).



Outros fatores importantes, além do aporte hídrico e geomorfologia, seriam o padrão de vento, a pluviometria e a sazonalidade (VAZ et al., 2006; MARQUES et al., 2010). No caso da precipitação pluviométrica, quando ocorre em elevada taxa, haveria a elevação do nível das lagoas e dos lençóis freáticos e, consequentemente, da DAS para o litoral (BRAGA et al., 2008); este cenário

provavelmente elevaria também a contribuição em termos de nutrientes inorgânicos. Entretanto, o período amostral do presente trabalho foi caracterizado por baixa pluviosidade, com a maior pluviosidade (67,40 mm) mensurada em 17/março (Tabela 4). Nesta data, foi observada uma atividade de Rn considerável para esse período de baixa pluviosidade, sendo que tal cenário, no verão, foi observado por MOORE (1987) e KELLY (2002).

Esse padrão de distribuição de atividade de Rn (potencial de DAS) foi classificado como fora de fase, quando o ciclo de recarga sazonal é afetado por atrasos de vários meses entre a pluviosidade e a DAS sobre a costa (MICHAEL et al., 2005). Desse modo, a depender do local e condições, pode ocorrer um período de baixa pluviometria em paralelo ao aporte de DAS, visto que certos aportes podem ser referenciados a períodos predecessores.

Pluviosidade (mm)	Data	Pluviosidade (mm)	
18,2	08/abril	3,0	
3,6	20/maio	24,0	
67,4	27/maio	10,0	
13,2	10/junho	0,2	
10,2	24/junho	46,0	
	Pluviosidade (mm) 18,2 3,6 67,4 13,2 10,2	Pluviosidade (mm) Data 18,2 08/abril 3,6 20/maio 67,4 27/maio 13,2 10/junho 10,2 24/junho	

Tabela 4. Pluviométria cumulativa da soma dos sete dias antecedentes a cada data de coleta.

Além dos fatores citados acima, verificou-se a presença de um ciclone registrado pelo Centro de Hidrografia е Marinha do Brasil. (chm.smm@marinha.mil.br), denominado "Yakecan", com ventos de 36,1 nós e rajadas de até 45,4 nós, que teria gerado ondas mais elevadas (~6m) em 17/maio. Esse evento teria a capacidade de direcionar águas do oceano, mais salgadas, para a região litorânea, empilhando águas salinas no litoral e traduzindo-se em águas com baixa atividade de Rn. Bem próximo a esse período, registrou-se um pico de chuva em 20/maio (24 mm) (Tabela 4), e em paralelo a uma moderada atividade de Rn (Tabela 3) tanto em 20/5 (4,43 dpm L^{-1}) e 27/5 (6,67 dpm L^{-1}), a 1m de profundidade. Apenas em 10 de junho, houve um aumento da atividade de Rn (25,31 dpm L⁻¹), sendo que tal dinâmica seria atribuível a um atraso de recarga sazonal por diferença de pressão na

5.2. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros físico-químicos desempenham papel fundamental na compreensão de padrões de formação geomorfológica e fluxos hídricos. A distribuição temporal de temperatura e salinidade permitiu verificar uma tendência de variação associada às estações do ano, com valores de temperatura mais elevados no verão em comparação ao inverno, e picos de salinidade mais baixos entre fevereiro e março (verão austral). Além disso, o farol do Sarita está próximo à região do Albardão, onde têm sido observados aportes superficiais de AS, particularmente durante o outono e o inverno, em comparação com o verão e a primavera (ATTISANO, 2012). No inverno, a predominância de ventos SW faria com que as águas de baixa salinidade, provenientes do La Plata fossem direcionadas para o norte, no sentido do farol do Sarita, o que favoreceria baixos valores de salinidade na região de estudo neste período.

A distribuição espacial e temporal se caracterizou pela máxima concentração de salinidade (35,60; média = $32,79 \pm 1,37$) registrada em 8/abril, em águas referentes à coluna de água (profundidade de 1,2m). As demais concentrações de salinidade ficaram abaixo desse valor, embora também tenham sido identificadas quantidades relevantes de salinidade entre 0,2 e 0,9m (Tabela 3), resultado atribuído à influência das águas costeiras (ROBINSON, 2007), e forte evaporação nesta zona de ação de mares e ondas. A menor salinidade identificada (8,9 em 20/maio, ponto 1) foi determinada mais próximo à fonte de AS. Essa obervação é coerente, pois as águas subterrâneas apresentam teores de salinidade naturalmente mais baixos em razão da percolação de água superficial pelos grãos de sal, e retenção desses nas camadas superiores, o que ocasiona menor salinidade em estratos inferiores (ATTISANO et al., 2008).

A distribuição temporal da temperatura, por sua vez, seguiu a variação sazonal austral: temperaturas mais elevadas no verão (29,8 °C em 25/fevereiro, na faixa litorânea) e menores no outono/inverno (12,4 °C em 24/junho, em águas costeiras a 1,2m). Durante o período de coleta deste estudo (verão-outono), há predomínio de ventos NE, que tenderiam a influenciar na intrusão e ressurgência de massas de água que influenciam na temperatura e salinidade da região costeira sul do Brasil. Trabalhos anteriores já descreveram esse

comportamento, indicando que o litoral sul do Brasil está sob a modulação sazonal dos parâmetros ambientais, tais como a temperatura superficial do mar (p.ex., CALLIARI, 1980).

Neste estudo, o maior valor de pH (8,9 em 25/março, a 1,2m) seria o esperado para águas salinas, de superfície do mar (BAUMGARTEN et al., 2010), como foi para a amostra coletada a 1,2m. De acordo com esses autores, a mistura de AS doce com a salgada do mar criaria condições geoquímicas de redox, que, por sua vez, causariam efeitos significativos na distribuição de metais e nutrientes no aquífero próximo da costa e na descarga em águas costeiras (ROBINSON, 2007). Por outro lado, o menor valor de pH (6,27 em 1/abril, no ponto 1) correspondente ao esperado para AS seria um forte indicativo de DAS para este ponto de coleta e data (SANTOS, 2010).

A turbidez tenderia a interferir na transparência de um corpo d'água e no crescimento de organismos fotossintetizantes (BAUMGARTEN et al., 2010). Desta maneira, mensurou-se máxima turbidez igual a 64 NTU (em 20/maio), com média de 34,34 ± 1,34 NTU; cujo valor coincidiu com a influência de um ciclone entre 17 e 19 de maio. A máxima turbidez seria decorrente da forte mistura na zona de arrebentação (ATTISANO, 2012), que teria revolvido o sedimento, incrementando а disponibilidade de nutrientes e, consequentemente, o crescimento fitoplanctônico, tudo em conjunto contribuindo para a turbidez.

Também, supõe-se que o aporte de DAS teria contribuído para a turbidez, em outros momentos inclusive, aportando nutrientes inorgânicos para o aumento de biomassa fitoplanctônica. Esse aporte de DAS já foi estimado em até sete vezes mais se comparado ao que ocorreria no litoral da Carolina do Sul e 32 vezes mais comparando-se ao que ocorreria na região das Filipinas (ATTISANO, 2012). O menor teor de turbidez (1 NTU, em 17/março a 1m de profundidade) foi em conformidade ao observado por SANTOS (2010), que descreveu que AS, quando sob ausência de luz, seriam microhabitats sem produção primária e de águas percoladas e mais límpidas, resultando naturalmente em águas com baixo valor de turbidez.

O parâmetro ambiental cor é crucial para avaliar diversas substâncias, tais como clorofila-*a* e carbono orgânico particulado. O maior valor de cor (6,9 PtCor mg/L; em 25/março, a 0,9m na faixa litorânea) seria atribuível à localização do ponto de coleta, que está sob a influência constante das ondas da praia, refletindo no revolvimento de silte e grãos finos que interferem no

nível de biomassa de clorofila-a e, consequentemente, na cor. Outro aspecto importante é a presença de oxigênio e dióxido de carbono, que desempenham papéis cruciais nos processos biogeoquímicos: de fotossíntese, respiração e decomposição de matéria orgânica, pois a dinâmica da matéria orgânica também pode interferir na cor (MACEDO, 2001). Além disso, a presenca de metais, particularmente o ferro (Fe) dissolvido e o manganês (Mn), influenciam a cor de um corpo d'água (OLIVEIRA et. al., 2003), os quais têm sido apontados como comuns ao longo do litoral do RS (REGINATO, 2007). Desse modo, acredita-se que a lixiviação de solos superficiais tenha carregado esses elementos para os repositórios hídricos, e depois, para o mar através do escoamento continental e do aporte de AS. Enfatiza-se, entretanto, que esses elementos (Fe e Mn) não foram medidos no presente trabalho, ainda que anteriormente tenha-se estimado que a DAS é uma importante fonte desses metais, configurando-se inclusive como potencial fonte para o crescimento de produtores primários (WINDOM et al., 2006; NIENCHESKI et al., 2007; ANDRADE et al., 2008; ATTISANO et al., 2008).

5.3. NUTRIENTES

Os nutrientes nitrogenados desempenham um papel crucial nos processos biogeoquímicos e na matéria orgânica, com aporte natural de nitrogênio (N) proveniente da lixiviação da matéria orgânica do solo, dessorção e intemperismo. Esses aportes variam conforme as fontes de recarga, tipo de aquífero, permeabilidade e condições climáticas regionais (SLOMP & VAN CAPPELLEN, 2004). As espécies oxigenadas de nitrogênio, nitrato e nitrito, analisadas neste estudo, têm forte reação com o oxigênio e assim permitem o que é essencial para identificar a origem do aporte subterrâneo (ATTISANO, 2012). Desse modo, as alterações na concentração de oxigênio dissolvido podem ser relacionadas à respiração, decomposição microbiológica, oxidação de sulfetos, compostos reduzidos e à nitrificação (BARBOSA, 2006; LIU, 2017). Diferindo, em condições anóxicas, tende a ocorrer favorecimento dos processos de amonificação e desnitrificação.

O elemento oxigênio, entretanto, não é um nutriente e é produzido pelos produtores primários, contudo, seu balanço e relação com o carbono desempenham papéis cruciais nos processos biogeoquímicos e de decomposição de matéria orgânica (MACEDO, 2001). Foi observado que havia presença de oxigênio abundante durante todo o período amostral (Figura 10a)

com menores concentrações quanto mais profunda a amostra e maiores concentrações quanto mais próxima for a amostra da superfície do mar. A maior concentração de oxigênio (9,6 mg/L; em 20 de maio, a uma profundidade de 0,90 metro e média de 8,40 ± 0,52) (Figura 10d) foi estimada na zona de arrebentação, onde o efeito de ondas, marés e ventos ajuda na oxigenação (ATTISANO, 2012), permitindo que os sedimentos superficiais sejam permeáveis ao oxigênio. Logo, os maiores valores de OD na zona de arrebentação foram esperados considerando aquelas forçantes hidrodinâmicas.

Contrariamente, a AS com tempo de residência mais longo tem interações sedimento-água, gradiente redox e atividades microbianas mais elevadas (LIU et al., 2017), configurando fatores que proporcionam uma tendência natural para uma menor concentração de OD. Essa dinâmica seria típica no ponto 1, próximo à fonte de AS, especialmente em 10 e 24 de junho, ambos a 1m de profundidade. Assim, esse cenário foi coerente com o esperado de baixo teor de OD aliado ao maior tempo de residência de AS (ATTISANO et al., 2008).



Figura 10. Distribuição de oxigênio, a= temporal, e espacial b=1m, c=0,20m, d=1,20m.

Por outro lado, nos ambientes redutores, os microrganismos tendem a utilizar os compostos orgânicos como fonte de energia, resultando na liberação de amônia (NH₃) durante o processo de amonificação e nitrificação dessa amônia; sendo que em condições anaeróbias (sem oxigênio), há a desnitrificação, na qual os nitratos (NO₃⁻) são reduzidos a nitrogênio molecular (N₂) ou óxido nitroso (N₂O), liberando gases na atmosfera (SOUZA, 2015). Seguindo essa linha de raciocínio, pode-se identificar que a distribuição temporal se caracterizou por menores aportes entre maio e junho, meses em que ocorreu maior aporte de chuvas e menores temperaturas (Tabela 5), e tal decréscimo seria atribuído à dissolução por chuva e às baixas temperaturas de outono-inverno, que favoreceriam uma maior dissolução dos nutrientes presentes no meio.

A distribuição espacial mostrou maior concentração de nitrogênio amoniacal (NAT; 8,14 µmol L⁻¹) em 11/fevereiro no ponto 1 (Figura 11b), indicando degradação de formas orgânicas de nitrogênio resultantes da produção primária local (ANDRADE et al., 2012).

Figura 11. Distribuições do NAT, a=temporal, b= a 1m, c=0,2m, c=0,9m, d=1,20m de profundidade.



Foi observado também um maior teor de nitrato (570,63 µmol L⁻¹ em 20/maio, no ponto 1), período da influência do ciclone (Figura 12). Considera-se que esse pico foi devido a uma sinergia dos fatores ligados ao ciclone supracitados. Esse tipo de relação entre oscilações atmosféricas (ventos, tempestades) e concentração de nitrato já tinha sido anteriormente descrita, quando foram relacionados os maiores valores de nitrato a mudanças nos ventos e a eventos de ressurgência ou subsidência, no mar aberto (ATTISANO, 2012). As elevadas concentrações de nitratos poderiam estar associadas à proximidade da Estação Ecológica do Taim, conhecida por abundância de compostos nitrogenados em seu substrato sedimentar rico em matéria orgânica e cobertura vegetal que forneceriam nutrientes para os sedimentos, e estes, ao serem lixiviados, carreariam para os depósitos aquíferos, podendo alcançar a região costeira em frente ao farol do Sarita (ANDRADE et al., 2012).

Por outro lado, os menores teores de nitrato foram observados em 1/abril (0,9m) e 25/março (1,20m), concentração atribuída à possível diluição em superfície de coluna de água.

O nitrito, por sua vez, tende a ser proveniente da decomposição biológica do nitrogênio amoniacal e é uma preocupação crescente pelo potencial poluidor (BOUCHARD et al., 1992; GADELHA et al., 2005). Neste estudo, a sua distribuição temporal caracterizou-se pela constância ao longo dos dias de coleta (Figura 13a) e um pico (11,47 µmol L⁻¹) que foi medido em 20/maio, no ponto 1, com as demais concentrações bem abaixo desse valor nos demais pontos amostrais (Figura 13b). Tal dinâmica e pico podem ser associados a DAS e a processos da microbiota para a nitrificação (VON SPERLING, 2014). Também foi possível verificar uma menor concentração de nitrito em direção à praia, indicando que a maior concentração estaria associada a AS, haja vista que a região de coleta não se caracteriza por poluição antrópica.

Comparando-se os resultados de NAT de 11/2, de 8,14 µmol L-¹ com nitrato de 20/5, 570,63 µmol L-¹, e com nitrito de 20/5, 11,47 µmol L-¹, identificou-se o maior aporte de nitrato dissolvido, indicando um lançamento antigo, pois se trata da forma mais oxidada. Dessa forma, corrobora-se para o aporte de nutrientes via DAS.



Figura 12. Distribuições do nitrato, a=temporal, b= a 1m, c=0,2m, c=0,9m, d=1,2m.

Figura 13. Distribuições do nitrito, a=temporal, b= a 1m, c=0,2m, c=0,9m, d=1,2m de profundidade.



Em relação ao silicato, que é nutriente crucial para microrganismos de carapaça silicosa, como as diatomáceas, tende a seguir gradiente decrescente em concentração: das águas continentais para o mar aberto (NIENCHESKI et al., 2007; ATTISANO, 2012). A maior concentração de silicato (148,45 μ mol L⁻¹) em 11/fevereiro, foi estimada a 0,9m, localizada na zona de arrebentação (Figura 14). Tal abundância foi atribuída à própria geomorfologia do litoral do RS, associando-se com a hidrodinâmica e a força dos ventos que geram fricção, resultando no intemperismo dos grãos de areia (TOMAZELLI, 2005). Tudo isso evidenciou que existe um aporte significativo de silicato desde o Rio Grande até o Chuí, como verificado por (ATTISANO et al., 2008), que destacou a importância do silicato para a dinâmica costeira, incluindo a área em frente ao farol do Sarita. Além desses aspectos, o silicato apresenta um comportamento conservativo, o que foi visualizado no presente estudo, via uma distribuição temporal contínua ao longo do período amostral (ATTISANO et al., 2008; BRAGA et al., 2009). ATTISANO (2012) indicou que podem ocorrer diferenças na distribuição de silicato a depender do processo de redução da região subterrânea.

Figura 14. Distribuições do slício, a=temporal, b= a 1m, c=0,2m, c=0,9m, d=1,2m de profundidade.



5.4. Índice trófico (TRIX)

Os resultados permitiram contrastar os valores do TRIX com a potencial contribuição da atividade de ²²²Rn e a quantidade de chuvas para o período amostrado (Tabela 6). Assim, sendo, no 1/abril, foi estimada pouca atividade de Rn, ou seja, potencialmente pouco aporte de DAS. Nesta data o TRIX foi igual a 5,53 (Tabela 5), um sistema mesotrófico, atribuído às condições de período ainda com temperaturas elevadas. A disponibilidade de luz e de nutrientes favoreceram o acúmulo de biomassa fitoplanctônica, mas sob pluviosidade bem baixa. Em contraste, em 27/maio, a atividade de Rn foi um pouco maior e a precipitação pluviométrica foi baixa. Neste dia, considera-se que o ambiente tinha temperaturas mais amenas, e o trix verificado foi de um sistema oligotrófico (TRIX = 0,076). Sugere-se, assim, que nesse período tenha ocorrido o máximo consumo dos nutrientes que, associando-se à diminuição de temperatura e luminosidade, resultou em baixa produção primária e consequente baixo valor de TRIX.

Em de 24/junho (inverno austral), foi observada uma precipitação pluviométrica considerável (46 mm; Tabela 4) em relação aos outros dias de coleta. Este cenário seria apontado como muito importante tanto para a ação de lixiviação de solo, e consequente aporte de nutrientes, quanto para a pressão hidrostática que favoreceria aportes de DAS, nutrientes, tudo refletindo em um TRIX igual a 10 (status eutrófico). Neste dia, foram observadas manchas da diatomácea típica de zona de arrebentação, *Asterionellopsis guyunusae*, que contribui para altos valores de clorofila-*a* na praia do Cassino (ABREU et al., 2003; ODEBRECHT et al., 2010, FRANCO et al., 2015).

DATA	DAS (1m) (dpm L ⁻¹)	Pluviosida de (mm)	TRIX	STATUS AMBIENTE	DO	MEIO
1 /4	1,530	0,061	5,53	MESOTRO	MESOTROFICO	
27/5	6,673	0,046	0,076	OLIGOTRC	FICO	

Tabela 5. Resultado do índice trófico com respectivas datas e status no meio ambiente.

5.5. Biomassa de clorofila-a, identificação e quantidade dos principais organismos planctônicos.

Tendo em consideração que o fluxo de AS para a região costeira frequentemente tem maiores concentrações de nutrientes inorgânicos, metais residuais e outras substâncias inorgânicas em comparação com as águas superficiais (MOORE et al., 2008), sugere-se que esses aportes podem ser gatilhos para o crescimento de produtores primários em praias dissipativas, como em frente ao farol do Sarita. Seguindo esta linha de raciocínio, foram identificados altos valores de clorofila-*a* (6,44 µg L⁻¹) em 24/junho, momento em que houve precipitação pluviométrica considerável e de potencial fluxo do continente para a praia, indicando que havia abundância de fitoplâncton. Também foi estimado teor de feopigmentos nesse mesmo dia com concentração de 1,47 µg L⁻¹ (Tabela 6).

Foram identificados e contados 63 grupos taxonômicos, distribuídos em 11 filos, em comparação com os outros dias de análises em microscopia óptica (ver ANEXO). A diatomácea penada *Asterionellopsis guyunusae* foi a mais abundante e alcançou uma abundância total de 2,8×10⁶ cel L⁻¹. Esta abundância configura o nível de acumulação dessas diatomáceas típicas de zonas de arrebentação, já observado mais próximo da barra de Rio Grande (ODEBRECHT et al., 2010, FRANCO, 2015). Ressalta-se que, até onde sabemos, essa dissertação descreveu pela primeira vez esse nível de abundância de *A. guyunusae* associada com a potencial influência de DAS e parâmetros físico-químicos em um ponto >100 km da barra de Rio Grande. Portanto, tais acumulações desta diatomácea realçam a contribuição trófica para os consumidores primários e toda a trama trófica (ABREU et al., 2003).

Assim, tais relações parecem sustentar que a DAS pode contribuir para o aumento de matéria orgânica na faixa litorânea do Cassino, observado especificamente em frente ao farol do Sarita. Acredita-se que essas manchas de *A. guyunusae* devem influenciar inclusive no ciclo do carbono, em termos da dinâmica do dióxido de carbono, modulada pelo aporte de nutrientes inorgânicos via aporte continental e DAS. Esse tipo de relação entre a dinâmica do dióxido de carbono e crescimento de produtores primários tem sido verificado no estuário da lagoa dos Patos (KERR, 2015; COELHO, 2022); tais trabalhos enfatizaram que essa relação seria essencial para o equilíbrio da concentração de dióxido de carbono entre os componentes atmosférico e aquático, que tem sido impactado pelas atividades antrópicas que liberam dióxido de carbono excedente.

Tabela 6. Resultados das análises das concentrações de pigmentos de acordo com cada data de coleta.

DATA	clorofila-a	feofitina a
	µg/ L⁻¹	μg/ L ⁻¹
1 / 4	1,28	1,07
27/5	0,05	0,3
24/6	6,44	1,47

5.6. Concentrações de CO₂ e sistema carbonato

Na análise de CO₂, foram utilizadas amostras de água de superfície de coluna de água do mar, referente ao ponto-4, no intuíto de identificar processo de fotossíntese/produção de biomassa primária e presença de radônio associado a DAS a se verificar se havia influencia de das na produção primária de estudo.

Nesta linha de raciocínio foi verificado que na data de 17/3 ocorreu um pico de 67,4 mm de pluviometria (Tabela 4), dado que neste sistema demonstrou ter sua pressão hidrostática de forma tardia, com atraso fora de ciclo como verificado por KELLY (2002), tendo tal pressão sido expressa em 10/06 a 1m, de profundidade, por meio de 25,31 dpm L⁻¹ de atividade de radônio. Tal atividade se intensificou em 24/6, momento em que foi identificado mais chuva (46 mm) (tabela 4) e mais atividade de radônio em P1, a 1m de profundidade, mais próxima a AS, com 22,05 dpm L⁻¹, que seguindo do continente em direção a costa, P2, P3, foi de 2,47dpm L⁻¹ e 1,58 dpm L⁻¹, e a 1,20m de profundidade, o ponto de coleta, P4, foi de 1,31 dpm L⁻¹. Sendo que nesta mesma data, a 1,20m de profundidade, foi identificada a maior concentração de CO₂ de (58,080 dpm/L⁻⁾. Corroborando para a afirmativa de que a DAS exerce forte influência nas taxas de CO₂ da área litorânea de

estudo.

Dessa forma, ilustra-se a complexidade e a potencial influência da DAS para a dinâmica do carbono em ambientes costeiros, como indicado por (LIU et al., 2017). Ademais, verificou-se no dia de maior concentração de CO₂, ocorrência de baixa temperatura, que provavelmente favoreceu uma maior dissolução do gás CO₂ no ambiente. Ressalta-se, ainda, que as concentrações de CO₂ foram transformadas para µmol/L para a inserção no programa CO₂SYS para a obtenção de parâmetros do sistema carbonato, resultados estes comparados em seguida à taxa pluviométrica para se verificar se existia relação entre os parâmetros.

Segundo (RAMOS et al., 2017a) deve se tomar cuidado com superestimação de dados de emissão e/ou captação de CO_2 em ambientes costeiros, sendo importante a verificação do parâmetro pCO_2 visando a melhoria na comparabilidade espacial e temporal dos estudos. Assim, sendo, para a data de (1/4, 27/5, 24/6) a pluviometria correspondente foi (10,2, 10, 46) mm, e os correspondentes em pCO_2 , (807±54, 859±54, 915±54), permitindo verificar mais expressividade de pCO_2 para períodos de mais chuva, em se comparado com períodos de baixa pluviosidade como em 25/2 (3,6mm), relação ainda mais evidente para a análise de 24/6 com (46mm) e máxima de pCO_2 de 915±54 (Tabela 7). Sendo também a data em que foi identificada a maior concentração de clorofila-*a* e abundância de espécies, com sistema TRIX classificado como eutrófico. Portanto, deve ter ocorrido alta produção primária e acúmulo de biomassa por forte influencia de DAS. Fatores que explicariam as concentrações e o fluxo de CO₂ elevados.

Outro aspecto importante a ser citado é a associação do Fe em reações redox, em que o ferro reage com o carbono inorgânico, visto que estima se que a DAS seja enriquecido por Fe e nutrientes que reagem com o CO_2 (LIU, 2017), e dessa forma a presença de DAS influenciaria nas concentrações de CO_2 na região em frente ao farol do Sarita e outras praias de condições similares. Além disso, compostos como os nitrogenados podem exercer influência no consumo de oxigênio, pelos processos de oxirredução, e assim, interferir nas concentrações do CO_2 e O_2 do sistema carbonato na faixa litorânea.

Adicionalmente, estimativas do sistema carbonato (Tabela 7) foram contrastadas com as estimativas obtidas para o estuário da Lagoa dos Patos (COELHO, 2022), ambiente adjacente à região costeira. Assim sendo, foram verificadas certas características para o ambiente de praia: temperaturas mais

baixas em todo o período amostral, e salinidade mais elevada; sendo que tal elevação de salinidade é aproximidade a esperada para áreas litorâneas do Atlântico sul.

O pH foi identificado como mais baixo para a praia que o ambiente de lagoa, o que pode ser atribuído à proximidade da costa e à influência da DAS (ANDRADE, 2010), visto que, pelos resultados de atividade de radônio, ocorre a AS, que naturalmente apresenta pH mais baixo que águas superficiais.

Neste estudo os resultados de saturação de calcita (Ω Ca) foi de (média = 0,13± 0,1) e saturação de aragonita (Ω Ar) de (média = 0,8 ± 0,1), foram similares para os três dias de cálculo e com valores menores que aqueles estimados para o estuário da lagoa dos Patos (COELHO, 2022). Segundo (RIEBESELL et al, 2010) a aragonita e a calcita são formas minerais do carbonato de cálcio (CaCO₃) existentes na água do mar, sendo que a aragonita é 1,5 vezes mais solúvel do que a calcita a 25°C, e a presença de ambas e saturação indica que o ambiente fornece condições para que os organismos marinhos preservem sua fisiologia e estruturas o que é muito importante pois em ambientes com altas pressões parciais, o CO2 interfere na fisiologia dos organismos marinhos, alterando o equilíbrio ácido-base, reduzindo a capacidade de transporte de oxigênio intracelular (RIDGWELL & ZEEBE, 2005).

Dessa forma, verifica-se que este cenário é representativo e pertinente, quando comparado com os valores observados (~10000 µatm) para o estuário da Lagoa dos Patos (COELHO, 2020). Verificou-se também que a faixa litorânea em frente ao farol do Sarita é um ambiente levemente alcalino (média 7,5 de pH) e com condições saturadas de CACO₃.

Tabela 7. Média e desvio-padrão sazonais, para os dias de coleta, com temperatura da água superficial (°C), salinidade, clorofila-a (Chl-a; μ g L⁻¹), pH na escala total, estado de saturação de CaCO₃ da calcita (Ω Ca) e aragonita (Ω Ar), e pressão parcial de CO₂ (*pCO*₂; atm), pressão parcial térmica de CO₂.

	COELHO (2020)			Este estudo			
	verão	outono	Inverno	1/abril/22	27/maio/22	24/junho/ 22	
Tempe- ratura °C	25.19 ±	18.29 ± 3.70	14.71 ± 1.90	19,7 ± 0.1	17,2±0.1	12,4± 0.1	
Salini-dade	13.02 ± 9.37 15.13 ± 11.19	19.39 ± 10.93 19.81 ± 11.73	10.73 ± 7.67 16.29 ± 11.74	33,3±0.1	32,61±0.1	32,8± 0.1	
ChI-a (µg L ^{− 1})	4.96 ± 2.37 4.88 ± 6.04	4.50 ± 3.46 5.47 ± 3.31	3.95 ± 4.80 3.59 ± 1.83	1,28± 0.1	0,05± 0.1	6,44± 0.1	
pH (escala total)	8.09 ± 0.20 8.17 ± 0.22	8.04 ± 0.36 8.05 ± 0.33	7.79 ± 0.32 7.91 ± 0.27	7,7±0.1	7,9± 0.1	7,9± 0.1	
ΩCa	1.99 ± 1.38 2.64 ± 1.47	2.99 ± 3.11 3.13 ± 3.35	0.96 ± 1.15 1.87 ± 2.20	0,13 ± 0.1	0,13 ± 0.1	0,13 ± 0.1	
ΩAr	1.22 ± 0.89 1.63 ± 0.94	1.88 ± 2.01 1.98 ± 2.18	0.57 ± 0.70 1.17 ± 1.42	0,8 ± 0.1	0,8 ± 0.1	0,8 ± 0.1	
<i>p</i> CO₂ (matm)	275 ± 130 279 ± 182	337 ± 203 328 ± 200	504 ± 262 381 ± 133	807 ± 54	859 ± 54	915± 54	

6. CONCLUSÕES

A atividade de Radônio,como indicativo da DAS na região do farol do Sarita, ocorreu de forma inversamente proporcional, pois quanto mais se avança do continente em direção à área oceânica menor a concentração de radônio.

A temperatura acompanhou a tendência sazonal. O pH, por sua vez, apresentou concentrações ligeiramente mais ácidas em amostras de 1m, progredindo até 0,20-0,90m sob ação da maré, comportamento esperado para área de AS. Foi identificado também que o vento exerceu maior influência que a pluviometria, que neste estudo, demonstrou uma influência hidrostática tardia para o aporte de DAS. Verificou-se também que a faixa litorânea em frente ao farol do Sarita é um ambiente levemente alcalino e com condições saturadas de calcita e aragonita, e expressividade de pCO_2 maior para períodos de mais chuva.

Desse modo, conclui-se que o possível aporte de DAS em frente ao farol do Sarita tem uma papel representativo: 1) pela manutenção de nutrientes e produção de biomassa/biodiversidade, principalmente com a abundância da diatomácea de zona de arrebentação *Asterionellopsis guyunusae*, e 2) pelo volume envolvido de AS na influência sobre características sedimentológicas, condição redox do ambiente, regeneração dos nutrientes e sobre a assimilação fitoplanctônica na zona de surfe.

Este resultado é essencial para a verificação de estado do ambiente. Ainda que tenham sido coletadas poucas amostras, pois destacou que esta região apresenta dinamismo e forte influência no processo de tamponamento tanto em frente ao farol do Sarita quanto para áreas adjacentes a DAS. Por exemplo, certas áreas adjacentes e comprometidas pelo aporte de poluentes e/ou sujeitas a degradação antrópica, como é a cidade de Rio Grande, por se tratar de uma cidade de grande fluxo portuário com constante despejo de resíduos com hidrocarbonetos.

7. REFERENCIAS

ABREU, P.C.; RÖRIG, L.R.; GARCIA, V.; ODEBRECHT, C.; BIDDANDA, B. Decoupling between bacteria and the surf-zone diatom *Asterionellopsis glacialis* at Cassino Beach, Brazil. **Aquat. Microb. Ecol**32:219–228.2003.

AMINOT, A.; CHAUSSEPIED, M. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Brest: .395 p.1983.

ANDERSON, D.J. Coastal Groundwater and Climate Change, WRL Technical Report 2017/04. A technical monograph prepared for the National Climate Change Adaptation Research Facility. Water Research Laboratory of the School of Civil and Environmental Engineering, UNSW, Sydney. Lin. 2017.

ANDRADE, C.F.F. Conexões e interações entre a água superficial e subterrânea na região costeira do extremo Sul do Brasil. **Tese**, Federal University of Rio Grande, Rio Grande, Brasil. 2010.

ANDRADE, C.F.F.; NIENCHESKI, L. F. H.; ATTISANO, K. K.; MILANI, M. R.; SANTOS, I.; MILANI, I. C. Fluxos de Nutrientes Associados às Descargas de Água Subterrânea para a Lagoa Mangueira (Rio Grande Do Sul, Brasil). **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 5– 10 2012. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000100002.

ATKINS, M.L., SANTOS. I.R., RUIZ-HALPERN S., MAHER. D.T. 2013. Carbon dioxide dynamics driven by groundwater discharge in a coastal floodplain creek. **Journal of Hydrology** 493: 30–42.

ATLAS EÓLICO: Rio Grande do Sul. Elaborado por Odilon A. Camargo et al, e editado pela secretaria de Energia Minas e Comunicação. Porto Alegre: SEMC, 2002.

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, n. 3, p. 189–200, 2008. http://dx.doi.org/10.1590/S1679-87592008000300004.

ATTISANO, K.K. Aporte subterrâneo: uma fonte complementar de nutrientes para a Costa Sul do Brasil e plataforma adjacente. **Thesis**, Federal University of Rio Grande. Rio Grande, Brasil. 2012. https://argo.furg.br/bin/bdtd/tde busca/arguivo.php?codArguivo=10163.

https://argo.furg.br/bin/bdtd/tde_busca/arquivo.pnp?codArquivo=10163.

BAIRD, C; CANN, M. **Química Ambiental.** 4° edição. ARTMED EDITORA. Cap.9.págs. 389-391. 2008.

BARBOSA, F.G. Variações espaciais e temporais de nutrientes dissolvidos e metais traço na área portuária da cidade de Rio Grande (Estuário da Lagoa dos

Patos-RS). Dissertação de Mestrado. Rio Grande: FURG,135p.2006.

BASKARAN, M.; RADON: A Tracer for Geological, Geophysical and Geochemical Studies. **Springer Geochemistry.** 2016. ISBN 978-3-319-21329-3 (eBook). DOI 10.1007/978-3-319-21329-3.

BAUNGARTEN, M. G. Z.; WALLNER-KERSANACH, M.; NIENCHESKI, L. F. H. **Manual de análises em oceanografia química.** 2^a ed. Rio Grande: Editora Furg, 172p. 2010.

BENDSCHNEIDER, K.; ROBINSON, R.J. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water, **Journal. Mar. Res.**. 11: 87-96. 1952.

BORDINI, L. H. Processos oceanográficos induzidos pelo vento e a sua influência na dinâmica de nutrientes e carbono na Plataforma Continental Sudeste Brasileira. **Dissertação** submetida ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Oceanografia. 2018.

BORGES, A. V.; ABRIL, G. Carbon Dioxide and Methane Dynamics in Estuaries. **Estuarine and Coastal Science.** 5, 119–161, 2011. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-2.00504-0</u>.

BOUCHARD, D. C.; WILLIANS, M. K.; SURAMPALLI, R. Y. Nitrate contamination of ground water: sources and po-tencial health effects. **J. Am. Water Works Ass.**, v.84, pp. 85-00-1002

pp. 85-90. 1992.

BRAGA, E. S.; CHIOZZINI, V.C.; BERBEL, G. B. B.; MALUF, J. C. C.; AGUIAR, V. M. C.; CHARO, M.; MOLINA, D.; ROMERO, S. I. E EICHLER, B. B., 2008. Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic continental shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter–summer aspects. Continental Shelf Research.

BRAGA, E. S.; CHIOZZINI, V.C.; BERBEL, G. B. B.; MALUF, J. C. C.; AGUIAR, V. M. C.; CHARO, M.; MOLINA, D.; ROMERO, S. I. E EICHLER, B. B., 2008. Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic continental shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter–summer aspects. Continental Shelf Research.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resolução **CONAMA Nº 396 /2008 -**Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicada no DOU nº 66, 64-68pg. 2008.

BRASIL. Resolução **CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 18 mar. 2005. Disponível em:

.Acesso">http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?colégio=459>.Acesso

03 jul.2023.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 430, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 35, de 17 de março de 2005, de 13 de maio de 2011. Brasília, 2011a. Disponível em: . Acesso em: 5 mar. 2018.

BRITO,A.P; JAVIER TOMASELLA2; INGO DANIEL WAHNFRIED3; LUIZ ANTONIO CANDIDO1; MARIA TEREZINHA MONTEIRO1;SÁVIO JOSÉ FERREIRA FILGUEIRAS. Relação entre precipitação e recarga de águas subterrâneas na Amazônia Central. **Revista Águas Subterrâneas**. v. 34, n. 1, p. 39-49, 2020.

BURNETT, W. C.; AGGARWAL, P. K.; AURELI, A.; BOWKUNOWICZ, H.; CABLE, J. E.; CHARETTE, M.; A.MONTAR, E.; KRUPA, S.; KULKARNI, K. M.; LOVELESS, A.; MOORE, W. S.; OBERDORFER, J. A.; OLIVEIRA, J.; OZYURT, N.; POVINEC, P.PRIVITERA, A. M. G.; RAJAR, R.RAMESSUR, R. T.; SCHOLTEN, J.; STIEGLITZ, T.; TANIGUCHI, M.; CASTELLO, J. P. & MÖLLER JR. O. O. Sobre as condições oceanográficas no Rio Grande do Sul. **Atlântica.** v. 2(2).25-35. 1977.

BURNETT, W. C.; KIM, G.; LANE-SMITH, D. A continuous monitor for assessment of 222Rn in the coastal ocean. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 249, n. 1, p. 167-172, 2001. https://doi.org/10.1023/A:1013217821419.

CAI, W. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO₂ sinks or sites of terrestrial carbon incineration?. **Annual Review of Marine Science.** 3:123–145, https://doi.org/10.1146/annurev- marine-120709-142723. 2011.

CAI, W.; WANG, Y. The chemistry, fluxes and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. **Limnology and Oceanography**. 43:657–668, 1998. <u>https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.4.0657</u>.

CALLIARI, L. J. Aspectos sedimentológicos e ambientais na região estuarina da Lagoa dos Patos. **Dissertação** (Mestrado em Geociências) — Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1980.

CAMPOS, P. C.; WEIGERT, S. C.; MADUREIRA, L., 2009. Ecobatimetria e características acústicas do leito oceânico na região do canal do Albardão - Rio Grande do Sul - Brasil. Atlântica (Rio Grande). 31 (1):5-23.

CASTELO, J.P., KRUG, L.C., ASEFF, C.R.C., CALAZANS, D., CUCHIARA, D.C., FERNANDES, E.H.L., BRANDINI, F. P., GRIEP, G.H., CORRÊA, I.C.S., WESCHENFELDER, J., VALENTIN, J. L., PEREZ, J.A.A., MUELBERT, J. H., HARARI, J. ., CALLIARI, L. J., FERNANDES, L.F.S. ., NIENCHESKI, L.F.H., MARCUS POLETTE, M., ASMUS, M.L., TESSLER, M. G., MÖLLER JR.O.O., ABREU, P.C.O.V LANA, P.C., RODRIGUES, R., CAMARGO, R., RONALDO OLIVEIRA CAVALLI, R.O., CASTELLO, X. Introdução ás ciências do mar. **Pelotas**: Ed. Textos,. 602, p. 2017.

COELHO, C. A. W. Sistema Carbonato e Fluxos de Dióxido de Carbono no Estuário da Lagoa dos Patos. **Tese** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor. Universidade Federal do Rio Grande — FURG. 2022

CORBETT, D. R.; BURNETT, W, C.; CABLE, P. H.; CLARK, S. B. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site. **Journal of Hydrology** v. 203, n. 1-4, p. 209-227, 1997. DOI: 10.1016/s0022-1694(97)00103-0.

CRAIG, H. Abyssal carbon and radiocarbon in the Pacific. **Journal Geophys**. Res.1969.

DILLENBURG, S. R.; ROY, P. S.; COWELL, P. J.; TOMAZELLI, L. J. Influence of antecedent topography on coastal evolution as tested by the shoreface translation- barrier model (STMJ). **Journal of Coastal Research**, v. 16, n. 1, 71–81, 2000.

DURRIDGE CO. RAD7 Manual. Disponível em: https://durridge.com/. Acesso em: jan. 2023.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Radon (Rn).Disponível em: https://www.epa.gov/radon. Acesso em: junho de 2022.

EVANS W, HALES B, STRUTTON PG pCO₂ distributions and air-water CO₂ fluxes in the Columbia River estuary. Estuarine, **coastal and shelf science**. 117. 260–272. 2013.

FALKOWSKI, P. G.; RAVEN, J. A. **Aquatic Photosynthesis**. Princeton University Press, Princeton, 2007.

FRANCO, A. O.R. Diatomáceas (*Asterionellopsis round*) de zona de arrebentação em região tropical e subtropical do BRASIL. **Dissertação** apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia Biológica da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE.. 2015.

FONSECA, L. T. Análise do sistema carbonato e estado trófico em estuários do estado de alagoas, Brasil (rios Manguaba, Tatuamunha, Camaragibe e Santo antônio grande). **Dissertação** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Oceanografia. 2021.

GADELHA, F. J. S. Verificação da presença de Nitrito em águas de consumo humano da comunidade de Várzea do Cobra em Limoeiro do Norte-CE. In Anais da 57^a Reunião Anual da SBPC - Fortaleza - CE, Jul. 2005.

GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen cycles: past, present and future. Biogeochemistry, v. 70, p. 153-226, 2004. e Geológica — FURG.. 2003.

GLOVER, D.; JENKINS, W.; DONEY, S. Open ocean 1-D advection-diffusion models. In: GLOVER, D.; JENKINS, W.; DONEY, S. Modeling Methods for **Marine Science**., Woods Hole: Woods Hole Oceanographic Institutionp. 277–288., 2005. <u>https://doi.org/10.1017/CBO9780511975721</u>.

GOEIJ, J.M.; LESSER, M.P.; PAWLIK, J.R. Nutrient fluxes and ecological functions of coral reef sponges in a changing ocean. In: Carballo, J.L., Bell, J.J. (Eds.), Climate Change, Ocean Acidification and Sponges: Impacts Across Multiple Levels of Organization. **Springer International Publishing**, Cham, pp. 373-410. 2017.

GOEIJ, J.M.; VAN, O., D.; VERMEIJ, M.J.A.; OSINGA, R.; MIDDELBURG, J.J.; DE GOEIJ, A.F.P.M. Surviving in a Marine Desert: The Sponge Loop Retains Resources Within Coral Reefs. **Science** 342, 6154, 108-110. 2013.

GRASSHOF, K.M.; EHRHARDT, K.; KREMLING, K. Methods of seawater analysis.3. ed. Weinhein: Wiley-VCH,1999.600 p. GRAVES, B. **Radon in Ground Waters.** New Jersey, Lewis Publishers, pg546, 1987.

HIRATA, R.; SUHOGUSOFF, A.; MARCELLINI, S.S.; VILLAR, P.C.; MARCELLINI, L.. As águas subterrâneas e sua importância ambiental e socioeconômica para o Brasil. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. 2019. doi: 10.11606/9788563124074.

HOLM-HANSEN, O.; RIEMANN. Chlorophyll a determination: Improvements in methodology. Oikos, **Copenhagen**, v. 30, pg. 438- 447, 1978.

INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>. Acesso em: set. 2023.

JEFFREY, S. W.; HUMPHREY, G. F. New spectrophotometric equations for determining clorophylls a, b, c1, and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. **Biochem. Physiol. Pflazen**, 167, p.191-194. 1975.

JEFFREY, S.W.; MANTOURA, R.F.C.; WRIGHT, S.W. Phytoplancton pigments in oceanography. **Monographs on oceanographic methodology** Unesco publishing. 1997.

KELLY, R.P. & MORAN S.B. Seasonal changes in groundwater input to a wellmixed estuary estimated using radium isotopes and implications for coastal nutrient budgets.**Limnology and Oceanography**. (47):1796–1807. 2002.

KERR, R; ORSELLI, I. B.M. ;ÁVILA, J. J, M, L.; EIDT, R, T.; MENDES, C. R. B. .; DA CUNHA, L. C.; GOYET, C. ; MATA,M. M.; TAVANO, V. M. Carbonate system properties in the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula (February 2015): I. Sea–Air CO₂ fluxes. Deep–Sea Research Part II, 2017, 2015. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.02.008</u>.
KOROLEFF,F., PALMORK, K.H. Report on the ices /scor nutrient intercalibration Experiment . ICES., C.M. Sept . 1972/C: 21. Hydr. Comm.

LIU, Q., DAI, M., CHEN, W., HUH, C.A., WANG, G., LI, Q., CHARETTE, M. A. How significant is submarine groundwater discharge and its associated dissolved inorganic carbon in a river-dominated shelf system?. Biogeosciences, 9, 1777–1795, 2012.

LIU, QIAN., CHARETTE, M. A., BREIER, C. F., HENDERSON, P. B., MCCORKLEC, D, C., MARTIN, W., DAIA, M. Carbonate system biogeochemistry in a subterranean estuary -Waquoit Bay, USA. **Elsevier.** 2017.

LÓPEZ, M. G.; SÁNCHEZ, A. M. Present status of ²²²Rn in groundwater in Extremadura. **Journal of Environmental Radioactivity**, 99, p. 1539-1543, 2005.

LORENZEN, C.J.; JEFFREY, S.W. Determination of chlorophyll in seawater. Report of intercalibration testes. Unesco **Technical papers in marine science**. 35, 21p. 1980.

MACEDO, J. A.B. **Métodos laboratoriais de análises físico-químicos e microbiológicas: águas e águas**. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 301p. 2001.

MARQUES, W.C., FERNANDES, E.H.L., MORAES, B.C., MOLLER, O.O., MALCHEREK, A., 2010. Dynamics of the Patos Lagoon coastal plume and its contribution to the deposition pattern of the southern Brazilian inner shelf. J. **Geophys. Res**. 115, C10045.

MICHAEL, H.A.; MULLIGAN, A.E.; HARVEY, C.F., Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. Nature (436):1145-1148. 2005.

MILANI, I,C,B. Fluxo subterrâneo de metais traço para a costa extremo sul do Brasil. **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.2009.

MILLERO, F,J.; GRAHAM, T,B.; HUANG, F. Dissociation Constants of Carbonic Acid in Seawater as a Function of Salinity and Temperature. **Marine Chemistry.** 100:80–94, 2006. <u>https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.12.001</u>.

MOLLER, JR. O. O.; CASTAING, P.; SALOMON, J.; LAZURE, P. The Influence of Local and Non-Local Forcing Effects on the Subtidal Circulation of Patos Lagoon. **Estuaries,** v. 24, n. 2, p. 297-311, 2001. https://doi.org/10.2307/1352953.

MOORE, W.S. Radium-228 in the South Atlantic Bight. J. Geophys. Res. 92 (C5), 5177–5190. ., 1987.

seawater. **Marine Chemistry,** v. 65, p. 111-125, 1999. https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00014-6.

NIENCHESKI, L.F; WINDOM, H.L. Nutrient flux and budget in Patos Lagoon estuary. Science of the Total Environment. 149:53–60, 1994. https://doi.org/10.1016/0048- 9697(94)90004-3.

NIENCHESKI, L. F.; BAUMGARTEN, M.G.Z.; CABRERA, L.; JULIANO, S.K. Patos Lagoon: indicators of organic pollution. **Journal of Coastal Research**. 39:1357–1359. 2006.

NIENCHESKI, L. F. H. et al. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. **Marine Chemistry**, .v.106, p. 546-561, 2007.

NIENCHESKI, L. F. H.; WINDOM, H. L. Chemistry of A Surficial Aquifer of a Large Coastal Lagoon Barrier and its Relation to Adjacent Surface Waters of Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 316, n. 6, p. 1417–1428, 2015. https://doi.org/10.2112/JCOASTRES-D-13-00175.1.

NIENCHESKI, L. F. H.; WINDOM, H. H.; MOORE, W. S.; JAHNKE, R. A. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, southern Brazil. **Marine Chemistry**, 2007, (106) 546–561.

ODEBRECHT, C, M.; BERGESCH, L. R.; RÖRIG, P.C.; ABREU. Phytoplankton Interannual Variability at Cassino Beach, Southern Brazil (1992- 2007), with Emphasis on the Surf Zone Diatom Asterionellopsis glacialis. **Estuar Coas. 2010.** 33: 570-583.

ODUM, H.T. **Primary production in flowing waters.** Limnology and Oceanography 1:102-117, 1956.

OECD. Governança dos Recursos Hídricos no Brasil. OECD. Paris, p. 200. . OLIVEIRA, J.; MAZZILLI, B. P.; OLIVEIRA, S.M.H.; BAMBALAS, E. Natural radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses. **Journal of Environmental Radioactivity**, 53, p. 99-109, 2015.

OLIVEIRA. D. A.; SCHMIDT, G.; FREITAS, D. M. Avaliação do teor de ferro em águas subterrâneas de alguns poços tubulares no Plano Diretor de Palmas.Palmas:UFT, 2003.

PAIVA, M.; NIENCHESKI, L. F. H. Advances of Submarine Groundwater Discharge Studies in South America. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 29, n. 5, p. 916-924, 2018. <u>http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170220</u>.

POMAR, L.Carbonate systems. CHAPTER. 12. Regiona Geology and Tectonics. Elsevier B.V. 2020. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64134-2.00013-4</u>.

RAMOS E SILVA, C. A et al. Variability and transport of inorganic Carbon dioxide in a tropical estuary. **Journal of oceanography and marine research**, 2017.

REGINATO, P.A.R.; STRIEDER, A.J. condicionantes geológicos da ocorrência de ferro e manganês em aqüíferos fraturados da formação serra geral. XV Encontro Nacional de Perfuradores de Poços. I Simpósio de Hidrogeologia do Sul-Sudeste. 2007.

RIEBESELL U., Fabry V. J., Hansson L., Gattuso J.-P. (Eds.). Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting, 260 p. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010.

RIDGWELL, A; ZEEBE, R. E. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. Earth and Planetary Science Letters, v. 234, n. 3-4, p. 299-315, 2005.

ROBINSON, C., LI, L., BARRY, D.A. Effect of tidal forcing on a subterranean estuary. **Advances in Water Resources** 30, 851–865. 2007.

ROCHA, C.M; ANDRADE, C.F.F; NIENCHESKI, L.F.H. Descarga de água subterrânea para as lagoas costeiras do litoral norte do Rio Grande do Sul, Brasil. Braz. **J. Aquat. Sci. Technol.**,19,2. 2015.

ROCHA, C. M.; BARBOZA, E. G.; NIENCHESKI, L. F. H. Radon activity and submarine groundwater discharge in different geological regions of a coastal barrier in Southern Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, 2018. <u>http://dx.doi.org/10.1007/s12665-018-7711-0</u>.

SANTOS, I. R.; NIENCHESKI, L. F.; BURNETT, W.; PETERSON, R.; CHANTON, J.; ANDRADE, C. F. F. DE; MILANI, I. C.; ATTISANO, K.K. Submarine groundwater discharge into the ocean off Mangueira Lagoon (Southern Brazil) via 222Rn and radium isotopes: An exploratory study. Congresso Brasileiro de Oceanografia. **Congresso Brasileiro de Oceanografia**.2008.

SARMIENTO, J.; GRUBER, N . **Ocean Biogeochemical Dynamics** Princeton Univ. Press, New Jersey. 2006.

SAVOYE, N.; AMINOT, A.; TRÉGUER, P.; FONTUGNE, M.; NAULET, N.; KÉROUEL, R.; Dynamics of particulate organic matter δ 15N and δ 13C during spring phytoplankton blooms in a macrotidal ecosystem (Bay of Seine France). Mar. http://www.jstor.org/stable/24866946?seq=1#page_scan_tab_contents.

SEILER, L.M.N. Avaliação da dinâmica de nutrientes orgânicos dissolvidos e clorofila-a na lagoa dos Patos-RS. **Trabalho de conclusão-TCC**, do curso - Instituto Oceanográfico. Rio Grande. FURG, 115p. 2013.

SHAH, T.; D. MOLDEN, R. SAKTHIVADIVEL, D. SECKLER. The global groundwater situation: Overview of opportunities and challenges.Colombo, Sri Lanka: International Water Management.2000.

SILVA, K. ESTIMATIVA DA VARIAÇÃO TEMPORAL DA EUTROFIZAÇÃO NO BAIXO SÃO FRANCISCO, A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DE ÍNDICE TRIX. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Geografia. 2018.

SLOMP, C.P.; VAN CAPPELLEN, P. Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. **Journal of Hydrology**, 295:64-86.2004.

SOUZA, G.K. Hidroquímica dos Aquíferos costeiros e seu potencial de contribuição no aporte de nutrientes via descarga de água subterrânea - sgd (RS-BRASIL). **Dissertação** apresentada à Comissão do curso de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre. 2015. https://argo.furg.br/bin/bdtd/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=11324, Rio Grande, Brasil.

STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. A practical handbook of seawater analysis. **Fish Res.Board.** Can. Bull. v.163, 310p, 1972.

TAN, K.; CAI, X.; TAN, K.; KWAN, K.Y. A review of natural and anthropogenic radionuclide pollution in marine bivalves. **Science of the Total Environment**. 896. 165030. 2023.

TOMAZELLI, L.J.; VILLOCK, J.A. Mapeamento Geológico de Planícies Costeiras:o Exemplo da Costa do Rio Grande do Sul. Gravel, Porto Alegre, (3): 109-115. 2005.

UNESCO. Determination of photosynthetic pigments in seawater. Report of the SCOR-UNESCO working group 17. **Monographs on Oceanographic Methodology**, 69p. 1966.

VALIELA, I. Marine Ecological Processes. 2. ed. New York: **Springer**-Verlag.2015.

VARGAS, A.T.O. Contribuição do deságue de um canalete da rede pluvial de Rio Grande (RS) na contaminação do estuário da Lagoa dos Patos. **Trabalho de Conclusão de curso.** Rio Grande: FURG, 62pg. 2010.

VAZ, A.C.; MÖLLER, O. O.; ALMEIDA, T. L. Análise quantitativa da descarga dos rios afluentes da Lagoa dos Patos. **Atlântica.** 28:13–23.2006.

VOLLENWEIDER, R. A.; et al. Characterization of the trophic conditions of marine coastalareas with special reference to the NW Adriatic Sea; proposal for a trophic scale, turbidity andgeneralized water quality index. Environmetrics, v. 9, p. 329-357, 1998.

VON, S. M. Estudos e modelagem da qualidade da água de rios. 2 ed. Belo Horizonte: UFMG, 588 p. 2014.

WANG, G., et al. 2015. Net subterranean estuarine export fluxes of dissolved inorganic C, N, P, Si, and total alkalinity into the Jiulong River estuary, China. Geochimica et Cosmochimica Acta 149:103–114.

WHO - World Health Organization. **Guidelines for drinking water quality**. Recommendations, v.1, Geneva, 2004.

WINDOM, H.; NIENCHESKI. F. Biogeochemical processes in a freshwater seawater mixing zone in permeable sediments along the coast of Southern Brazil. **Mar. Chem.** v. 83. 3- 4, 121 - 130. 2003.

WINDOM, H.; MOORE, W. S.; NIENCHESKI, L. F.; JAHNKE, R. Submarine groundwater discharge: a large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. **Mar. Chem.** v. 102, 252 - 266. 2006.

Abundância (células por litro; cell/L) dos organismos planctônicos identificados durante fevereiro e junho de 2022, na região litorânea em frente ao Farol do Sarita (Cassino, Rio Grande do Sul).

	01/abril	27/maio	24/junho
Таха	cel/L	cel/L	cel/L
Filo Cyanobacteria			
Chroococcus dispersus	1053092	0	0
Filo Euglenozoa/Classe Euglenop	hyceae		
Euglenofíceas	200	0	0
Filo Chlorophyta/Classe Chlorophyceae			
Clorofíceas não identificadas	21492	0	0
Filo Chlorophyta/Sub-filo Prasino	phytina		
Prasinofíceas	0	0	290138

Pyramimonas sp.	21492	0	354613	
Filo Cryptophyta				
<i>Hemiselmis</i> sp.	0	0	96713	
<i>Plagioselmis</i> sp.	107458	42983	451325	
Flagelados não identificados				
Flagelados heterotróficos	365358	257900	386850	
Filo Dinoflagellata				
Alexandrium fraterculus	0	0	2857	
Amphidomataceae	200	0	0	
Dinophysis okamurai	0	0	2857	
Dinophysis ovum	476	0	0	
Gymnodinium <20	0	0	14582	
Gymnodinium >20	0	0	1429	
Gyrodinium fusiforme	0	0	1429	
Heterocapsa sp.	0	0	34024	

Katodinium glaucum	0	0	58326
Lingulodinium polyedra	100	0	0
Heterocapsa sp.	700	0	0
Peridiniales <20	0	4861	43745
Prorocentrum compressum	0	476	0
Prorocentrum micans	100	0	476
Prorocentrum scutellum	0	0	952
Protoperidinium oceanicum	0	0	952
Pyrophacus steinii	0	0	476
Scrippsiella trochoidea	0	0	140955
Tripos furca	952	0	4286
Tripos muelleri	0	0	476
Tecado não-identificado	800	0	0

Filo Ochrophyta/Classe Chrysophyceae

Ochromonas sp.	171933	128950	805938
Filo Ochrophyta/Classe Xanthoph	lyceae		
Meringosphaera sp.			64475
Filo Ochrophyta/Classe Dictyocho	ophyceae	0	04475
Filo Bacillariophyta			
Asterionellopsis guyunusae	988617	43745	379119
Biddulphia rhombus	200	1429	0
Campylosira cymbelliformis	82629	150676	14582
Chaetoceros affinis	1000	0	0
Coscinodiscus argus	0	0	476
Coscinodiscus radiatus	0	0	952
Coscinodiscus wailesii	1200	0	0
<i>Cyclotella</i> sp.	0	0	14582
Diploneis bombus	4861	0	0

Ditylum brightwelli	0	0	476
Guinardia delicatula	0	0	11905
Melosira moniliformis	0	0	14582
Nitzschia sp2.	0	476	0
Paralia sulcata	0	0	4762
Penadas não identificadas <<15	193425	0	0
<i>Pinnularia</i> spp.	100	0	476
Plagiogrammopsis cf. vanheurckii	236408	43745	0
Pleurosigma/Gyrosigma	100	0	0
Pseudo-nitzschia delicatissima (complexo)	0	0	9721
Rhizosolenia setigera	0	0	2857
Skeletonema costatum (complexo)	0	0	627005
Thalassionema nitzschioides	3500	0	0
Thalassiosira allenii	600	0	2857

Thalassiosira <20	9721	9721	2857
Thalassiosira >20	1100	4762	3810
Filo Ciliophora			
Codonellopsis spp.	0	0	952
Mesodinium rubrum	0	1905	26207
Philasterine	4861	0	0
Strobilidium spp.	300	476	0
Strombidium spp.	700	0	476
<i>Tintinnopsi</i> s spp.	1900	0	0
Soma	3275574	692103	3876524