

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**EM MODELAGEM E EVOLUÇÃO**  
**GEOLÓGICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Caracterização Hidrogeoquímica e Indicadores de  
Influência Antrópica nas Águas Subterrâneas no  
entorno da Baía da Guanabara – RJ**

**Nicole Delaunay de Souza**

**2024**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM E  
EVOLUÇÃO GEOLÓGICA**

**CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA E INDICADORES  
DA INFLUÊNCIA ANTRÓPICA NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS  
AO PERÍMETRO DA BAÍA DA GUANABARA – RJ**

**NICOLE DELAUNAY DE SOUZA**

*Sob a Orientação da Professora*  
**Alexis Rosa Nummer**

*e Co-orientação do Professor*  
**Eduardo Duarte Marques**

Dissertação submetida como  
requisito parcial para obtenção do  
grau de **Mestre em Geociências**, no  
Programa de Pós Graduação em  
Modelagem e Evolução Geológica.

Seropédica,  
RJ Abril  
2024

D342c Delaunay, Nicole, 1997-  
Caracterização Hidrogeoquímica e Indicadores de  
Influência Antrópica nas Águas Subterrâneas no entorno  
da Baía da Guanabara - RJ / Nicole Delaunay. -  
Seropédica, 2024.  
102 f.

Orientador: Alexis Rosa Nummer.  
Coorientador: Eduardo Duarte Marques.  
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em  
Modelagem e Evolução Geológica, 2024.

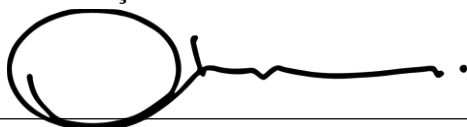
1. Hidrogeoquímica. 2. Baía da Guanabara. 3. Aquífero  
fissural. 4. Aquífero poroso. I. Rosa Nummer, Alexis ,  
1956-, orient. II. Duarte Marques, Eduardo, 1981-,  
coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Programa de Pós Graduação em Modelagem e  
Evolução Geológica. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM E EVOLUÇÃO**  
**GEOLÓGICA**

**NICOLE DELAUNAY DE SOUZA**

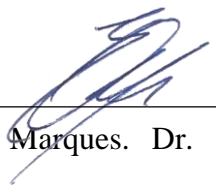
Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Geociências, no Curso de Pós-Graduação em Modelagem e Evolução Geológica, área de Concentração em Modelagem de Processos Geológicos e Geodinâmicos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29/04/2024



Alexis Rosa Nummer. Dr. PPGMEG/UFRRJ  
(Orientador)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ALEXIS ROSA NUMMER  
Data: 25/05/2024 20:09:13-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>




Eduardo Duarte Marques. Dr. SGB/CPRM (Co-  
Orientador)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** EDUARDO DUARTE MARQUES  
Data: 21/05/2024 10:42:15-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>



Emmanoel Vieira da Silva Filho. Dr. UFF(Membro  
Externo)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** EMMANOEL VIEIRA DA SILVA FILHO  
Data: 21/05/2024 10:25:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>



Vinícius Tavares Kutter. Dr. UFPA(Membro  
Externo)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** VINICIUS TAVARES KUTTER  
Data: 20/05/2024 09:07:44-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

“Ando devagar porque já tive pressa E  
levo esse sorriso  
Porque já chorei demais  
Hoje me sinto mais forte  
Mais feliz, quem sabe Só  
levo a certeza  
De que muito pouco sei  
Ou nada sei”

Almir Sater

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a mulher por trás de quem eu sou, Aline Delaunay Malinosky, que além de ter me dado a vida, é uma potência do universo. Exemplo de garra, coragem, força e caráter. É para você e por você, sempre. Eu nada seria se não fosse você.

Ao meu pai, Gedecy de Souza, por conceber a vida a esta autoria.

À toda minha família: Avó Ana, Avô Victor, Tia Priscila, Vinicius e Arthur. Vocês são o meu pilar de sustentação e inspiração. Base do meu ser.

À minha afilhada, Maria Clara, meu grande amor. Por me dá mais alegria na vida e forças para não desistir.

Ao meu parceiro e companheiro de vida, Saulo Martins, que me eleva, incentiva e não me deixa desacreditar de eu mesma. Obrigada por tanto.

À minha irmã de coração e alma, Thereza Cozzolino, que caminha ao meu lado desde que eu me reconheço por gente.

À minha amiga Mariana Arruda e seus pais, Roberto e Verônica: minha segunda família. Obrigada pelos valores ensinados e por me acolherem e incluírem na família de vocês com tanto amor e carinho.

À Viviane Magalhães, meu presente da geologia para a vida. Obrigada por estar sempre comigo, mesmo distante fisicamente.

Às minhas amigas Caroline Abrahão, Thais Cremona e Vitoria Caldas. Por tanto amor e compreensão todas as vezes que eu deixei de acompanhá-las para dedicar-me a esta escrita.

À atual subsecretária de Meio Ambiente de Magé, ex chefe, sócia e amiga, Isa Ventura. Pela parceria, pessoal e profissional. Por sempre me apoiar e entender a importância do mestrado para mim, permitindo que eu tentasse conciliar o trabalho com os meus estudos.

Ao Programa de Pós Graduação em Modelagem e Evolução Geológica - PPGMEG, pela troca de conhecimento, suporte, compreensão e generosidade ao longo destes anos.

Ao atual coordenador do PPGMEG, Artur Corval, por todo o apoio, preocupação e assistência.

À Dr.(a) Olga Venimar Gomes, que deu início a esta caminhada comigo com muita humanidade, respeito, ética e elegância. Obrigada por compreender certos momentos de insegurança.

À Ingrid Carvalho Lage, por me disponibilizar os dados do Instituto Estadual do Ambiente – INEA, que foram utilizados como base para esta pesquisa.

Ao meu orientador, Dr. Alexis Rosa Nummer, que está sempre disposto a ajudar e compartilhar conhecimento e experiência vida. Obrigada pelos ensinamentos, amizade, parceria, confiança e acolhimento. Além de todo o suporte emocional e acadêmico.

Ao meu coorientador, Dr. Eduardo Duarte Marques, que dedicou muitas horas de seu tempo a me coorientar, em um curto período de tempo, exercendo com excelência um papel primordial na execução desta dissertação. Obrigada pela confiança, dedicação e puxadas de orelha. Você me fez subir alguns degraus na linha do conhecimento. Eu não teria conseguido sem você. Que nossos laços se estreitem nessa trajetória acadêmica e jornada de vida.

E por fim, à todos que de alguma forma passaram pela minha vida, deixando um pouco de si em mim. “Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo, é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com você(s).” Carl Sagan.

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

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

## RESUMO

A demanda global por fontes de água para o abastecimento humano tem sido crescente no último século. A degradação de corpos hídricos e aquíferos tem tornado pungente um planejamento e gestão destes recursos naturais. Neste sentido destaca-se a região do entorno da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG), situada no Rio de Janeiro, por ser uma área com grande densidade populacional associada a elevados níveis de degradação ambiental. O presente estudo se concentra na análise hidrogeoquímica dos aquíferos circundantes à Região Hidrográfica da Baía da Guanabara (RHBG), situada no Rio de Janeiro, investigando a interação das águas subterrâneas com os materiais geológicos durante a percolação e estabelecendo uma relação espacial entre as zonas urbanas, industriais e a hidrogeoquímica local. Neste estudo, foram analisados 228 poços, separados por tipos de aquífero, resultando em 138 fissurais e 90 porosos, predominantemente sódicas. Essa predominância de águas sódicas pode ser atribuída à influência de cunha salina, dada a proximidade da Baía ao oceano, e às atividades antrópicas, como a descarga de efluentes industriais e urbanos, que alteram a composição química das águas subterrâneas. A partir do diagrama de mistura, constatou-se que a maioria dos poços amostrados se encontram no campo das rochas silicáticas, para ambos os tipos de aquífero. Contudo, Nos aquíferos porosos, observou-se um significativo número de poços sob maior influência de efluentes/evaporitos, nos poços localizados a leste da Baía de Guanabara. Enquanto que nos aquíferos fissurais, os efluentes/evaporitos estão predominantemente concentrados nos poços a oeste da baía. Este resultado evidencia como os aquíferos estão sendo influenciados conforme sua localização. A alta variabilidade do Índice Químico Inorgânico pode indicar zonas de poluição pontual ou difusa, influenciadas por descargas de efluentes, escoamento superficial e infiltração de contaminantes. Esta variação revela um padrão distintivo relacionado ao uso do solo e ao tipo de aquífero na região estudada, quando observada espacialmente. A classificação das águas como cloretadas e sódicas sugere que processos de salinização estão ocorrendo, o que pode impactar negativamente a biodiversidade aquática e a qualidade da água para consumo humano e agrícola. Este estudo destaca a importância de compreender a hidrogeoquímica dos aquíferos em áreas urbanas e industriais, não apenas para a preservação do ecossistema local, mas também para a saúde pública e o desenvolvimento sustentável. Os resultados apontam para a necessidade de políticas integradas de gestão de recursos hídricos, que considerem tanto a conservação ambiental quanto o desenvolvimento econômico, garantindo assim um equilíbrio entre o uso e a proteção das águas subterrâneas no entorno da Baía de Guanabara.

Palavras-chave: Aquífero poroso. Aquífero fissural. Região Hidrográfica da Baía da Guanabara. Caracterização hidrogeoquímica.



## ABSTRACT

The global demand for water sources for human consumption has been increasing over the last century. The degradation of water bodies and aquifers has made the planning and management of these natural resources crucial. In this context, the region surrounding the Guanabara Bay Hydrographic Region (RHBG), located in Rio de Janeiro, stands out due to its high population density associated with elevated levels of environmental degradation. This study focuses on the hydrogeochemical analysis of the aquifers surrounding the Guanabara Bay Hydrographic Region (RHBG), located in Rio de Janeiro, investigating the interaction of groundwater with geological materials during percolation and establishing a spatial relationship between urban, industrial areas and local hydrogeochemistry. In this study, 228 wells were analyzed, separated by aquifer types, resulting in 138 fissured and 90 porous wells, predominantly sodium-rich. This predominance of sodium-rich waters can be attributed to the influence of saline intrusion, given the proximity of the Bay to the ocean, and anthropogenic activities such as the discharge of industrial and urban effluents, which alter the chemical composition of groundwater. From the mixing diagram, it was found that most of the sampled wells fall within the field of silicate rocks for both aquifer types. However, in porous aquifers, a significant number of wells were under greater influence from effluents/evaporites, particularly in wells located to the east of Guanabara Bay. In fissured aquifers, the effluents/evaporites are predominantly concentrated in wells to the west of the bay. This result highlights how the aquifers are being influenced according to their location. The high variability of the Inorganic Chemical Index may indicate zones of point or diffuse pollution, influenced by effluent discharges, surface runoff, and contaminant infiltration. This variation reveals a distinctive pattern related to land use and the type of aquifer in the studied region, when observed spatially. The classification of waters as chlorinated and sodium-rich suggests that salinization processes are occurring, which may negatively impact aquatic biodiversity and the quality of water for human and agricultural consumption. This study highlights the importance of understanding the hydrogeochemistry of aquifers in urban and industrial areas, not only for the preservation of the local ecosystem but also for public health and sustainable development. The results point to the need for integrated water resource management policies that consider both environmental conservation and economic development, thus ensuring a balance between the use and protection of groundwater around Guanabara Bay.

**Keywords:** Porous aquifer. Fissured aquifer. Guanabara Bay Hydrographic Region. Hydrogeochemical characterization.

## ÍNDICE GERAL

<b>Resumo</b>	<b>II</b>
<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>Índice Geral</b>	<b>IV</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>VI</b>
<b>Índice de Tabelas</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de Equações</b>	<b>IIIX</b>

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
	1.1 Objetivos .....	3
	1.1.1 Objetivos específicos .....	3
	1.2 Hipóteses e Justificativa.....	3
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>4</b>
	2.1 A água subterrânea .....	4
	2.2 Dinâmica das Águas Subterrâneas e tipos de aquífero .....	5
	2.3 Análises Hidroquímicas.....	8
	2.3.1 Parâmetros Físico-Químicos .....	10
	2.3.2 Constituintes Principais e Secundários.....	12
	2.3.3 Classificação Hidroquímica das Águas Naturais.....	15
	2.4 Normas e Padrões de Qualidade .....	16
<b>3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>21</b>
	3.1 Contexto Regional e Geológico .....	21
	3.2 Clima .....	24
	3.3 Geomorfologia.....	25
	3.4 Uso e cobertura do solo .....	26
	3.5 Caracterização hidrogeológica da área de estudo .....	27
	3.6 Influência Antrópica .....	29
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
	4.1 Aquisição e tratamento dos dados .....	31
	4.2 Balanço Iônico.....	32
	4.3 Análise estatística .....	33
	4.4 Sistema de Informação Geográfica (GIS) .....	33
	4.5 Diretrizes de qualidade da água .....	33

4.6	Diagrama da Razão de adsorção de sódio (SAR)	34
4.7	Diagramas Hidrogeoquímicos .....	35
4.7.1	Diagrama de Piper .....	35
4.7.2	Diagrama de Gaillardet .....	36
4.7.3	Índice de Química Inorgânica – IQI .....	37
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
5.1	Caracterização hidrogeoquímica e indicadores de influência antrópica nas águas subterrâneas no entorno da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil	
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>78</b>
	<b>ANEXO EMAIL DE ACEITE PARA SUBMISSÃO .....</b>	<b>84</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Legenda</b>	<b>Página</b>
Figura 1	Ilustração conceitual do Ciclo Hidrológico.	4
Figura 2	Representação da distribuição de tamanho dos grãos e interconexão dos poros distintos, conforme sua porosidade e permeabilidade.	6
Figura 3	Tipologia de aquíferos. (a) Poroso (b) Cárstico (c) Fraturado ou Fissural.	7
Figura 4	Distribuição da água no subsolo	8
Figura 5	Padrões de qualida Classe 1 – Águas doces.	17
Figura 6	Região Hidrográfica da Baía de Guanabara.	22
Figura 7	Principais rios e sub-bacias hidrográficas da Região Hidrográfica V – Baía de Guanabara.	24
Figura 8	Mapa da geomorfologia da RHV, com destaque para as serras escarpadas de NE-NW e região de baixada próximo a costa.	26
Figura 9	Mapa de Uso e cobertura do solo na RHV, com destaque para a predominância de áreas naturais florestadas, em verde, e antrópica não agropastoril, em rosa.	27
Figura 10	Mapa Hidrogeológico da RHBG.	28
Figura 11	Diagrama de classificação para as fácies catiônicas e aniônicas em termos de porcentagens de íons maiores. Os tipos hidroquímicos são designados de acordo com o domínio em que ocorrem nos setores do diagrama.	36
Figura 12	Diagrama de Gaillardet.	37

## Índice de Tabelas

<b>Tabela</b>	<b>Legenda</b>	<b>Página</b>
Tabela 1	Padrões de qualidade da água para a Classe 1 – Águas doces.	17
Tabela 2	Padrões de qualidade da água para a Classe 3 – Águas doces.	19

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> - Balanço iônico.....	33
<b>Equação 2</b> - Razão de adsorção de sódio. (SAR).....	34
<b>Equação 3</b> – Índice de Química Inorgânica - IQI .....	35

# 1 INTRODUÇÃO

O Brasil está enfrentando riscos iminentes de escassez hídrica em um futuro próximo. De acordo com relatórios da Organização das Nações Unidas (ONU), essa situação é exacerbada por diversos fatores, incluindo o descarte inadequado de esgoto, o escoamento de resíduos agrícolas, e a liberação de águas residuais industriais, levando a uma deterioração significativa na qualidade da água continentais. Esta situação é particularmente preocupante em países em desenvolvimento, onde se observa um impacto direto na saúde humana e nos ecossistemas. As projeções indicam um aumento nos níveis de escassez hídrica, destacando a necessidade urgente de ações para mitigar este problema (ONU, 2017).

A água, um recurso distribuído desigualmente na Terra, é abundante nos oceanos, que cobrem aproximadamente 71% da superfície terrestre. No entanto, a água doce, essencial para consumo humano e atividades agrícolas, compreende apenas cerca de 2,5% do total. A qualidade da água natural pode variar amplamente, influenciada tanto por fatores naturais (clima, solo, geologia) quanto por fatores antropogênicos, como poluição industrial, agrícola e doméstica.

A dependência de águas subterrâneas é alarmante, dada a pressão sobre os recursos hídricos superficiais devido a degradação ambiental e poluição. Assim, é imperativo implementar estratégias eficientes de gestão hídrica, incluindo práticas sustentáveis de manejo de resíduos e a preservação dos recursos aquíferos subterrâneos, para assegurar a segurança hídrica no país (ONU, 2017).

A água subterrânea, que constitui uma parte significativa do ciclo hidrológico, é armazenada em formações geológicas conhecidas como aquíferos. Estes aquíferos, capazes de armazenar e transmitir água, correspondem a aproximadamente 97% da água doce disponível no planeta (RIBEIRO, 2020; SANTOS, 2013). Além disso, eles são responsáveis pelo abastecimento de mais de 50% da população mundial e pela irrigação de cerca de 90 milhões de hectares (RAMOS & PAIXÃO, 2009).

A Baía de Guanabara, um dos ecossistemas tropicais mais eutrofizados do mundo, é um estuário significativo para diversos rios, recebendo mais de 200 mil litros de água por segundo (ARAÚJO, 2002). O Plano Diretor de Recursos Hídricos da Baía de Guanabara (2005) ressalta a complexidade da gestão dos recursos hídricos na região, já

comprometida em termos de quantidade e qualidade. Apesar da importância das águas subterrâneas para o fluxo de base dos rios e para o abastecimento público e industrial, existem poucos estudos hidrogeológicos na região, especialmente na região da Baía de Guanabara, onde se localizam muitos dos poços outorgados no estado do Rio de Janeiro (COPPETEC, 2014). Esta lacuna de conhecimento destaca a necessidade de estudos quali-quantitativos dos recursos hídricos subterrâneos, essenciais para o planejamento e gestão eficaz da água na região (COPPETEC, 2014).

A gestão eficaz dos recursos hídricos constitui um desafio ambiental e socioeconômico crucial, particularmente no contexto de nações em desenvolvimento como o Brasil (SMITH, 2018). Diante da crescente preocupação com a qualidade da água, o presente estudo se dedica à 'Caracterização Hidroquímica e Indicadores de Influência Antrópica nas Águas Subterrâneas no entorno da Baía da Guanabara', localizada no estado do Rio de Janeiro. Esta pesquisa visa discernir a qualidade das águas subterrâneas na região circundante da Baía da Guanabara, um ecossistema altamente impactado por atividades humanas (COSTA & SILVA, 2020).

O foco principal deste estudo é a análise detalhada dos constituintes químicos presentes na água subterrânea, que inclui uma variedade de elementos minerais e compostos orgânicos e inorgânicos (GLEESON et al., 2016).

Os resultados e discussões advindos da pesquisa estão compilados e expandidos em artigo científico para publicação em revista (capítulo 5), intitulado "Caracterização hidrogeoquímica e indicadores de influência antrópica nas águas subterrâneas no entorno da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil", submetido ao periódico "Continents" da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, cuja a carta de aceite se encontra em anexo (Anexo 1). O artigo se concentra na identificação e quantificação dos impactos humanos na alteração da qualidade hídrica, o que envolve a análise de elementos indicativos da presença de poluentes oriundos de fontes industriais, resíduos urbanos e atividades agrícolas, buscando discernir a extensão e a natureza das interferências antropogênicas nas águas subterrâneas.



## **1.1 Objetivos**

O presente estudo tem por objetivo geral explorar as dinâmicas hidrogeoquímicas e os impactos ambientais nas águas subterrâneas nas imediações da Região Hidrográfica da Baía da Guanabara, visando uma compreensão integrada da qualidade desses recursos hídricos e contribuições de influências antrópicas e naturais.

### **1.1.1 Objetivos específicos**

- Realizar a Caracterização Hidrogeoquímica das Águas Subterrâneas;
- Analisar as características físico-químicas das águas subterrâneas;
- Identificar possíveis Indicadores de Influência Antrópica;
- Calcular o Índice de Química Inorgânica (IQI);
- Avaliar as interações entre os recursos hídricos subterrâneos e o ambiente circundante.

## **1.2 Hipóteses e Justificativa**

As águas subterrâneas na área ao redor da Baía da Guanabara são um recurso vital para a sustentação de ecossistemas, abastecimento de água para a população e atividades econômicas. A região é cercada por uma grande área urbana e industrial, onde a demanda por água doce é alta e tende a aumentar.

Supõe-se que a composição química das águas pode ser representativa do material geológico local. Entretanto o descarte inadequado de resíduos sólidos e efluentes domésticos no solo também pode contribuir para a contaminação da água subterrânea na região, além da possível ocorrência natural da mistura de água doce e água salgada do mar. Essas hipóteses servem como base para a presente pesquisa, a qual busca investigar e associar os diferentes fatores que podem influenciar na hidroquímica da água.

A principal justificativa que se impõe ao desenvolvimento deste estudo é a importância de relacionar aspectos físicos do meio ambiente com a dinâmica da hidroquímica da RHV para avaliar o impacto das ações humanas sobre o ambiente aquático.

Estudos que integrem esses aspectos são cruciais para uma gestão informada e responsável das águas subterrâneas, especialmente em uma região impactada pela urbanização e industrialização.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 A água subterrânea

A água subterrânea é definida como aquela que preenche os espaços porosos entre as partículas do material geológico, e desempenha um papel fundamental no ciclo hidrológico. Este ciclo, composto por processos de evaporação, precipitação, infiltração e escoamento superficial, regula a distribuição e disponibilidade de recursos hídricos ao longo do tempo e espaço (UNESCO, 2016).

Ao explorar o ciclo hidrológico (Figura 1), é essencial compreender a conexão entre os diferentes reservatórios de água. Inicialmente, a evaporação das águas oceânicas, impulsionada pela radiação solar, inicia o ciclo, juntamente com a evaporação de outras fontes menos distribuídas, como lagos, corpos d'água superficiais e solo (GIAMPÁ & GONÇALVES, 2006). O vapor d'água resultante condensa-se e precipita na forma de chuva, granizo ou neve sobre a superfície terrestre.

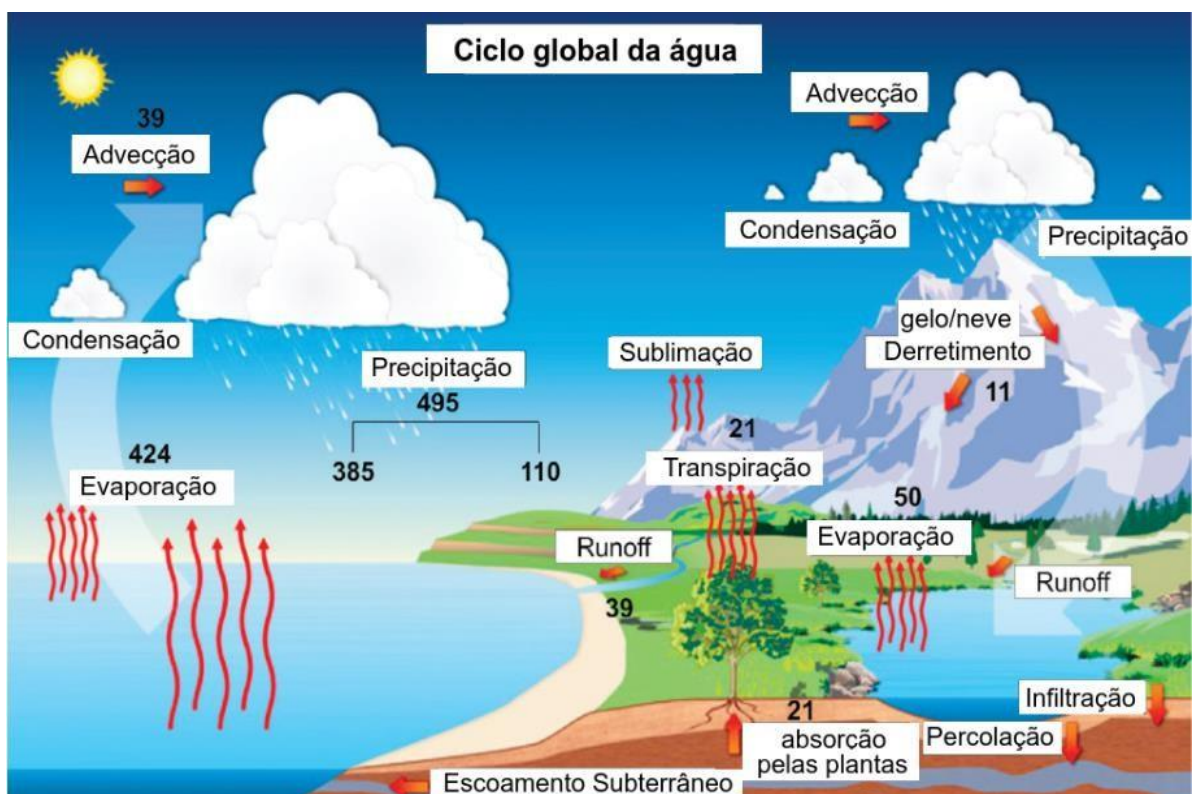


Figura 1: Ilustração conceitual do Ciclo Hidrológico. Fonte: Tatsch, 2020.

A água precipitada pode seguir diferentes caminhos. Parte dela forma o escoamento superficial, contribuindo para as descargas dos rios, enquanto outra parte infiltra-se no solo e na rocha. Esse processo de infiltração leva à acumulação de água em formações geológicas conhecidas como aquíferos, que servem como reservatórios subterrâneos. A água infiltrada pode ser absorvida pelas raízes das plantas, retornando à atmosfera através da evapotranspiração, ou infiltrar-se mais profundamente, recarregando os aquíferos subterrâneos. Estes aquíferos atuam como importantes reservatórios de água doce, alimentando rios, lagos e emergindo em fontes naturais (RUSHTON et al., 2004), além de desempenhar um papel crucial em diversas aplicações, tais como o abastecimento público de água, a irrigação agrícola e o suporte a atividades industriais.

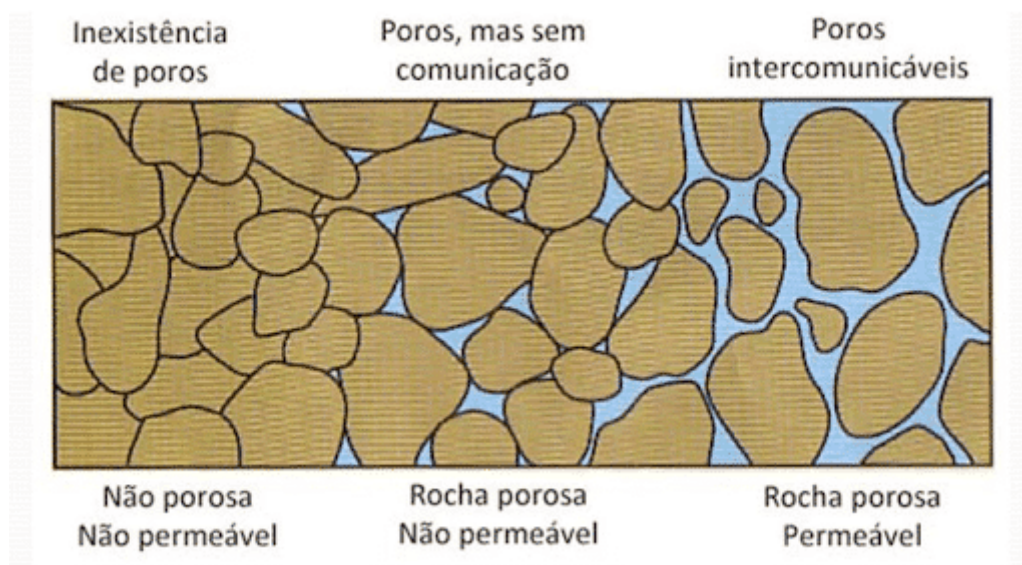
A água subterrânea, devido ao seu fluxo lento de percolação, desempenha um papel crucial na regulação do ciclo hidrológico. Enquanto as águas de superfície, como precipitação excedente, eventualmente retornam aos oceanos, a água subterrânea mantém uma reserva constante e vital para o abastecimento de água doce em todo o mundo.

## **2.2 Dinâmica das Águas Subterrâneas e tipos de aquífero**

O movimento das águas subterrâneas é influenciado por uma série de fatores geológicos e hidrológicos. Aspectos como a permeabilidade dos materiais do subsolo, a porosidade das rochas e sedimentos, e a topografia da superfície terrestre determinam a velocidade e a direção do fluxo subterrâneo (FETTER, 2001). Além disso, o nível do lençol freático, que corresponde à superfície superior da zona saturada, é um indicador dinâmico, variando em resposta a condições climáticas e atividades humanas (GLEESON et al., 2016).

A infiltração da água em direção à zona saturada depende de duas características do meio poroso: porosidade e permeabilidade (Figura 2). Porosidade refere-se à relação entre o volume de vazios e o volume total da rocha ou solo, enquanto permeabilidade diz respeito à capacidade da rocha em permitir o fluxo de fluidos. A porosidade é influenciada pela distribuição do tamanho dos grãos, enquanto a permeabilidade está relacionada à interconexão dos poros. Essas propriedades determinam a transmissividade, que representa a capacidade do meio de transmitir água horizontalmente através de sua espessura saturada (FETTER,

1994).

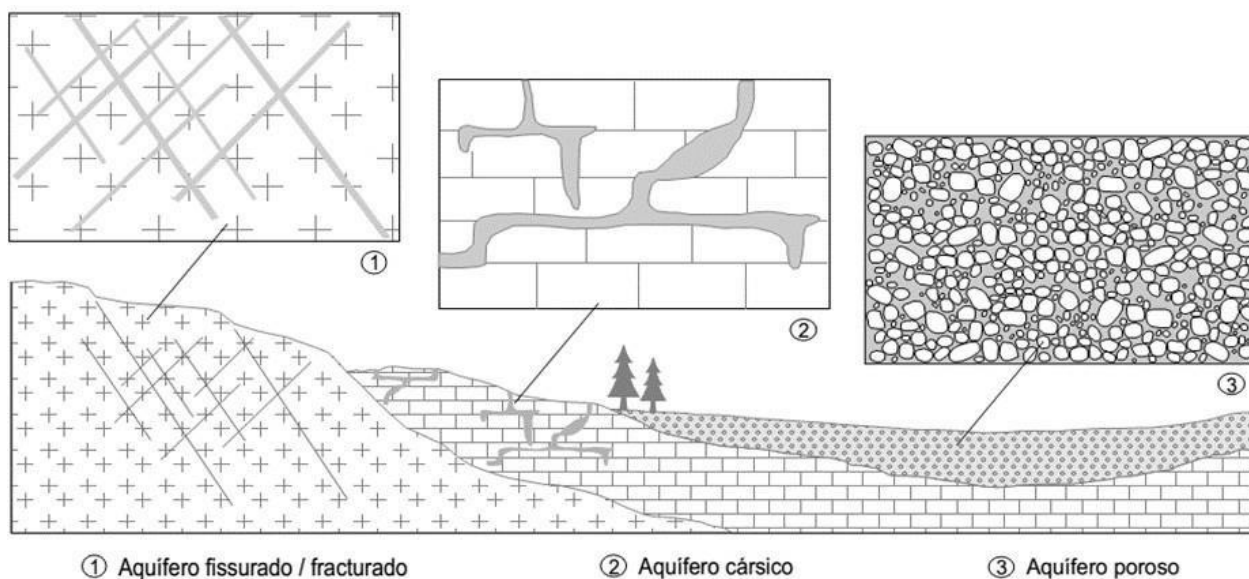


**Figura 2: Representação da distribuição de tamanho dos grãos e interconexão dos poros distintos, conforme sua porosidade e permeabilidade.**

Aquíferos são formações geológicas que armazenam e transmitem quantidades significativas de água. Podem variar em dimensão e profundidade, sendo considerados reservatórios naturais subterrâneos (GIAMPÁ & GONÇALES, 2015). Existem diferentes tipos de aquíferos, classificados quanto à pressão e permeabilidade da água contida neles.

Os aquíferos livres, também chamados aquíferos freáticos, têm sua água à pressão atmosférica e são facilmente acessíveis para exploração e recarga, mas estão mais suscetíveis à contaminação. Já os aquíferos confinados, também conhecidos como aquíferos cativos, são limitados por formações semi-permeáveis ou impermeáveis e têm água sob pressão superior à atmosférica (Figura 3).

Quanto à permeabilidade, os aquíferos podem ser fissurados, cárnicos ou porosos, dependendo das características geológicas. Os aquíferos fraturados, por exemplo, originam-se em rochas fraturadas e são vulneráveis à contaminação devido à capacidade das fraturas em transportar poluentes para o interior, representando riscos à saúde humana, à fauna, à flora e ao meio ambiente. Sua exploração através de poços pode gerar impactos ambientais adversos, como contaminação da água e destruição de habitats naturais, conforme destacado por Feitosa (2008), Todd e Mays (2005) e Van der Kamp (2003).

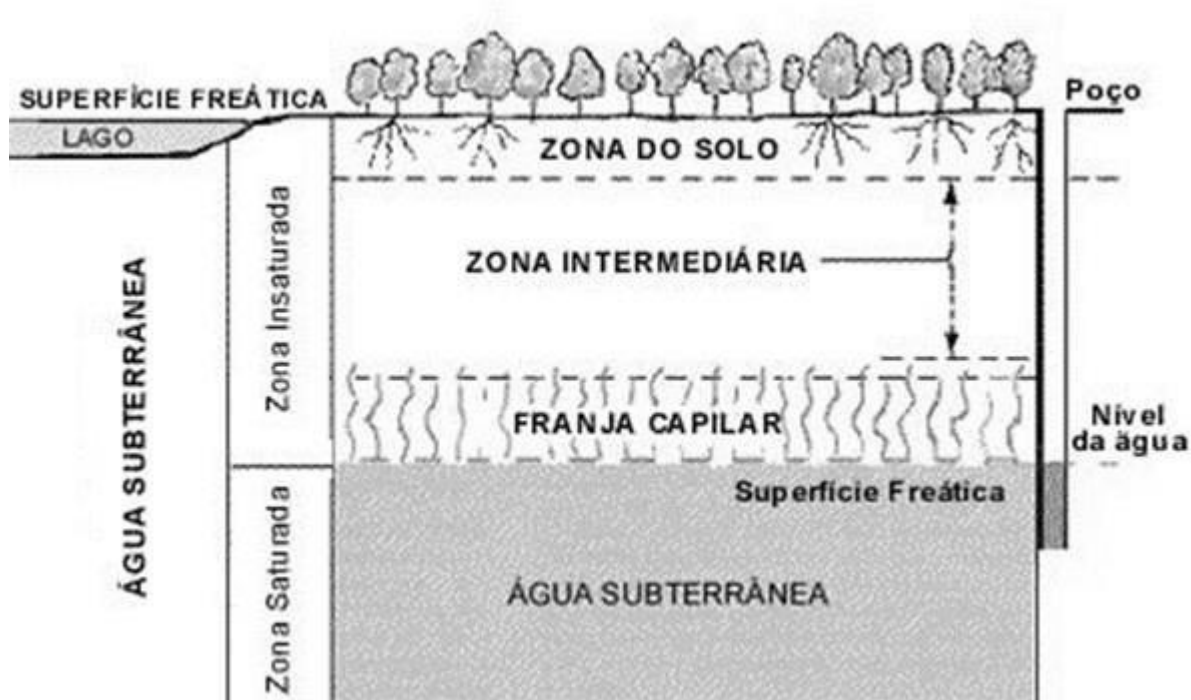


**Figura 3: Tipologia de aquíferos. (a) Poroso (b) Cárstico (c) Fraturado ou Fissural. Fonte: Adaptado de TODD (2005).**

A hidrogeologia desempenha um papel crucial na compreensão e gestão dos recursos hídricos subterrâneos. Integrando princípios de geologia, geofísica, hidrologia, química e engenharia, a hidrogeologia é essencial para elucidar a distribuição, movimento e qualidade da água nas zonas subterrâneas. Sua relevância se estende desde a compreensão detalhada do ciclo hidrológico, que descreve o movimento contínuo da água na superfície terrestre e abaixo dela, até o planejamento eficaz e a proteção dos recursos hídricos (FEITOSA et al., 2008).

As águas subterrâneas desempenham um papel essencial no ciclo hidrológico, representando uma parte da água precipitada (TUCCI & BELTRAME, 2000). Após a precipitação, parte dessa água infiltra e percola no subsolo, podendo atravessar a zona saturada ou insaturada dependendo de fatores como porosidade do solo, cobertura vegetal e volume de precipitação.

A zona não saturada, também conhecida como zona de aeração ou vadosa, é a área parcialmente preenchida por água no solo, onde pequenas quantidades de água se distribuem uniformemente aderindo às superfícies dos grãos do solo. Já a zona saturada é a região onde os poros ou fraturas da rocha estão completamente preenchidos por água devido à ação gravitacional (Figura 4). Esta área subsuperficial é considerada o reservatório efetivo das águas subterrâneas (DREVER, 1982). Quando essa formação geológica tem capacidade para armazenar e mover água suficiente para exploração, é caracterizada como um aquífero.



**Figura 4: Distribuição da água no subsolo. Fonte: MARQUES (2010).**

Além disso, no âmbito da preservação ambiental, a hidrogeologia oferece uma percepção significativa sobre o fluxo da água subterrânea e suas interações com solos e formações rochosas. Esta compreensão é crucial para identificar e mitigar os riscos de contaminação dos aquíferos, contribuindo para a proteção da qualidade da água e dos ecossistemas dependentes. A análise hidrogeológica pode revelar a presença de poluentes, suas fontes e caminhos de migração, fornecendo informações essenciais para a conservação ambiental e planejamento responsável do uso dos recursos hídricos (CARDENAS, 1999).

### **2.3 Análises Hidroquímicas**

As análises hidroquímicas, definidas por Feitosa (2008) como um conjunto de técnicas voltadas à investigação da composição química da água, ocupam um papel crucial na compreensão do ciclo hidrológico, na gestão dos recursos hídricos e na preservação ambiental. A exploração dessas técnicas ganha luz por meio das palavras de Todd e Mays (2005), que delineiam as metodologias mais recorrentes empregadas nas análises hidroquímicas.

Sublinhando a relevância das análises hidroquímicas, Van der Kamp (2003) atesta sua qualidade de ferramenta imprescindível para a compreensão e administração eficaz dos recursos hídricos. Este respeitável enfoque encontra respaldo nas divulgações

recentes, tais como o Balanço Hídrico Nacional divulgado pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2023), o qual traz à tona a severidade da crise hídrica que assola o Brasil. Consoante a isso, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2023) enfatiza por meio do Atlas das águas subterrâneas do Brasil a vulnerabilidade dos aquíferos nacionais à poluição, realçando ainda mais a importância das análises hidroquímicas.

Estas perspectivas são acentuadas pelo recente relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2023), que lança luz sobre a dimensão global do problema da escassez de água potável, afetando milhões de pessoas. Nesse contexto, as análises hidroquímicas não somente se constituem como um instrumento de compreensão científica, mas também como uma fonte de dados imprescindíveis para enfrentar desafios hídricos prementes.

No âmbito da investigação da dinâmica hídrica, as análises hidroquímicas emergem como um conjunto fundamental de técnicas, segundo a definição fornecida por Feitosa (2008), que visa examinar a complexa composição química das águas. Além de esclarecer o intrincado ciclo hidrológico, essas análises desempenham um papel crucial na gestão dos recursos hídricos e na salvaguarda do meio ambiente.

Essas afirmações são reforçadas por recentes divulgações de dados pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2023), que lançou o Balanço Hídrico Nacional, evidenciando a crise hídrica que o Brasil atualmente enfrenta. De acordo com a pesquisa, a retirada total de água estimada no Brasil em 2022 foi de 2.035,2 m<sup>3</sup>/s ou 64,18 trilhões de litros/ano. Os principais usos de água no Brasil foram a irrigação (50,5%), o abastecimento urbano (23,9%) e a indústria (9,4%), conferindo um caráter urgente à necessidade de exploração aprofundada das técnicas de análises hidroquímicas.

### **2.3.1 Parâmetros Físico-Químicos**

A qualidade da água desempenha um papel fundamental na manutenção da saúde dos ecossistemas aquáticos e no atendimento às necessidades humanas. Nesse contexto, a análise dos parâmetros físico-químicos da água emerge como uma abordagem essencial para compreender e avaliar a integridade dos corpos d'água, bem como para garantir sua adequação para diversos fins. Esses parâmetros, compostos por um conjunto de propriedades intrínsecas à água, representam ferramentas imprescindíveis no monitoramento contínuo da qualidade hídrica (RUHOFF & PEREIRA, 2004). Entre os



principais parâmetros físico-químicos da água, destacam-se a temperatura, Condutividade Elétrica (CE), Potencial Hidrogeniônico (pH), Oxigênio Dissolvido (OD), turbidez e Sólidos Totais Dissolvidos (TDS).

A temperatura, por exemplo, além de influenciar diretamente os processos bioquímicos da água, regula a solubilidade dos gases, afetando a disponibilidade de oxigênio para os organismos aquáticos. Segundo a ASTM (2022), a temperatura é definida como a medida da energia interna da água. A relevância desse parâmetro transcende a esfera termodinâmica, impactando profundamente os ecossistemas aquáticos, devido a sua influência na solubilidade dos gases na água. Como a água mais quente pode dissolver mais gases do que a água fria, essa característica desempenha um papel crucial na saúde e no equilíbrio de organismos aquáticos dependentes de gases dissolvidos para sobreviver.

Por outro lado, a condutividade elétrica é um indicador à presença de íons na água, podendo denotar a presença de contaminantes, minerais ou compostos químicos. Os íons são partículas carregadas eletricamente, resultantes de perda ou ganho de elétrons por átomos ou moléculas (HYPOLITO et al., 2011). A relevância desse parâmetro está em sua capacidade de indicar a presença de contaminantes na água, que podem ser naturais, como sais minerais, ou originados de atividades antropogênicas, como produtos químicos industriais, tendo impacto direto na qualidade e no uso seguro da água (FENZL, 1988).

O Potencial Hidrogeniônico (pH), por sua vez, é empregado para indicar a intensidade das condições ácidas ou básicas das águas superficiais, determinadas pela quantidade de dióxido de carbono dissolvido e pela alcalinidade (FEITOSA, 1997). APHA, AWWA e WEF (2022) definem o PH como uma medida da acidez da água, tendo uma variação de escala de 0 a 14. Um pH 7 é considerado neutro, abaixo de 7 indica acidez, enquanto um pH acima de 7 indica alcalinidade. Alterações no pH podem ocorrer devido a variações nas concentrações dos íons  $H^+$  provenientes da dissociação do ácido carbônico, à introdução de  $CO_2$  nos corpos d'água através das chuvas, à atividade de organismos fotossintetizantes, à decomposição da matéria orgânica do solo, e à poluição antropogênica, incluindo efluentes industriais e esgotos domésticos (SAWYER et al., 1994; OLIVEIRA et al., 2014).

O Oxigênio Dissolvido (OD), elemento vital para a vida, refere-se à quantidade



de oxigênio que está presente na água em forma dissolvida, e é essencial para a sobrevivência de organismos aquáticos, podendo ser influenciado por variáveis como temperatura, turbidez e níveis de poluição, diretamente relacionados à capacidade do ambiente em sustentar a vida aquática (FARIAS, 2006). Este oxigênio pode entrar na água através da interface ar e água, especialmente em movimento, como ondas e correntezas que aumentam a troca de gases, ou por meio da fotossíntese de plantas aquáticas e algas (CARMOUZE, 1994).

A turbidez é descrita como medida da quantidade de partículas em suspensão na água, podendo ser ocasionada por sedimentos, matéria orgânica e poluentes químicos, influenciando na penetração da luz e nas propriedades óticas do corpo d'água (FEITOSA et al., 2008). Compreender a turbidez em ambientes aquáticos é fundamental para avaliar a potabilidade da água, especialmente quando as partículas coloidais suspensas estão ligadas a contaminantes tóxicos. Esse parâmetro não apenas afeta a visibilidade, mas também a qualidade da água para consumo humano, pois pode torná-la turva e desagradável (VILAGINÈS, 2003).

Os sólidos totais dissolvidos (STD) representam a soma total das concentrações de minerais presentes na água, servindo como um indicador da quantidade total por unidade de volume de todas as substâncias orgânicas e inorgânicas, em formas moleculares, iônicas ou microgranulares. Este parâmetro também pode ser utilizado para determinar a qualidade da água, de forma que concentrações de STD inferiores a 500mg/L são geralmente adequadas para o consumo doméstico com tratamento simples, bem como para aplicações industriais e agrícolas. No entanto, níveis acima desse limite podem tornar a água imprópria para esses e outros usos, como irrigação (CARVALHO & OLIVEIRA, 2003).

A utilização criteriosa dos parâmetros físico-químicos da água possibilita a avaliação da sua adequação para distintos propósitos. Água destinada ao consumo humano requer parâmetros que garantam sua segurança, tais como temperatura aceitável, pH neutro, níveis de oxigênio dissolvido compatíveis com a vida e baixas concentrações de partículas suspensas. Para a agricultura, a avaliação do pH e dos nutrientes dissolvidos é crucial para assegurar a eficiência da irrigação. Por sua vez, a indústria requer parâmetros que minimizem riscos de contaminação química (GOMES, 2019; FEITOSA, 1997).

Em resumo, os parâmetros físico-químicos da água desempenham um papel vital na determinação da qualidade hídrica, influenciando diretamente a saúde dos ecossistemas e a viabilidade de múltiplos usos. Nesse contexto, os valores orientadores estabelecidos pela CONAMA nas resoluções 396, 420 e 357 desempenham um papel crucial na definição dos padrões de qualidade da água para consumo humano, irrigação e preservação ambiental. A Resolução CONAMA 396 estabelece os critérios e padrões de qualidade para águas subterrâneas (CONAMA, 2008), a 420 aborda a prevenção e controle da poluição do solo (CONAMA, 2009) e a 357 trata da classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas doces, salinas e salobras (CONAMA, 2005). Esses valores servem como referência para a avaliação e monitoramento contínuo da qualidade dos recursos hídricos, assegurando a proteção da saúde pública e a sustentabilidade dos ecossistemas aquáticos.

### **2.3.2 Constituintes Maiores e Menores**

A maioria das substâncias dissolvidas em águas subterrâneas encontra-se em estado iônico, resultado de processos geoquímicos, que incluem os principais íons: sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonato, cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Esses cátions e ânions representam aproximadamente 90% dos íons em águas naturais, conforme descrito por Feitosa et al. (2008).

O sódio ( $\text{Na}^+$ ) é um elemento muito abundante na crosta terrestre, distribuído em minerais como feldspatos plagioclásios, feldspatóides (nefelina e sodalita), anfibólios e piroxênios devido à sua alta solubilidade e à dificuldade de precipitação de seus compostos. A presença deste íon pode apontar um aumento de salinidade na água e também indicar possíveis contaminações (FEITOSA, 1997). Sua origem tem como fontes principais as águas meteóricas, alterações e intemperismo de rochas, além de atividades antrópicas, como a descarga de efluentes não tratados nos sistemas aquáticos, além de fatores como a geologia local e o uso de fertilizantes na agricultura (HORIE & SCHROEDER, 2004; MORTATTI & PROBST, 2012).

Assim como o  $\text{Na}^+$ , o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) é um elemento abundante em muitas águas naturais e formações rochosas, ocorrendo principalmente em minerais como calcita, aragonita e dolomita, podendo ser encontrado também encontrado em minerais de rochas ígneas como plagioclásio e apatita. Fontes de  $\text{Ca}^{2+}$  em ambientes aquáticos incluem a dissolução de carbonatos, como a calcita e a dolomita, hidrólise de silicatos, como a

anortita e a apatita, além de contribuições atmosféricas e resíduos agrícolas. (MORTATTI et al., 2008; BATISTA & GASTMANS, 2015).

Além disso, o  $\text{Ca}^{2+}$  ajuda a ajustar o pH do solo e reduz a Razão de Adsorção de Sódio (SAR), prevenindo a salinização do solo e contribuindo para sua estabilidade estrutural (AYERS & WESTCOT, 1991). No entanto, em níveis elevados, podem ser prejudiciais ao desenvolvimento agrícola, já que o excesso de cálcio pode interferir na absorção de outros nutrientes essenciais pelas plantas, como magnésio (Mg) e potássio (K), levando a deficiências nutricionais (DIAS & ALVAREZ, 1996).

O potássio ( $\text{K}^{+}$ ) se concentra em quantidades reduzidas nas águas subterrâneas, devido à sua intensa participação em trocas iônicas e à sua tendência a ser adsorvido por minerais de argila. Ele se origina naturalmente através do intemperismo de rochas ígneas e metamórficas, a partir dos minerais feldspato potássico, muscovita e biotita (QUEIROZ et al., 2012). Além dos fatores naturais, fontes antrópicas, como o escoamento superficial de áreas agrícolas e a descarga de efluentes industriais, também contribuem para a presença de  $\text{K}^{+}$  no ambiente (DOVIDAUSKAS et al., 2017).

O sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é um dos íons mais prevalentes e solúveis na natureza. Sua origem pode ser atribuída principalmente à dissolução de minerais em solos e rochas, bem como à lixiviação de compostos sulfatados, oxidação de sulfetos, além de aportes atmosféricos e fontes antrópicas como esgotos domésticos, efluentes industriais e queima de combustíveis fósseis e biomassa (FEITOSA, 1997; CONCEIÇÃO et al., 2010).

O magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) tem suas origens primárias em rochas carbonatadas, como magnesita e dolomitos, além de rochas magmáticas e metamórficas, a partir de minerais como biotita, actinolita e tremolita (SILVA & MIGLIORINI, 2014; ALMEIDA, 2017). Sua presença nas águas é resultado do intemperismo de rochas e solos, contribuições atmosféricas e atividades agrícolas. Embora o teor de  $\text{Mg}^{2+}$  não seja um parâmetro de potabilidade segundo o CONAMA, altas concentrações podem afetar negativamente o gosto da água e interferir no desenvolvimento agrícola.

O íon cloreto ( $\text{Cl}^{-}$ ) é amplamente distribuído em ambientes aquáticos, caracterizado por sua alta solubilidade e estabilidade em solução, tornando-se difícil de precipitar, o que o classifica como um íon conservativo. Geralmente encontrado em associação com o íon sódio ( $\text{Na}^{+}$ ), sua origem está ligada ao intemperismo de depósitos minerais, como o cloreto de sódio, além de contribuições atmosféricas e contaminação

antrópica (OLIVEIRA et al., 2010; LIMA et al., 2014; SILVA & MIGLIORINI, 2014).

O bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) pode estar presente no meio aquático através de diversas fontes, tais como reações do  $\text{CO}_2$ , dissolução e hidrólise de rochas silicáticas ou carbonáticas. Além disso, sua presença pode ser resultado de processos de decomposição da matéria orgânica mediados por íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e também pelo aporte de efluentes industriais e domésticos. Vale destacar que o  $\text{HCO}_3^-$  não sofre oxidação nem redução em águas naturais. No entanto, ele pode precipitar facilmente na forma de bicarbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (AYRES & WESTCOT, 1991; SEMHI ET AL., 2000; VENDRAMINI, 2013).

Além dos constituintes maiores, a água também carrega consigo componentes menores que desempenham papéis fundamentais em sua qualidade e nas interações com os ecossistemas. Os constituintes menores, como o ferro (F), manganês (Mn), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), boro (B) e zinco (Zn), compõem cerca de 10% das substâncias dissolvidas nas águas naturais e normalmente se apresentam em concentrações inferiores a 1,0 mg/L (FETTER, 2001).

O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é comumente empregado como fertilizantes, herbicidas ou pesticidas. Sua utilização excessiva é pode apresentar risco de contaminação da água e dos lençóis freáticos (MEURER, 2004; GONÇALVES, 2011). A detecção do  $\text{NO}_3^-$  indica a ocorrência de atividades biológicas ativas, associadas à poluição orgânica recente, presença de águas residuais sem tratamento e oxidação de excreções humanas ou animais. Assim, o  $\text{NO}_3^-$  é empregado como indicador de contaminação ambiental, especialmente através da lixiviação de solos agrícolas tratados com fertilizantes e pela entrada de efluentes domésticos (MOTA & VON SPERLING, 2009; BIGUELINI & GUMY, 2012).

### **2.3.3 Classificação Hidroquímica das Águas Naturais**

A classificação hidroquímica das águas naturais é uma ferramenta que ajuda a entender a qualidade da água e a identificar os fatores que afetam sua qualidade. A classificação hidroquímica é baseada na composição química da água, que é determinada pela presença de diferentes tipos de íons, como cálcio, magnésio, sódio, potássio, cloreto, sulfato e bicarbonato (ARUMUGAM & ELANGO VAN, 2009).

Em termos de gestão hídrica, essa classificação desempenha um papel crucial ao

permitir que os tomadores de decisão avaliem os riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Compreender a composição química da água possibilita a identificação de fontes de contaminação, a previsão de problemas de qualidade da água e a implementação de medidas para sua melhoria (EPA, 2012).

Cada categoria hidroquímica possui características distintas que influenciam diretamente a qualidade da água e sua adequação para diferentes usos. As variações nas concentrações de íons podem afetar o sabor, a dureza e até mesmo a capacidade de causar irritações (EPA, 2012).

## **2.4 Normas e Padrões de Qualidade**

A regulamentação da qualidade da água subterrânea no Brasil tem evoluído ao longo dos anos, começando com a instituição do Código das Águas em 1934 (Lei 24.643/1943), que assegurava o uso gratuito de água para necessidades básicas da vida e impedia sua derivação para agricultura, indústria e higiene sem concessão adequada. A década de 1960 viu a introdução do Código Florestal Brasileiro (Lei nº 4.771/65), que, entre outras medidas, regulamentava o uso da água em atividades agrícolas e florestais para prevenir danos ambientais (RUHOFF & PEREIRA, 2004).

A partir de 1981, com a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6938), iniciou-se uma abordagem mais integrada e sistemática, enfatizando a preservação e recuperação da qualidade ambiental, o controle de atividades poluidoras, e a inserção de educação ambiental. A criação da Lei 9433/97 estabeleceu a Política Nacional de Recursos Hídricos, que classifica as bacias hidrográficas como unidades de planejamento, enfocando na gestão integrada das águas e na implementação de planos de recursos hídricos que incluem a proteção contra eventos hidrológicos críticos e a atualização de sistemas de informação sobre recursos hídricos (MMA, 1998; PORTO & PORTO, 2008).

É importante destacar que, além das políticas nacionais já mencionadas, o Brasil adere a diretrizes internacionais para garantir a qualidade da água e a gestão sustentável dos recursos hídricos. No contexto global, várias organizações como a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) desempenham papéis significativos na definição de padrões de qualidade da água.

A OMS, por exemplo, publica diretrizes que são consideradas referência mundial para parâmetros de qualidade da água potável. Estas diretrizes são utilizadas por países

para moldar suas regulamentações nacionais, assegurando que a água não represente risco à saúde humana. A EPA, por outro lado, estabelece normas para uma variedade de poluentes em águas superficiais e subterrâneas, influenciando práticas regulatórias em diversos países, incluindo o Brasil. Essas normas são frequentemente atualizadas com base em novas pesquisas científicas e tecnológicas (WHO, 2017; EPA, 2012).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é um dos principais órgãos responsáveis por estabelecer e regulamentar os padrões de qualidade ambiental, especificamente o da água. Os mais recentes instrumentos legais de referência para qualidade das águas doces no Brasil são a Portaria do Ministério da Saúde nº 888/2021 (MS 2914), que estabelece padrões para a potabilidade, e a RESOLUÇÃO CONAMA nº 396/2008, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e os critérios para o seu uso sustentável (CONAMA, 2008).

A Resolução CONAMA 396/2008 define as diretrizes para a classificação das águas subterrâneas em diferentes classes, com base na qualidade e nos usos preponderantes dessas águas. Essas classes variam de acordo com os níveis de contaminação permitidos e os tratamentos necessários para torná-las adequadas para diferentes fins. Além disso, a resolução estabelece critérios específicos para a proteção das águas subterrâneas contra a contaminação e a degradação, visando garantir a sua qualidade e disponibilidade para as gerações futuras. Entre esses critérios estão a limitação de substâncias tóxicas, a exigência de monitoramento contínuo e a implementação de medidas de controle e prevenção de poluentes provenientes de atividades industriais, agrícolas e urbanas.

Abaixo está a tabela com os parâmetros do Anexo 1 da Resolução CONAMA 396/2008, que apresenta a lista de parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes e os Limites de Quantificação Praticáveis (LQP), considerados como aceitáveis para aplicação desta Resolução.

**Tabela 1: parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes e os Limites de Quantificação Praticáveis (LQP).**

Parâmetro	VMP (mg/L)	LQP (mg/L)
-----------	---------------	---------------

<b>Alumínio</b>	0,2	0,1
<b>Amônia</b>	1,5	0,1
<b>Antimônio</b>	0,005	0,001
<b>Arsênio</b>	0,01	0,001
<b>Bário</b>	0,7	0,1
<b>Boro</b>	0,5	0,1
<b>Cádmio</b>	0,005	0,001
<b>Cloreto</b>	250	10
<b>Cobre</b>	2,0	0,05
<b>Cromo Total</b>	0,05	0,01
<b>Cianeto Total</b>	0,07	0,005
<b>Ferro</b>	0,3	0,05
<b>Flúor</b>	1,5	0,1
<b>Fósforo</b>	0,1	0,01
<b>Manganês</b>	0,1	0,01
<b>Mercúrio</b>	0,001	0,0002
<b>Níquel</b>	0,02	0,005
<b>Nitrato</b>	10	0,1
<b>Nitrito</b>	1,0	0,01
<b>Sódio</b>	200	5
<b>Sulfato</b>	250	10
<b>Zinco</b>	5,0	0,01
<b>Benzeno</b>	0,005	0,001
<b>Tolueno</b>	0,7	0,005
<b>Xileno</b>	0,5	0,005
<b>Pesticidas Organoclorados</b>	0,0002	0,0001
<b>Pesticidas Organofosforados</b>	0,0001	0,00005
<b>Pesticidas Carbamatos</b>	0,0002	0,0001
<b>Pesticidas Clorofenvinfos</b>	0,00003	0,00001
<b>Pesticidas Parationa</b>	0,0001	0,00005

A Resolução classifica as águas subterrâneas em quatro classes principais, cada uma com padrões específicos de qualidade para diferentes usos:

1. **Classe 1:** Águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção simplificada. Esta classe exige padrões de qualidade mais rigorosos, assegurando a potabilidade e a proteção da saúde pública.
2. **Classe 2:** Águas destinadas ao consumo humano, após tratamento convencional, ao abastecimento de animais, à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e parques urbanos, além de usos industriais menos exigentes em termos de qualidade da água.
3. **Classe 3:** Águas destinadas ao consumo humano, após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de culturas alimentares e de parques, jardins e campos de esporte com controle de acesso, além de usos industriais mais exigentes.
4. **Classe 4:** Águas que não se enquadram nas classes anteriores e que podem ser utilizadas para fins menos exigentes em termos de qualidade, como a navegação e a harmonia paisagística.

**Tabela 2: Padrões de qualidade para águas subterrâneas, categorizados por classes.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Classe 1</b>	<b>Classe 2</b>	<b>Classe 3</b>	<b>Classe 4</b>
<b>pH</b>	6,0 - 9,0	6,0 - 9,0	6,0 - 9,0	5,0 - 9,0
<b>Turbidez (NTU)</b>	≤ 5	≤ 5	≤ 5	-
<b>Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)</b>	≤ 500	≤ 1.000	≤ 1.500	≤ 2.000
<b>Oxigênio Dissolvido (mg/L)</b>	≥ 6,0	≥ 6,0	≥ 6,0	≥ 2,0
<b>Coliformes Totais (NMP/100 mL)</b>	Ausência	≤ 5	≤ 5	≤ 200
<b>Nitrato (mg/L)</b>	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 45
<b>Nítrito (mg/L)</b>	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 3,0
<b>Cloro Residual Livre (mg/L)</b>	0,2 - 2,0	0,2 - 2,0	0,2 - 2,0	0,2 - 2,0
<b>Fluoreto (mg/L)</b>	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5
<b>Arsênio (µg/L)</b>	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10
<b>Chumbo (µg/L)</b>	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 50
<b>Cianeto (µg/L)</b>	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 100
<b>Mercúrio (µg/L)</b>	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
<b>Pesticidas (µg/L)</b>	Ausência	Ausência	Ausência	≤ 0,1 (individual)
<b>Fenóis (µg/L)</b>	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 10

### 3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

#### 3.1 Contexto Regional e Geológico

A bacia Hidrográfica da Baía de Guanabara compreende uma superfície de 4.800



km<sup>2</sup> e uma área de aproximadamente 380 km<sup>2</sup> (AMADOR, 2007), contando com 55 rios (COELHO, 2007) e vazão aproximada de 351,48 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (AGRAR, 2005).

A Bacia Hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG) abrange uma superfície de aproximadamente 4.800 km<sup>2</sup> e uma área da baía de cerca de 380 km<sup>2</sup> (AMADOR, 2007). A RHBG é caracterizada pela presença de 39 regiões hidrográficas menores e 12 bacias principais (Plano Diretor da Baía de Guanabara, 2005), cujos cursos d'água contribuem diretamente para a Baía da Guanabara (AMADOR, 2007).

Englobando grande parte da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, a área é predominantemente urbana, com uma população estimada em 11 milhões de habitantes (IBGE, 2010), distribuídos por 16 municípios, sendo 11 integralmente e 5 parcialmente. Essa concentração urbana corresponde a cerca de 80% da população do Estado do Rio de Janeiro (AGEVAP, 2021). A RHV abrange, parcialmente ou integralmente, os municípios do Rio de Janeiro, Nova Iguaçu, São João de Meriti, Tanguá, Belford Roxo, Duque de Caxias, Magé, Guapimirim, Petrópolis, Itaboraí, São Gonçalo, Mesquita, Niterói, Nilópolis, Rio Bonito e Cachoeiras de Macacu (Figura 6).



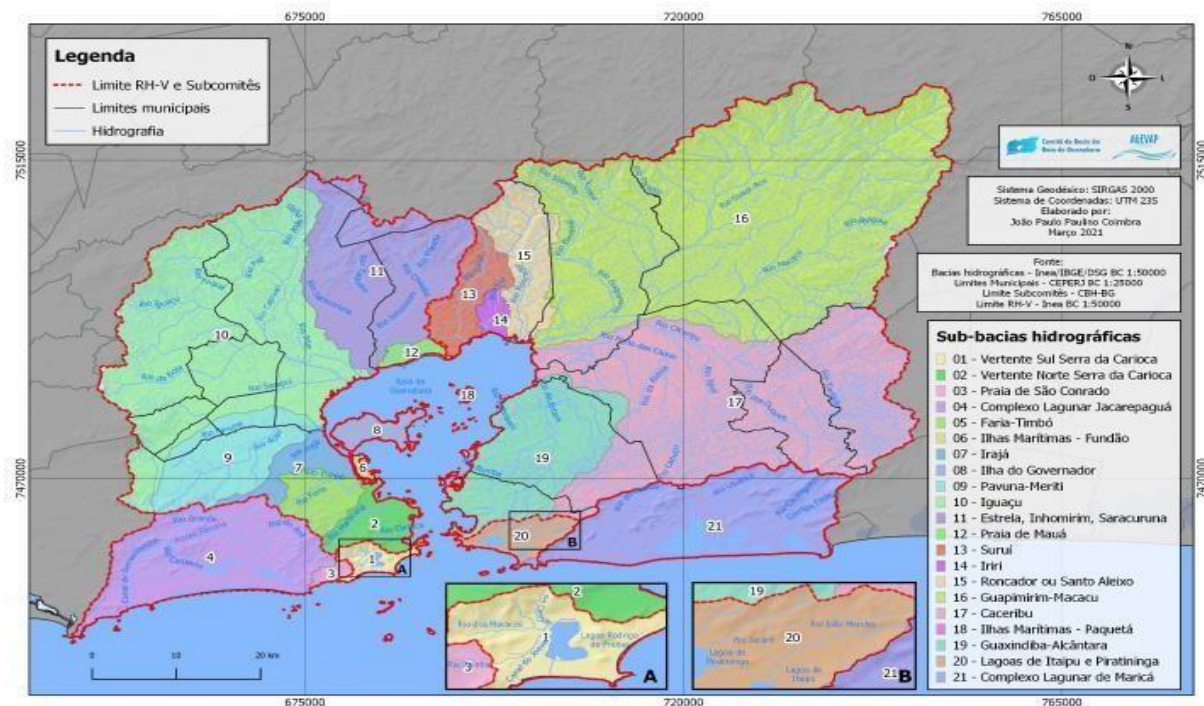
**Figura 6:** Região Hidrográfica da Baía de Guanabara. Em (A) pode ser observada a disposição da Baía da Guanabara, com destaque para o acentuado estágio de urbanização no seu entorno; Em amarelo (B) são apresentados os municípios analisados no presente estudo *Fonte: AGEVAP, 2021.*

A dinâmica hidrológica da região é influenciada por fatores como o clima tropical, a vegetação da Mata Atlântica e as atividades antrópicas, incluindo urbanização e industrialização (ROBERTO, 2009). Esses elementos interagem para moldar o ambiente aquático da Baía da Guanabara e suas áreas adjacentes, tornando a região um caso de estudo único para a compreensão dos impactos humanos e naturais nos recursos hídricos.

A RHVG é dividida em 39 regiões hidrográficas menores dentre as quais se destacam 12 bacias hidrográficas, cujos cursos d'água principais (Figura 7) contribuem diretamente para a Baía da Guanabara (AMADOR, 2007).

De acordo com o Comitê de Bacias da Baía de Guanabara, os rios que drenam para a RHV são classificados como de regime torrencial, que nascem na Mata Atlântica e descem os abruptos declives da Serra do Mar e montanhas costeiras. Eles apresentam cursos reduzidos, forte poder erosivo e grande energia, que é rapidamente perdida nas baixadas por causa de redução das velocidades de escoamento. A redução da velocidade de escoamento, faz com que os rios se espalhem, aumentando seus leitos e formando grandes terrenos pantanosos nas planícies, caracterizados por inexpressiva capacidade de drenagem (AGEVAP, 2021). As principais sub-bacias e rios da RH-V estão ilustradas na Figura 2

Os rios que compõem a bacia hidrográfica são predominantemente de regime torrencial, originários da Mata Atlântica. Eles percorrem os declives íngremes da Serra do Mar e das montanhas costeiras, caracterizando-se por cursos curtos, forte poder erosivo e elevada energia. Ao atingirem as planícies, a velocidade de escoamento reduz, levando à formação de extensas áreas pantanosas, com solos ricos em matéria orgânica e uma biodiversidade notável. Esses ambientes pantanosos são cruciais para a manutenção do equilíbrio ecológico, oferecendo habitat para uma ampla variedade de espécies aquáticas e terrestres (AGEVAP, 2021).



**Figura 7: Principais rios e sub-bacias hidrográficas da Região Hidrográfica V. Fonte: AGEVAP, 2021.**

### 3.2 Clima

Na Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (RH-V), a distribuição da precipitação é caracterizada pela concentração no verão, principalmente através de chuvas convectivas, enquanto no inverno é mais escassa, como ilustrado na Figura 7. Geralmente, as taxas de precipitação são mais elevadas em áreas de maior altitude, como os maciços e as serras, conforme mostrado no Mapa 25, que delinea a distribuição das chuvas (isoietas) nos limites da RH-V e arredores, com base em dados de precipitação anual média de 1977 a 2006.

Na RH-V, as chuvas apresentam uma média anual de pluviosidade entre 1200 e 1400 mm na planície, alcançando valores superiores a 2500 mm/ano nas partes mais elevadas das escarpas serranas. Nas serras isoladas, também é observado um aumento nas médias anuais de precipitação. Destaca-se que a pluviosidade é mais significativa nas escarpas das serras, onde ocorre a condensação e precipitação resultantes da interação dos ventos úmidos marítimos com temperaturas mais frias.

Mesmo durante o inverno, há indícios da ocorrência das denominadas chuvas orográficas, as quais surgem quando uma massa de ar quente e úmido é forçada a subir ao encontrar uma elevação topográfica, como uma montanha, levando à condensação do vapor e à consequente precipitação. Na RH-V, a frequência dessas chuvas orográficas é

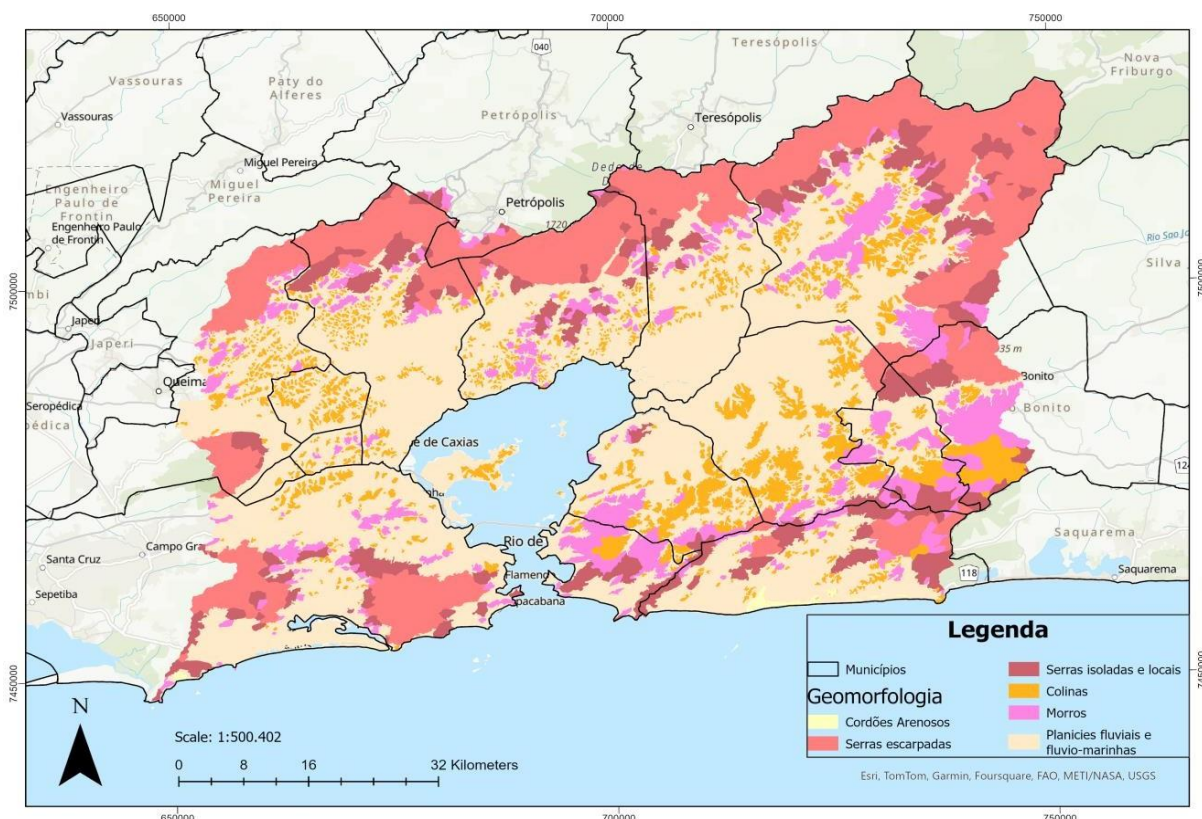
maior em comparação com outras áreas do Estado do Rio de Janeiro (SEA, 2011), evidenciando a interação entre relevo e clima na região.

### **3.3 Geomorfologia**

A hidrogeologia, como campo de estudo, desempenha um papel indispensável na compreensão da dinâmica da água subterrânea dentro do contexto geomorfológico. A análise hidrogeológica é fundamental para elucidar o ciclo hidrológico na região, abordando a distribuição, o movimento e a qualidade da água subterrânea. Essa compreensão é essencial para a gestão eficaz dos recursos hídricos e para a proteção ambiental, especialmente em uma área com a complexidade geomorfológica e hidrográfica da RHBG. A integração desses conhecimentos contribui para o desenvolvimento de estratégias de uso sustentável da água, mitigação de impactos ambientais e preservação dos ecossistemas locais.

O Plano Diretor de Recursos Hídricos da RHBG destaca que os domínios observados para a área da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG) se encontram basicamente definidos em três grandes conjuntos morfológicos de expressão regional (Figura 8). O primeiro é composto pela região das escarpas, com destaque para os Maciços da Tijuca, da Pedra Branca, do Mendanha e da Serra do Mar. Estas formações são compostas por elevações íngremes e acidentadas, refletindo uma topografia marcada por processos erosivos intensos e estruturas geológicas complexas. O segundo conjunto é formado pelas colinas e maciços costeiros, distribuídos de maneira mais dispersa pela região. Essas estruturas são tipicamente menores em elevação quando comparadas às escarpas e são constituídas por relevos suavemente ondulados e encostas menos abruptas. O terceiro conjunto inclui os depósitos sedimentares e as planícies flúvio-marinhas. Essas áreas são caracterizadas pela acumulação de sedimentos transportados por cursos d'água e processos marinhos, resultando em terrenos predominantemente planos e férteis, que desempenham um papel crucial no sistema hidrológico da região.

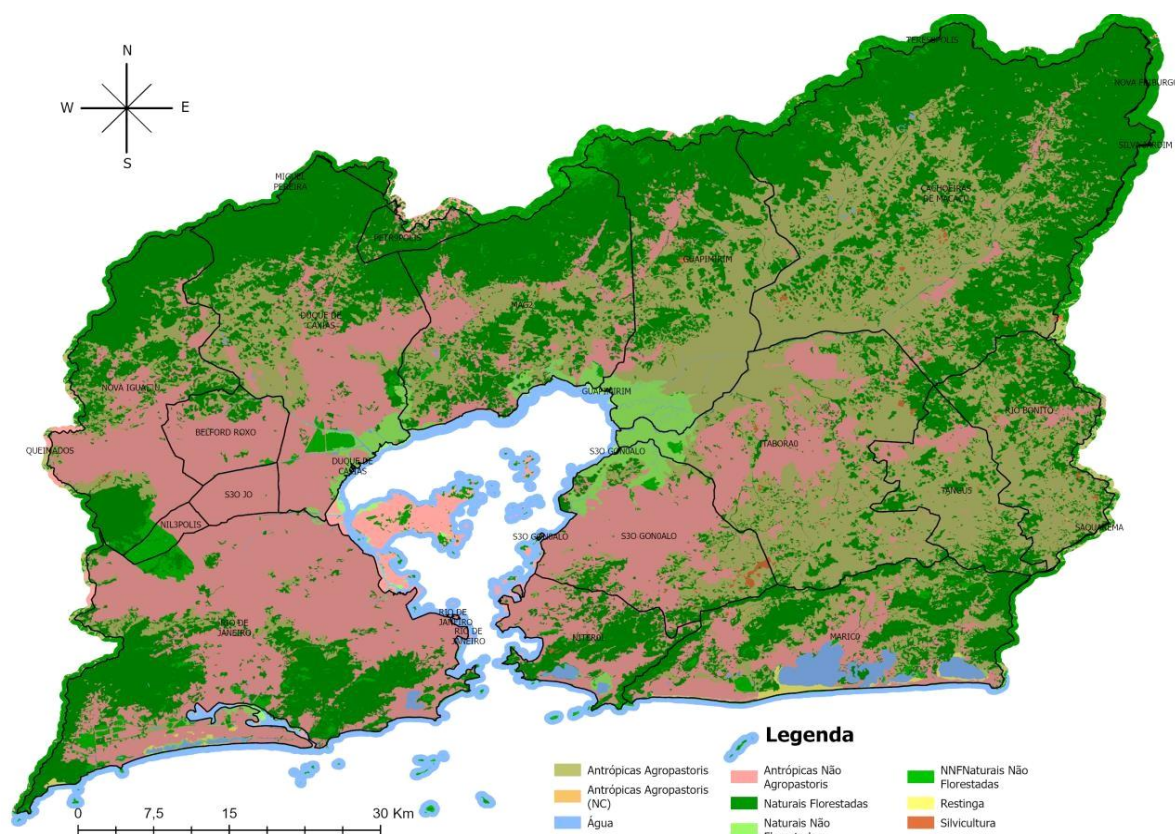




**Figura 8:** Mapa da geomorfologia da RHV, com destaque para as serras escarpadas de NE-NW e região de baixada próximo a costa.

### 3.4 Uso e cobertura do solo

De acordo com a análise dos dados do Cadastro Ambiental Rural (CAR) de 2018, o uso e a cobertura do solo na Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (RH-V) são predominantemente representados por áreas naturais florestadas, que se concentram nas serras escarpadas, seguidas por áreas antrópicas não agropastoris e áreas antrópicas agropastoris (Figura 9). Em menor proporção, encontram-se as áreas naturais não florestadas, manguezais, áreas de silvicultura, restingas e áreas antrópicas agropastoris não consolidadas. As áreas naturais florestadas correspondem às florestas do bioma Mata Atlântica em diferentes estágios sucessionais, sendo que grande parte dessas áreas reflete a presença de Unidades de Conservação e pontos de captação para abastecimento na região Leste da RH-V (AGEVAP, 2021).



**Figura 9: Mapa de Uso e cobertura do solo na RHV, com destaque para a predominância de áreas naturais florestadas, em verde, e antrópica não agropastoril, em rosa.**

As áreas antrópicas não agropastoris na Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (RH-V) são caracterizadas por áreas urbanas com diferentes níveis de densidade de ocupação, áreas de mineração, indústria, solo exposto, entre outras. A região Oeste da RH-V apresenta a maior extensão de área antrópica não agropastoril. Essa observação é corroborada pela análise populacional realizada neste Atlas. Já as áreas antrópicas agropastoris correspondem aos diversos tipos de cultivos, áreas de pastagem, entre outros. Apesar da atividade agropecuária na RH-V ser pouco expressiva, a região Leste apresenta certa representatividade (AGEVAP, 2021).

### 3.5 Caracterização hidrogeológica da área de estudo

As águas subterrâneas, assim como as águas superficiais, são importantes para o desenvolvimento sócio econômico e consistem em bem estratégico que deve ser racionalmente explorado de forma a assegurar sua disponibilidade para as populações atuais e futuras (CPRM, 2008). Em sua maioria, a Região Hidrográfica V apresenta bom potencial hidrogeológico associado à baixa declividade de grande parte do território e por ser composta majoritariamente por rochas cristalinas com fraturas, recobertas por sedimentos inconsolidados dos rios que drenam para a Baía da



Guanabara (CONSÓRCIO ECOLOGUS AGRAR, 2005).

No que tange aos sistemas aquíferos cristalinos, a potencialidade do acúmulo de água varia de acordo com a geologia, tipo de solo, uso do solo e cobertura vegetal, gradiente de declividade do terreno e grau de fraturamento local. A favorabilidade moderada de acúmulo da água subterrânea ocorre nos domínios geomorfológicos mais suaves, onde o terreno menos íngreme permite coberturas de solo que favorecem a permeabilidade e consequente recarga do aquífero fissural cristalino (CONSÓRCIO ECOLOGUS AGRAR, 2005).

Segundo o ATLAS da RH-V, a recarga destes sistemas aquíferos cristalinos é garantida pela infiltração das águas por toda área da bacia hidrográfica, tanto através das coberturas sedimentares inconsolidadas quanto pela infiltração direta nas fraturas dos afloramentos do substrato. As regiões de escarpa, em sua grande maioria florestadas, tanto por facilitar o escoamento e a infiltração da água em fraturas de maciços rochosos quanto pelo alto índice pluviométrico, se caracterizam como importantes áreas de recarga do cristalino e conservação dos aquíferos subterrâneos na RH-V. Nas áreas de baixada encontram-se em maior concentração formações que abastecem sistemas aquíferos sedimentares.

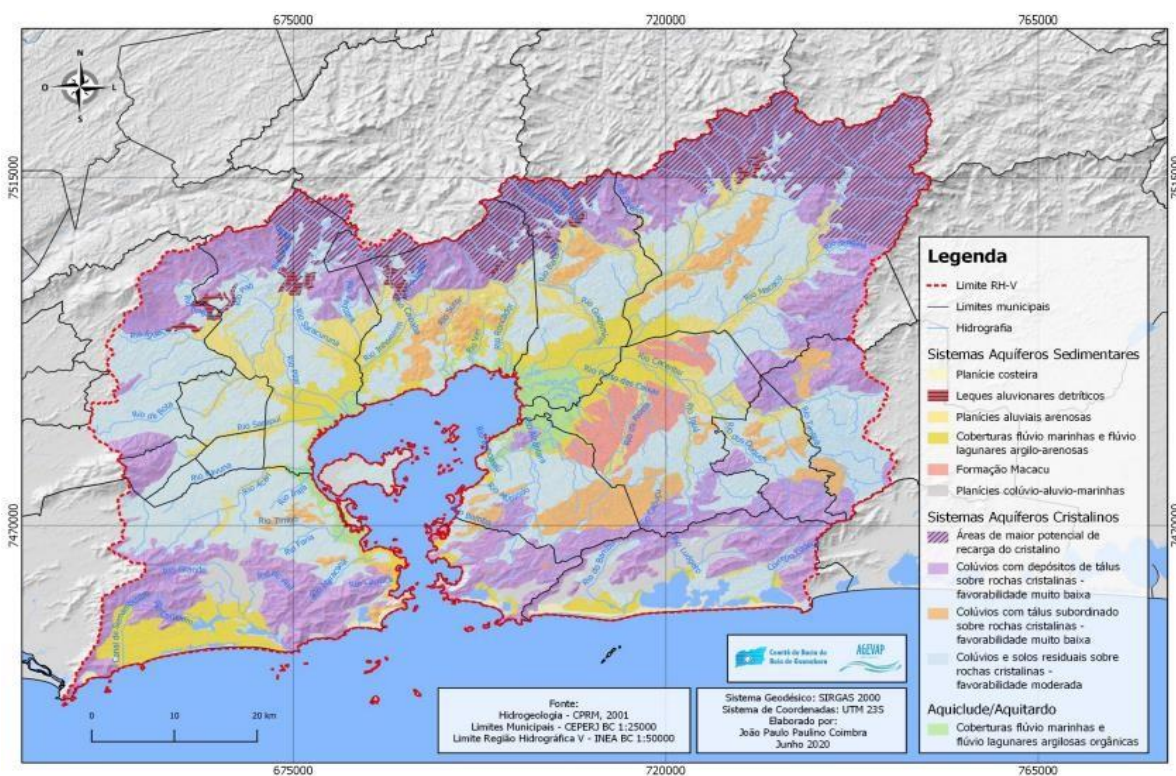


Figura 10: Mapa Hidrogeológico da RHBG. Fonte: AGEVAP, 2021.

A qualidade de água dos rios contribuintes à Baía de Guanabara reflete a ocupação e uso do solo do seu entorno. O Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara menciona que a área urbanizada da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara corresponde a 30% da sua área total.

Existem pequenas captações de água em nascentes e poços que atendem a população e que são operadas diretamente pelos usuários. Segundo o Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara, a produção total de água por esse conjunto de sistemas, para atender à população residente na RHBG, é de aproximadamente 3.740 mil metros cúbicos de água potável por dia, sendo 770 mil metros cúbicos captados dentro da própria região e 2.970 mil metros cúbicos importados de outras bacias, como a bacia do rio Guandu.

### **3.6 Influência Antrópica**

Uma das principais fontes de poluição na Região Hidrográfica da Baía de Guanabara é o esgoto doméstico das áreas urbanas, que atinge os corpos d'água como descarga difusa, oriunda dos lançamentos individuais ao longo das calhas fluviais, ou como descarga concentrada, nos lançamentos diretos da rede coletora e nos efluentes das ETEs, após o tratamento. Segundo a AGEVAP, há 58 registros de estações de tratamento de esgoto na RHV.

De acordo com CRUZ et al. (1998), a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) cresceu às margens da Baía de Guanabara em função de vários aspectos, como, a sua geomorfologia heterogênea, proximidade com a área urbana e disponibilidade hídrica. Entretanto, o autor destaca que com a expansão urbano- industrial ocorrida nas últimas décadas, a capacidade de autodepuração, responsável pela reciclagem dos despejos urbanos, foi superada em alguns pontos da baía e o processo de renovação e circulação das águas foram prejudicados, devido aos sucessivos assoreamentos, contaminações e aterros.

Em relação a vulnerabilidade à contaminação, observa-se na RH-V que a maior parte das áreas que abastecem os aquíferos, principalmente na região serrana, está protegida por cobertura florestal e unidades de conservação (AGEVAP 2021 ). O Atlas da Região Hidrográfica V Baía de Guanabara ainda descreve os aquíferos sedimentares como os mais frágeis por conta da presença de maior condutibilidade hidráulica,



destacando as fontes potenciais de contaminação dos aquíferos na região: chorume proveniente dos vazadouros e aterros, esgotamento sanitário através de fossas construídas inadequadamente, lançamento de efluentes industriais e domésticos sobre terrenos permeáveis, e cemitérios. No caso dos depósitos sedimentares próximos à orla da Baía e área costeira deve-se considerar a contaminação através da intrusão salina nas águas subterrâneas (CONSÓRCIO ECOLOGUS AGRAR, 2005).

Segundo dados do IBGE (2021), o Produto Interno Bruto – PIB dos municípios da Região Hidrográfica da Baía da Guanabara corresponde a aproximadamente 42% do PIB do Estado do Rio de Janeiro e a sua influência se estende para além das suas fronteiras, impactando toda a economia estadual. O seu crescimento e desenvolvimento são essenciais para o progresso socioeconômico sustentável do estado e do país como um todo.

Atualmente, a área circundante da Baía de Guanabara abrange 13 municípios, com uma população total de cerca de 11 milhões de habitantes e aproximadamente 12.000 indústrias operando na região (PEREIRA ET AL., 2007; MARINO, 2011). As consequências negativas dessas atividades industriais se somam aos despejos de resíduos sólidos e esgotos na baía, refletindo o processo de ocupação em diferentes estágios e o pleno desenvolvimento do modelo urbano-industrial ao longo das últimas décadas.

A produção diária de lixo doméstico na região atinge aproximadamente 13.000 toneladas, das quais 4.000 toneladas não são encaminhadas para aterros sanitários, sendo descartadas em terrenos baldios, rios e canais. No antigo aterro de Gramacho, hoje desativado e substituído pelo aterro de Sepetiba, são despejados cerca de 800 mil litros diários de chorume, um líquido ácido e tóxico, nas águas da baía (KAUFMAN, 2009).

Além disso, a baía recebe uma significativa carga poluidora devido à presença de 14 terminais marítimos de carga e descarga de produtos oleosos, 2 portos comerciais (um dos quais é o segundo mais importante do país, com 1700 navios/ano), diversos estaleiros e marinas, 2 refinarias de petróleo, 2 aeroportos, 2 bases navais, mais de 1000 postos de combustíveis e uma extensa rede de transporte de matérias-primas, combustíveis e produtos industrializados, tudo isso atravessando áreas urbanas altamente congestionadas.

A bacia hidrográfica da Guanabara abriga o segundo maior distrito industrial do Brasil, despejando aproximadamente 20 toneladas por segundo de esgoto bruto nas águas

da baía, como observado por Francioni et al. (2007). Essa carga orgânica, por outro lado, contribui anualmente com cerca de  $3 \times 10^9$  mols de fósforo e  $6,2 \times 10^{10}$  mols de nitrogênio, em conjunto com a grande exposição à luz solar e à temperatura elevada da água ao longo do ano, transformando a baía em um dos ecossistemas mais produtivos, com uma produção primária média de 0,17 mols de carbono por metro quadrado, por dia (CARREIRA et al., 2002). A densidade populacional é particularmente alta na parte oeste da bacia — a população do Rio de Janeiro, Nova Iguaçu, Duque de Caxias, São João de Meriti e Nilópolis representa cerca de 80% da população total da bacia — onde a contribuição de efluentes domésticos e industriais é significativa, com uma pequena parcela de esgotos sanitários sendo tratada adequadamente.

Os despejos industriais se constituem em fonte de poluição considerável das águas da baía, representando cerca de 20% da poluição orgânica biodegradável, sendo, ainda, responsável pela quase totalidade da poluição química por substâncias tóxicas e metais pesados, nocivos à saúde humana, que acabam por se acumular nos sedimentos. A quarta fase do Antropoceno, após meados do século XX, teve lugar num cenário de grande crescimento demográfico e industrial. A Baía de Guanabara passou a receber efluentes líquidos urbanos e industriais e grande quantidade de resíduos sólidos urbanos. O aumento acentuado no registro sedimentar de poluentes (óleo, metais pesados e substâncias tóxicas), oriundos da expansão das atividades humanas, caracterizam a quarta fase do Antropoceno. (BAPTISTA, 2020).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Aquisição e tratamento dos dados**

A metodologia da pesquisa consistiu na aquisição de dados disponibilizados pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA), extraídos dos Relatórios de Avaliação Hidrogeológica – RAH e revisão de relatórios de ensaio hídrico para obtenção de Outorga do Uso de Recursos Hídricos Subterrâneos dos municípios de Niterói, Cachoeira de Macacu, Belford Roxo, São João de Meriti, Tanguá, Mesquita, Rio Bonito e Nova Iguaçu. A complementação de dados dos municípios que não foram obtidos do INEA foi realizada através de informações fornecidas pelo Comitê de Bacias, referentes aos poços de água subterrânea dos municípios de Duque de Caxias, Magé, Itaboraí e São Gonçalo. Portanto, para este estudo, serão considerados 228 poços com análises químicas completas. Em seguida, procedeu-se a classificação dos poços localizados na região

hidrográfica em análise, diferenciados por tipos de aquíferos, fissural e poroso.

Essa segmentação possibilitou uma análise mais detalhada da distribuição e do comportamento dos íons e parâmetros físico-químicos, pois cada aquífero possui característica hidroquímica intrínseca.

De acordo com os relatórios hidrogeológicos disponibilizados pelo INEA, antes da coleta de todas as amostras analisadas em campo, foram realizadas medições do nível da água e dos volumes contidos em cada poço para realizar a purga. As amostras de água foram coletadas por meio de bomba submersível (modelo WSP-12V-4-WaTerra) acoplada a uma mangueira de polietileno. Todas as amostras foram filtradas com membrana de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  e conservadas em caixas térmicas com temperatura aproximada de 4 °C. Os parâmetros condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (TDS), temperatura e pH foram realizados *in situ* por sonda multiparâmetro Hanna Instruments®, seguindo as recomendações de Miller e Morris (2014) sobre procedimentos para amostragem de água subterrânea.

Para a determinação dos cátions maiores ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  e  $\text{Na}^{+}$ ) foi utilizado o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), enquanto para os ânions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{F}^{-}$ ,  $\text{NH}_4^{-}$ ), a cromatografia iônica. Na determinação da alcalinidade ( $\text{HCO}_3^{-}$ ) foi realizada a titulometria.

Para a organização e tratamento dos dados, foram dispostos em planilhas no software Microsoft Excel® mais de 2.000 análises químicas para a fração dissolvida das águas, apresentando a concentração dos cátions e ânions maiores ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ), menores ( $\text{NO}_3^{-}$ ), ~~além da leitura~~ dos parâmetros físico-químicos pH, condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (STD) e turbidez, realizadas entre os anos de 2016 e 2022, em 345 poços localizados na Baía de Guanabara.

Em seguida, procedeu-se a triagem dos poços localizados na região hidrográfica em análise, resultando na redução do número total de 345 para 228 poços. Nos dados físico-químicos em que o limite inferior de detecção não foi atingido, considerou-se a metade do seu valor ( $<\text{LD}/2$ ) para as análises estatísticas (REIMANN & FILZMOSER, 2000).

## **4.2 Balanço Iônico**

Para avaliar a precisão e a confiabilidade dos dados obtidos através das análises

químicas, foi realizado o cálculo do balanço iônico para os dados de todos os poços Equação (1).

$$Ep (\%) = |(r\sum \text{cátions} - r\sum \text{ânions}) / (r\sum \text{cátions} + r\sum \text{ânions})| \times 100,$$

(1)

Onde Ep é o erro analítico expresso em porcentagem;  $\sum \text{cátions}$  é a soma da concentração dos cátions na água subterrânea; e  $\sum \text{ânions}$  é a soma da concentração dos ânions na água subterrânea.

A faixa de erro aceitável para o balanço iônico compreende o intervalo entre  $\pm 20\%$ . Da amostra total de poços analisados, 150 poços apresentam um balanço iônico dentro desta margem de erro aceitável, enquanto 78 poços exibem um intervalo superior a  $\pm 20\%$ . Este resultado indica que mais de 65% das amostras estão dentro do limite de equilíbrio estabelecido.

### **4.3 Análise estatística**

Os resultados iniciais da pesquisa foram obtidos a partir de sumários estatísticos para cada tipo de aquífero, com informações sobre os valores medianos, máximos e mínimos dos principais íons e parâmetros físico-químicos da base de dados. A inclusão do sumário estatístico é construtiva, pois oferece uma visão detalhada e abrangente da distribuição e da variabilidade dos dados, o que permite uma melhor compreensão das características típicas e das exceções dentro dos conjuntos de dados, facilitando a identificação de padrões e/ou anomalias.

Para o cálculo dos componentes principais desse estudo, foi utilizado o software Statistica 12, onde foi realizada a correlação entre as diferentes variáveis através da correlação de Spearman.

### **4.4 Sistema de Informação Geográfica (GIS)**

O Sistema de Informação Geográfica (GIS) é uma poderosa ferramenta na avaliação e monitoramento da qualidade das águas, uma vez que auxilia na visualização e compreensão espacial dos recursos hídricos. Através dessa ferramenta é possível transformar grandes conjuntos dados em projeções espaciais e observar tendências e associações de contaminantes (PANNEERSELVAM et al., 2020). Através da análise dos mapas é possível alcançar um melhor entendimento da distribuição espacial dos principais constituintes químicos das águas naturais, de forma a contribuir para um

planejamento adequado do uso da água e aproveitamento racional dos recursos hídricos com o mínimo de danos ao meio ambiente. Para isso, os mapas utilizados nesse trabalho foram elaborados através dos softwares ArcGis 10.5 e Qgis 3.22.4.

#### **4.5 Diretrizes de qualidade da água**

As diretrizes de qualidade da água estabelecidas por organizações internacionais e nacionais desempenham um papel fundamental na proteção da saúde pública e na gestão ambiental. A Organização Mundial da Saúde (OMS), por exemplo, publica regularmente o manual "Guidelines for Drinking Water Quality", disponível publicamente em seu site, que é atualizado conforme novas evidências surgem sobre as melhores práticas de uso da água. Essas diretrizes visam fornecer informações abrangentes sobre a gestão de riscos preventivos, segurança e procedimentos mínimos para garantir a qualidade da água potável (OMS, 2022).

Além das diretrizes internacionais, a legislação brasileira também desempenha um papel crucial no controle ambiental da qualidade da água. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão responsável por assessorar o governo em políticas de exploração e preservação do meio ambiente, estabelece normas técnicas e critérios para a proteção ambiental e uso sustentável dos recursos naturais. A Resolução nº 396 de 03 de abril de 2008 do CONAMA, por exemplo, define limites individuais para diversas substâncias, enfatizando a proteção das águas destinadas ao abastecimento doméstico (FEITOSA et al., 2008).

#### **4.6 Diagrama da Razão de adsorção de sódio (SAR)**

A avaliação da qualidade das águas da RHBG para fins de irrigação foi determinada através do diagrama de Razão de adsorção de sódio - SAR, também conhecido como diagrama USSSL, criado por Richards (1954). Esse diagrama classifica as águas usadas para irrigação a partir das concentrações dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  expressos em meq/L e da condutividade elétrica expressa em micromhos por centímetro.

O diagrama SAR é usado para determinar a qualidade da água para fins de irrigação, pois prevê o grau em que a água tende a entrar em reações de troca catiônica com o solo. Valores elevados de SAR implicam no risco de troca catiônica entre  $\text{Na}^+$  com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  adsorvidos, o que acaba por aumentar as concentrações de sódio no solo reduzindo sua permeabilidade e danificando suas estruturas (HEM, 1989).

O índice químico de qualidade da água (SAR) - Razão de Adsorção de Sódio, foi

calculado considerando as concentrações dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , com valores expressos em meq/L (Equação 4), das águas subterrâneas da RHV e construído com o auxílio do software AquaChem 9.

**Equação 4 - Razão de adsorção de sódio.**

$$\text{SAR} = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{1}{2} [(\text{Ca}^{2+}) + (\text{Mg}^{2+})]}}$$

**Fonte: HEM, 1989.**

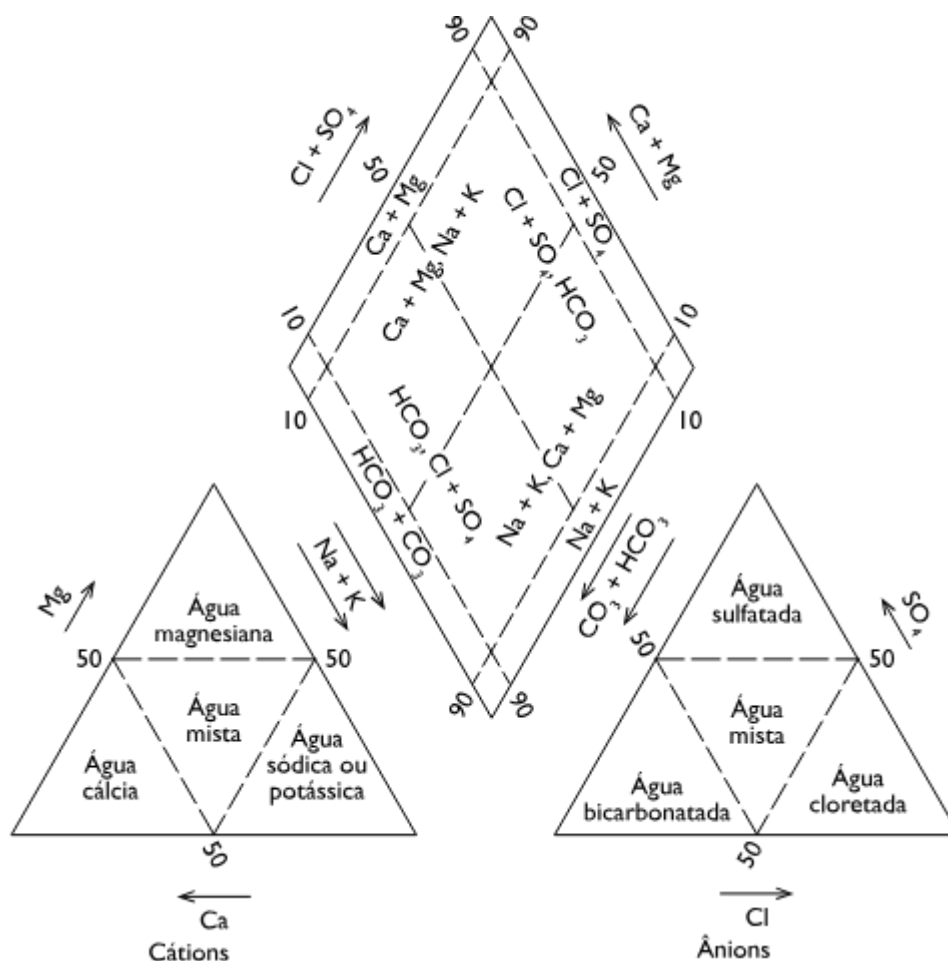
## **4.7 Diagramas Hidrogeoquímicos**

### **4.7.1 Diagrama de Piper**

As fácies hidroquímicas das águas subterrâneas da Região Hidrográfica da Baía da Guanabara foram determinadas através do Diagrama de Piper, também conhecido como Diagrama Trilinear, com o auxílio do software Qualigraf. Este diagrama é comumente empregado para representar graficamente a composição química das águas subterrâneas, permitindo a compilação de um extenso conjunto de análises químicas em um único gráfico, facilitando a visualização da classificação das águas (FREEZE & CHERRY, 2017).

O Diagrama de Piper (Piper, 1944) é uma ferramenta que utiliza os principais constituintes catiônicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) e aniônicos ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ ) como variáveis. Os cátions principais ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) são agrupados em um diagrama trilinear, assim como os ânions principais ( $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ) são agrupados em outro. Esses agrupamentos permitem uma representação visual da classificação essencial da água natural em um diagrama que combina três campos para plotagem, sendo dois campos triangulares menores com escalas em porcentagem (BARISON, 2003).

O campo central é usado para mostrar o caráter químico total das águas naturais e consiste na intersecção das projeções dos cátions e ânions plotados nos diagramas menores. A posição obtida classifica o tipo químico da água em quatro categorias: água bicarbonatada cálcica, água bicarbonatada sódica, água cloretada sódica e água sulfatada cálcica. O tipo químico predominante de cátions e ânions é determinado a partir dos dois campos triangulares menores (Figura 11).



**Figura 11: Diagrama de classificação para as fácies catiônicas e aniônicas em termos de porcentagens de íons maiores. Os tipos hidroquímicos são designados de acordo com o domínio em que ocorrem nos setores do diagrama. Fonte: Cherry, 1999.**

#### 4.7.2 Diagrama de Gaillardet

A possível origem dos componentes químicos das águas naturais subterrâneas foi realizada através do diagrama de Gaillardet, que propõe uma análise das relações entre os íons principais que visa compreender os processos geoquímicos responsáveis pela química da água. Este diagrama apresenta três campos distintos que representam a influência geológica na química da água e incluem o intemperismo de evaporitos, silicatos e carbonatos (GAILLARDET et al. 1999). Para o cálculo e construção deste diagrama foi utilizado o software Microsoft Excel 2016, onde o eixo X é calculado a partir da diferença de Ca/Na, expressa em mol/l, e o eixo Y é calculado a partir da diferença das concentrações de HCO<sub>3</sub>/Na também expressa em mol/l.

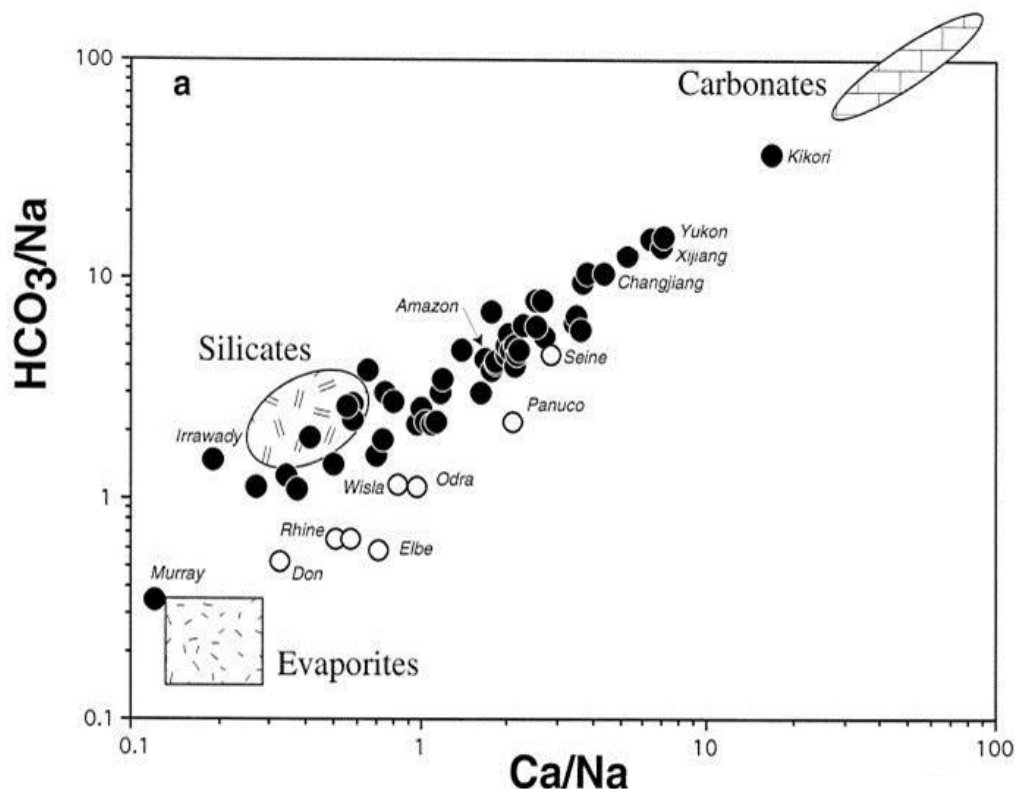


Figura 12: Diagrama de Gaillardet. Fonte: GAILLARDET et al, 1999.

#### 4.7.3 Índice de Química Inorgânica – IQI

As contribuições geológicas e antropogênicas para a qualidade da água foram avaliadas através da utilização do Índice Químico Inorgânico (IQI). Proposto por Pacheco e Van der Weijden (1996) como "Índice de Poluição", o IQI determina a porcentagem da química inorgânica geral da água derivada de todas as fontes, excluindo o intemperismo químico das rochas. Cabe ressaltar que este índice considera os principais ânions relacionados às diversas fontes antrópicas, sendo os compostos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  provenientes da agricultura e esgotos, e  $\text{HCO}_3^-$ , considerado produto do intemperismo regional das rochas. A equação, com as concentrações corrigidas de carga, é dada pela Equação (3).

$$\text{IQI (\%)} = ([\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]) / ([\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HCO}_3^-]), \quad (3)$$

Onde IQI é o Índice de Química Inorgânica, expresso em porcentagem, resultado da soma dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  sobre soma destes íons com o acréscimo de



$\text{HCO}_3^-$ . No presente estudo, não foi considerado o íon  $\text{PO}_4^{3-}$  para os resultados da equação, devido à ausência de mais de 90% dos dados disponibilizados.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Caracterização hidrogeoquímica e indicadores de influência antrópica nas águas subterrâneas no entorno da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil.**

O artigo se concentra na análise hidroquímica dos aquíferos circundantes à Região Hidrográfica da Baía da Guanabara, situada no Estado do Rio de Janeiro, com o objetivo de investigar a interação das águas subterrâneas com os materiais geológicos durante a sua percolação nas rochas, de modo a estabelecer uma relação espacial entre as zonas urbanas, industriais e hidroquímica local. Neste estudo, foram analisados 228 poços, que resultou na identificação de 138 fissurais e 90 porosos, com uma predominância de águas sódicas. Tal característica é atribuída à influência da cunha salina, devido à proximidade com o oceano, e às atividades antrópicas, como descargas de efluentes industriais e urbanos. Os resultados evidenciam que a maioria dos poços localiza-se em áreas de rochas silicáticas. A alta variabilidade do Índice Químico Inorgânico indica áreas de poluição potencial, evidenciando a necessidade de políticas integradas de gestão dos recursos hídricos que harmonizem conservação ambiental e desenvolvimento econômico, protegendo as águas subterrâneas da região.

# **Hydrogeochemical Characterization and Indicators of Anthropogenic Influence in Groundwater Around Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil**

**Nicole Delaunay<sup>1,2</sup>, Eduardo Duarte Marques<sup>3</sup>, Alexis Rosa Nummer<sup>1</sup>, Vinicius Tavares Kutter<sup>2</sup>, Emmanoel Vieira Silva-Filho<sup>4</sup>, Ingrid Carvalho Lage<sup>4</sup>**

1- Rio de Janeiro Rural Federal University (UFRRJ), Seropédica, Brazil

2- Pará Federal University (UFPA), Post-Graduate Program in Geology and Geochemistry, Geosciences Institute, Belém, Brazil

3- Geological Survey of Brazil (SGB/CPRM), Belo Horizonte Regional Office, Brazil

4- Fluminense Federal University (UFF), Post-Graduate Program in Geosciences (Environmental Geochemistry), Chemistry Institute, Niterói, Brazil

## **Abstract**

The global demand for water sources for human consumption has been increasing over the last century. The degradation of water bodies and aquifers has made the planning and management of these natural resources crucial. In this context, this study focuses on the hydrogeochemical characterization of aquifers surrounding the of Guanabara Bay Hydrographic Region (GBHR), located in Rio de Janeiro, which stands out as an area with a high population density associated with elevated levels of environmental degradation. A total of 228 wells were analyzed, separated by aquifer types, resulting in 138 fissured and 90 porous aquifers, predominantly sodium-rich groundwaters. This predominance this hydrochemical facies can be attributed to the influence of the saline influence, given the proximity to the ocean, and anthropogenic activities, such as the discharge of industrial and urban effluents, which alter the chemical composition of groundwater. From the mixing diagram, it was found that most of the sampled wells are in the field of silicate rocks for both types of aquifers. In porous aquifers, a significant number of wells under greater influence of effluents/evaporites were observed in the eastern portion of GBHR, whereas in fissured aquifers, effluents/evaporites are predominantly concentrated in the western portion of the study area. The high variability of the Inorganic Chemical Index may indicate zones of point or diffuse pollution, influenced by effluent discharges, surface runoff, and contaminant infiltration. This variation reveals a distinctive pattern related to land use and aquifer type in the studied region when observed spatially. The use of a multivariate statistical technique (factor analysis) corroborates the influence of natural processes, like weathering and seawater intrusion in wells close to the coast and the anthropogenic processes, such as domestic/agricultural/industrial effluents influence in wells

far from the coast. This study highlights the importance of understanding the hydrogeochemistry of aquifers in urban and industrial areas, not only for the preservation of the local ecosystem but also for public health and sustainable development. The results point to the need for integrated water resource management policies that consider both environmental conservation and economic development, thus ensuring a balance between the use and protection of groundwater around Guanabara Bay.

**Keywords:** Porous aquifer. Fissured aquifer. Guanabara Bay. Hydrogeochemistry.

## **1. Introduction**

In the current global scenario of climate change marked by the growing scarcity of water resources, Brazil faces critical challenges related to the management and preservation of its water reserves, with 110.000 Km of rivers with organic and inorganic pollution and little is known about aquifers pollution (SNIS, 2024; Hirata & Suhogusoff, 2019). Reports from the United Nations (UN, 2017) highlight that the deterioration of water quality in the country is exacerbated by multiple factors such as improper sewage disposal, agricultural runoff, and the release of industrial wastewater. This problem is especially concerning in developing countries, where water quality directly affects public health and ecosystems.

Freshwater, which represents only about 2.5% of the total water available on Earth, is essential for human consumption and agricultural activities. Aquifers, which store and filter groundwater, are crucial, representing about 97% of the available freshwater on the planet and being essential for more than 50% of the world population (Ribeiro, 2020; Santos, 2013; Ramos & Paixão, 2009). In Brazil, more than 50% of potable water supply depends on groundwater sources, which is worrying given the increasing pressure on surface water resources (UN, 2017). Hirata & Suhogusoff (2019), appoint groundwater exploration of more than 557 m<sup>3</sup>/s, generating an economy of US\$ 14 billion/year in Brazil.

Awareness concerning sustainable groundwater consumption under the context of land

use and climate change is gaining traction, raising the bar for an adequate understanding of the complexities of natural and anthropogenic processes and how they affect groundwater quality. The heterogeneous characteristics of aquifers have hampered comprehensive source, transport, and contaminant identification. As questions remain about the behavior and prediction of well-known groundwater contaminants, new concerns around emerging contaminants are on the rise (Mukherjee et al., 2020). This issue stands out in Brazil, where the lack of sanitation has led to widespread contamination of both rivers and aquifers (Branco et al., 2021; Hirata & Suhogusoff, 2019).

In this context, it stands out that the Rio de Janeiro state at southeast Brazil, with over 16 million inhabitants, is the third most populous state in the country. Around 89.1% of its population has access to drinking water and 65% to sewage collection, while 54.8% of the sewage generated is treated (SNIS, 2024). The Guanabara Bay Hydrographic Region (GBHR), one of the most eutrophic tropical ecosystems in the world (Borges et al, 2009; Aguiar et al 2011), presents an alarming scenario for water resource management. This region is home to 8.385.149 inhabitants, corresponding to 52.23% of the Rio de Janeiro state population (IBGE, 2024). Despite the importance of groundwater for river base flow and public and industrial supply, there is a significant knowledge gap, especially in GBHR, where most of the licensed wells in the State of Rio de Janeiro are located (Coppetec, 2014).

Studies appoint groundwater contamination by domestic wastewater (Silva-Filho et al 2009; Publio et al 2023), garbage dumps (de Jesus et al 2022), gasoline stations (do Rego & Netto 2007) with consequent salinization of aquifers, chemical (ammonia nitrogen, PAHs and BTEX) and bacterial contamination (Freitas & Almeida, 1998). However, these works are limited to shallow porous aquifers, and the impact on the fractured aquifer is unknown.

Therefore, studies concerning the hydrochemical behavior of groundwater in the Guanabara Bay Hydrographic region are essential to understanding water quality, identifying sources of contamination, and monitoring the environmental health of the region.

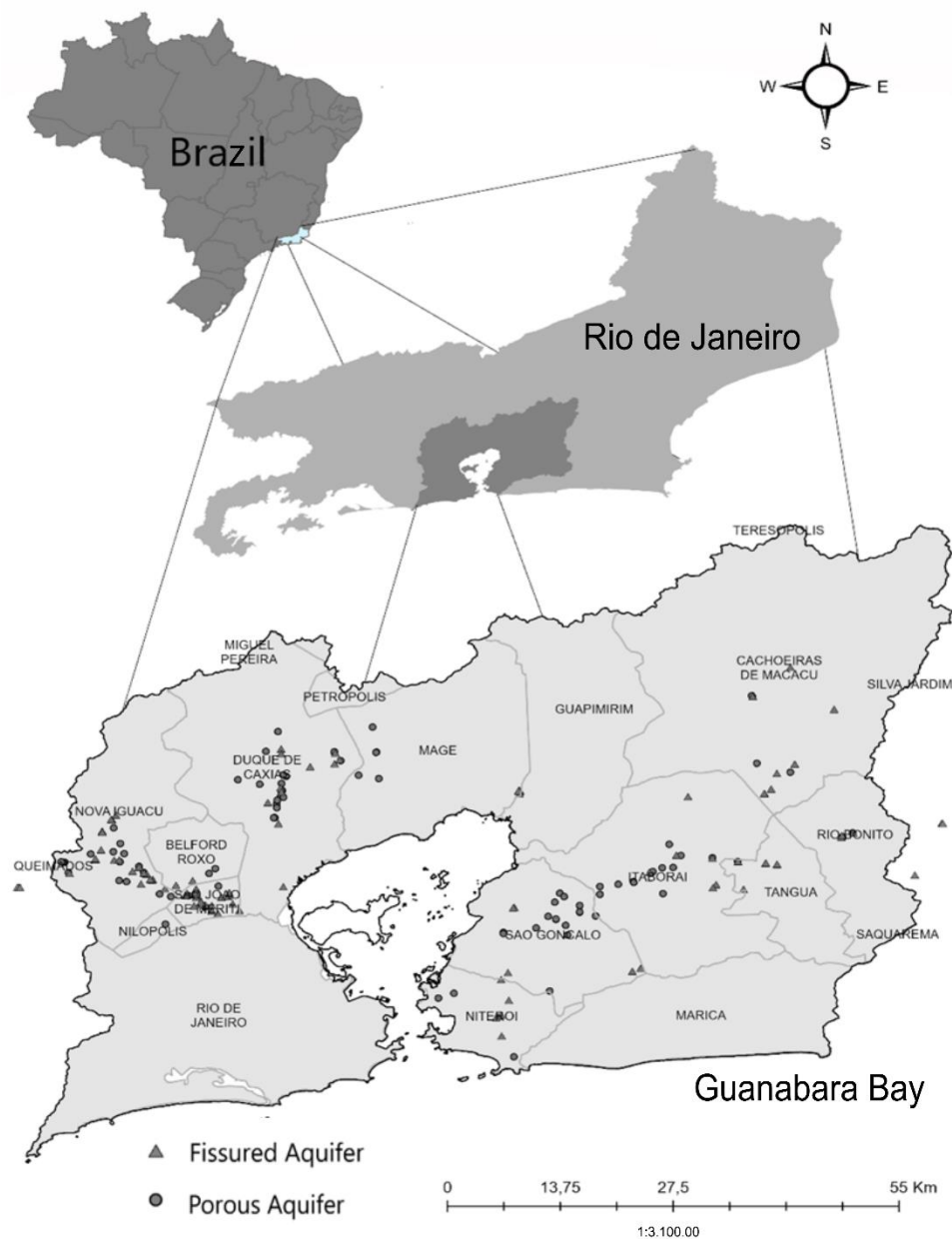
Considering the strategic importance of Guanabara Bay as a key ecosystem and the growing pressure on its water resources, this study aims to investigate the quality of groundwater in the GBHB, which is heavily impacted by human activities. Focusing on the analysis of the major constituents of the groundwater in that region, this study applies classic methods of hydrochemistry along with advanced statistical techniques (multivariate statistics) concerning

the two main dominant aquifer systems in the GBHB, namely, fissured and porous aquifers. These tools allow us to identify possible sources of contamination, giving support for monitoring the region's environmental health and providing crucial information for integrated water resource management and the development of conservation and environmental recovery strategies.

## **1.2 Study Area**

The Guanabara Bay Hydrographic Region (GBHR), or Hydrographic Region V (HR-V), is a hydrographic and environmental region that covers approximately 4,800 km<sup>2</sup> and an area of 380 km<sup>2</sup> (Amador, 2007). This basin is characterized by its hydrological and geomorphological complexity, comprising 55 rivers with an average flow of 35,148 m<sup>3</sup>/s (Agrar, 2005), 39 smaller hydrographic regions, and 12 main basins whose watercourses directly contribute to Guanabara Bay (Hydrographic Resources Master Plan, 2005; Amador, 2007).

Located in the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil (Figure 1), the area is predominantly urban, housing an estimated population of 8 million inhabitants (IBGE, 2024) distributed across 17 municipalities. This high population density accounts for about 80% of the population of the State of Rio de Janeiro (AGEVAP, 2021) and exerts significant pressure on the region's water resources. The GBHR partially encompasses the municipalities of Petrópolis, Maricá, Cachoeiras de Macacu, Nova Iguaçu, Rio Bonito, and Rio de Janeiro, and fully covers the municipalities of Tanguá, Belford Roxo, Duque de Caxias, Magé, Guapimirim, Itaboraí, São Gonçalo, Mesquita, São João de Meriti, Niterói, Nilópolis, and Rio Bonito.



**Figure 1: Sampling wells in Guanabara Bay Hydrographic Region, situated in Rio de Janeiro, Brazil.**

According to the Hydrographic Resources Master Plan of GBHR (2021), this region includes the Guanabara Graben, which in the northern part covers the depressed area of the relief between the Serra do Mar and the coastal massifs in its southern portion. The extent of the graben includes the area between Sepetiba Bay on the western flank to the vicinity of the Barra de São João district in the municipality of Casimiro de Abreu. In the mountainous region, the altimetric peaks reach altitudes of over 2,000 meters, and in the coastal massifs, below 1,000 meters.

The hydrological dynamics of the GBHR are marked by factors such as the tropical climate and Atlantic Forest vegetation, in addition to anthropogenic activities such as urbanization and industrialization (Roberto, 2009). These elements interact directly, influencing the quality and distribution of water resources in the region.

Guanabara Bay is an important industrial and commercial hub, hosting various companies in the naval, petrochemical, steel, and logistics sectors, as well as commerce, tourism, and port activities, significantly contributing to job creation and income generation in the region. Given this aspect, the GBHR plays a crucial role in the economy of the State of Rio de Janeiro due to its strategic location, natural resources, and diversified economic activities (AGEVAP, 2021).

Local geomorphology is an important factor in understanding the dynamics of groundwater in the region. The Water Resources Master Plan (2021) describes three major geomorphological sets in the area: steep and rugged escarpments, such as the Tijuca, Pedra Branca, Mendanha, and Serra do Mar massifs; coastal hills and massifs with gently undulating reliefs; and sedimentary deposits represented by fluvial-marine plains, characterized by sediments transported by watercourses and marine processes, which form flat and fertile lands crucial for the region's hydrological system.

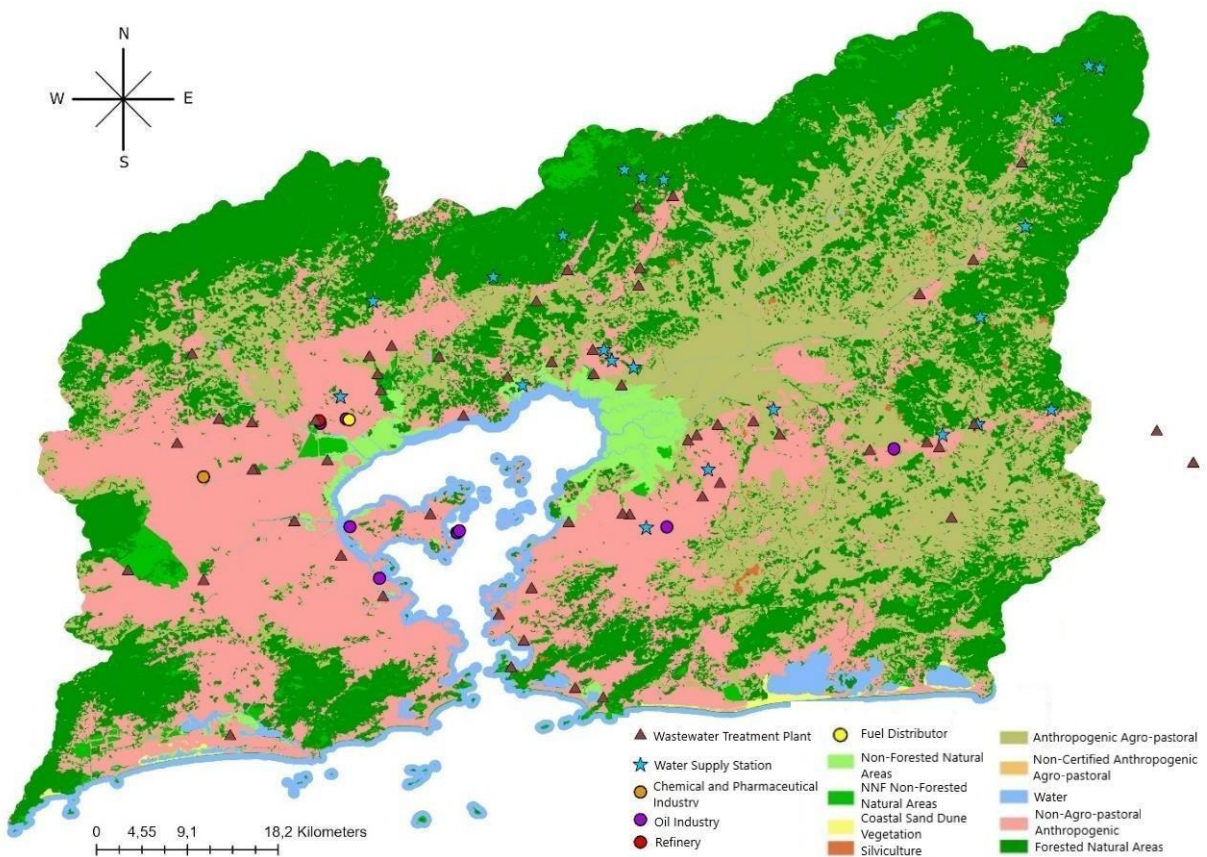
Understanding this complex interaction between hydrology, geomorphology, and human activities in Guanabara Bay is fundamental for developing sustainable water use strategies, mitigating environmental impacts, and preserving local ecosystems. Most of the GBHR has good hydrogeological potential, associated with the low slope of much of its territory and being mostly composed of fractured crystalline rocks covered by unconsolidated river sediments that drain into Guanabara Bay (Agrar, 2005; Custodio, 2002; Freeze & Cherry, 1979).

The rivers that make up the basin are predominantly torrential, originating in the Atlantic Forest region and descending the slopes of the Serra do Mar and coastal mountains. They are characterized by short watercourses with strong erosive power and high energy, which, upon reaching the plains, reduce flow velocity, forming extensive swampy areas rich in organic matter and biodiversity (AGEVAP, 2021). These environments are vital for ecological balance, providing suitable habitats for various aquatic and terrestrial species.

As stated by the analysis of data from the Rural Environmental Registry (CAR) of 2018, land use and cover in Guanabara Bay Hydrographic region are predominantly represented by natural



forested areas (Atlantic Forest) concentrated on steep slopes, followed by non-agropastoral anthropogenic areas and agropastoral anthropogenic areas (Figure 2). In smaller proportions, natural non-forested areas, mangroves, silviculture areas, restinga, and non-consolidated agropastoral anthropogenic areas are found. The natural forested areas correspond to Atlantic Forest biomes at different successional stages, with most of these areas reflecting the presence of Conservation Units and water collection points for supply in the eastern part of the area (AGEVAP, 2021).



**Figure 2: Land use and cover map with added potentially polluting activities and water supply stations. Highlighted in green is the predominance of natural forested areas (Guanabara Bay Basin Committee, 2018).**

The non-agropastoral anthropogenic areas of Guanabara Bay Hydrographic region are characterized by urban areas with different levels of occupancy density, mining areas, industries, and exposed soil. The western region has the largest extent of non-agropastoral anthropogenic area, while the agropastoral anthropogenic areas correspond to various types of crops, pasture areas, among others (AGEVAP, 2021).

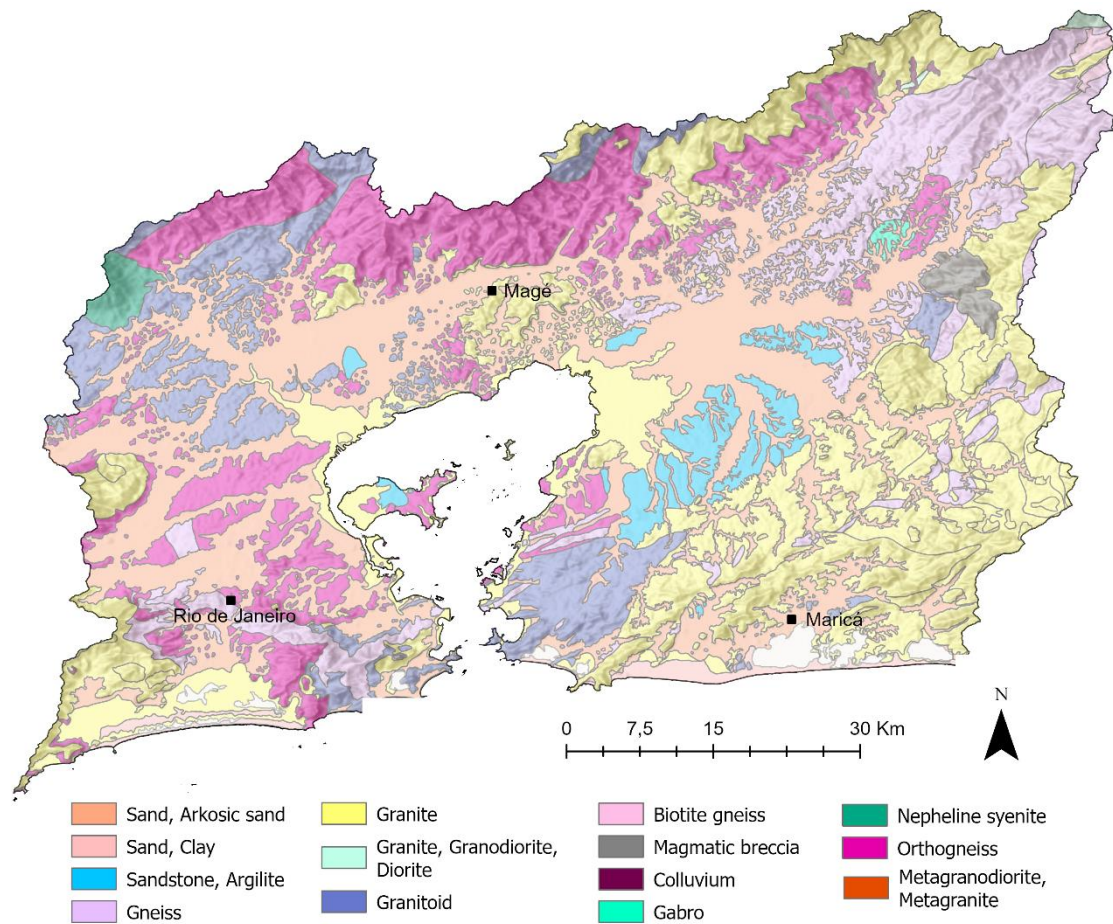
The bay receives a significant load of domestic and industrial effluents from nearby activities,

contributing to the pollutant load, including heavy metals, chemicals, and organic waste (Soares-Gomes et al 2016).

The geology of Guanabara Bay Hydrographic region is marked by a rich and varied geological history, with formations dating from the Precambrian to the Quaternary periods. According to data from the Geological Survey of Brazil (SBG/CPRM), the region is composed of igneous and metamorphic rocks, including granites and gneisses that are part of the Crystalline Complex, which are the main components of the Serra do Mar and Tijuca massifs, forming the mountainous relief surrounding the bay.

During the Mesozoic period, rifting events associated with the separation of South America and Africa resulted in the formation of sedimentary basins, such as the São João de Meriti Basin, which contains more recent sediment deposits, including sandstones and shales. These deposits are crucial for understanding the sedimentation processes that have occurred and continue to occur in the bay, directly influencing the hydrological dynamics and distribution of aquatic habitats.

The geological map of Guanabara Bay (Figure 3) is an essential tool for understanding the geological complexity of this important hydrographic region in the state of Rio de Janeiro, Brazil. This map not only highlights the diversity of rock formations that make up the area but also serves as a critical basis for environmental studies, urban planning, and water resource management.



**Figure 3: Geological Map of the Study Area (modified from Heilbron et al., 2016).**

Human activities in Guanabara Bay, including agriculture, industrialization, urbanization, and tourism, have significantly impacted the region's water resources. Intensive agriculture in mountainous areas, particularly the cultivation of vegetables and fruits, uses large amounts of fertilizers and pesticides, which can result in the contamination of aquifers with nitrates and phosphates. According to Molisani et al. (2013), these excess nutrients affect water quality, increasing treatment costs.

Industrial areas around the bay contribute significantly to water contamination. Untreated or partially treated industrial effluents introduce heavy metals like lead and mercury into the water bodies, posing serious risks to public health and aquatic ecosystems (Kjerfve et al., 1997). Uncontrolled urbanization, as highlighted by Fistarol et al. (2015), exacerbates this situation by increasing surface runoff that carries urban pollutants directly into the bay. The lack of basic sanitation also results in high levels of fecal coliforms in the waters, intensifying public health challenges.

Additionally, port activities and frequent oil spills add hydrocarbons to the aquatic environment, causing long-term damage to ecosystems (Carreira et al., 2004). Tourism, especially in sensitive areas, exacerbates these impacts by increasing pressure on natural resources and compromising the region's sustainability. Tourism plays a vital role in Rio de Janeiro's economy, generating billions of reais annually. However, the increase in tourist flow imposes significant challenges on the city's infrastructure, already strained by population growth and unplanned urbanization. The pollution of water bodies, including Guanabara Bay, is exacerbated by the increase in solid waste and untreated effluents generated by tourists.

Tourism pressure in sensitive areas, such as beaches and natural parks, leads to environmental degradation, increasing soil erosion, habitat destruction, and water contamination (Carreira et al., 2004).

## **2. Methodology**

The present research evaluated the data provided by the Rio de Janeiro State Environmental Institute (INEA), extracted from Hydrogeological Evaluation Reports (RAH) and reviewing water testing reports for obtaining Groundwater Use Grants for the municipalities of Niterói, Cachoeira de Macacu, Belford Roxo, São João de Meriti, Tanguá, Mesquita, Rio Bonito, and Nova Iguaçu. Additional data for municipalities not covered by INEA were obtained from the Basin Committee, referencing groundwater wells in the municipalities of Duque de Caxias, Magé, Itaboraí, and São Gonçalo. Therefore, this study considers 345 wells with complete chemical analyses, conducted between 2016 and 2022. Subsequently, wells located in the hydrographic region under analysis were classified by aquifer types, fissural and porous. The depiction of the two aquifer systems allows an interpretation improvement of hydrogeochemistry processes, given the important compositional differences between them.

According to the hydrogeological reports provided by INEA, before the collection of all samples in the field, measurements of the water level and volumes contained in each well were taken to perform the purge. Water samples were collected using a submersible pump (model WSP-12V-4-WaTerra) connected to a polyethylene hose. All samples were filtered with a 0.45 µm cellulose acetate membrane and preserved in thermal boxes at approximately 4°C. The parameters electrical conductivity (EC), total dissolved solids (TDS), temperature, and pH were measured in situ using a multiparameter probe (Hanna Instruments®), following the recommendations of Miller and Morris (2014) on groundwater sampling procedures.

For the determination of major cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) was used, while for anions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$ ), ion chromatography was used. Alkalinity ( $\text{HCO}_3^-$ ) was determined by titration.

For the physicochemical data where the lower detection limit was not reached, half of its value ( $<\text{LD}/2$ ) was considered for statistical analyses, as per Reimann & Filzmoser (2000). As part of the data quality criteria, samples that did not meet the acceptable ionic balance error of 10% were excluded. This resulted in the discarding of 117 samples from the total number of wells analyzed, reducing the number from 345 to 228, with 137 samples from fissured aquifers and 90 from porous aquifers.

The initial results of the research were obtained from statistical summary for each type of aquifer, providing information on the median, maximum, and minimum values of the main ions and physicochemical parameters. The inclusion of the statistical summary is constructive as it offers a detailed and comprehensive view of data distribution and variability, allowing for a better understanding of typical characteristics and exceptions within the datasets, facilitating the identification of patterns and/or anomalies.

To evaluate the precision and reliability of the data obtained through chemical analyses, ion balance calculations were performed for all well data using Equation (1):

$$\text{Ep (\%)} = \left| \frac{r\sum \text{cations} - r\sum \text{anions}}{r\sum \text{cations} + r\sum \text{anions}} \right| \times 100, \quad (1)$$

Where Ep is expressed as a percentage;  $\sum \text{cations}$  is the sum of the concentration of cations in groundwater; and  $\sum \text{anions}$  is the sum of the concentration of anions in groundwater.

The hydrochemical facies of groundwater in GBHR were determined using the Piper-Hill Diagram, also known as the Trilinear Diagram, with the aid of Qualigraf, a free software (<https://qualigraf.funceme.br>) for each type of aquifer. This diagram is commonly used to graphically represent the chemical composition of groundwater, allowing the compilation of a large set of chemical analyses into a single chart, facilitating the visualization of water classification (Freeze & Cherry, 2017).

The evaluation of water quality in GBHR for irrigation purposes was determined using the

Sodium Adsorption Ratio (SAR) diagram, which classifies waters used for irrigation based on the concentrations of the ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  expressed in meq/L and electrical conductivity expressed in micromhos per centimeter.

Geological and anthropogenic contributions to water quality were assessed using the Inorganic Chemical Index (ICI ICI). Proposed by Pacheco and Van der Weijden (1996) as a "Pollution Index," ICI determines the percentage of the general inorganic chemistry of water derived from all sources except chemical weathering of rocks. It considers the main anions related to various anthropogenic sources, including  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  from agriculture and sewage, and  $\text{HCO}_3^-$  as a product of regional rock weathering. The equation with corrected charge concentrations is given by Equation (2):

$$\text{ICIICI} (\%) = ([\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]) / ([\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HCO}_3^-]), \quad (2)$$

where ICIICI is the Inorganic Chemical Index expressed as a percentage, resulting from the sum of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{NO}_3^-$  ions over the sum of these ions with the addition of  $\text{HCO}_3^-$ . Unfortunately, for this study,  $\text{PO}_4^{3-}$  was not considered in the equation results due to the absence of more than 90% of the available data (censored data or not analyzed).

The possible origin of the chemical components of natural groundwater was determined using the Gaillardet Diagram (mixing diagram), which proposes an analysis of the relationships between the main ions to understand the geochemical processes responsible for the water's chemistry. This diagram presents three distinct fields representing geological influence on water chemistry, including weathering of evaporites, silicates, and carbonates (Gaillardet et al., 1999). For calculating and constructing this diagram, Microsoft Excel 2016 was used, where the X-axis is calculated from the difference of  $\text{Ca}/\text{Na}$  and the Y-axis from the difference of  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}$ , both expressed in mol/L.

Spearman rank sum test (non-parametric bivariate statistical analysis) was used to analyze the relationships among ions and physicochemical parameters in porous and fissured aquifers. This analysis is essential for identifying and quantifying non-linear associations between the studied variables, offering a clear view of how different substances interact within the subterranean environment (Reimann et al., 2008). For this study, a confidence level of 95% ( $\alpha = 0.05$ ) was used. The variables used, namely,  $\text{H}^+$  (extracted from pH values),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,



Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe and Al, were log-transformed to mitigate the outliers' effect, approximating the distribution of the variables to a normal distribution (Reimann et al., 2008).

Finally, the multivariate statistical analysis used in this study was the factor analysis (FA), which is commonly used to understand the multielement geochemical signatures for the main geological matrices, e.g., stream sediments, soil, rock and water (surface water and groundwater) (Reimann et al., 2002, 2008; Carranza, 2011; Yuan et al., 2013; Saadati et al., 2020; Machado et al. 2024). For the execution of this analysis, all the data were considered, joining the fissured and porous aquifers data together. This proposal can point out some hydrogeochemical processes in common for both aquifer systems. The compositional data conception (Aitchison, 1986; Pawlowsky-Glahn and Egozcue, 2016) was tried in the present data, using the centered log-ratio (CLR) transformation, however, the results and interpretation with log-transformed data showed better performance. Thus, the variables used with log-transformation procedure for this analysis were H<sup>+</sup> (extracted from pH values), Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe and Al. Moreover, the factor extraction method used was the principal components and the Varimax (orthogonal) was the rotation of the main vector; and the Kaiser criteria, which consider eigenvalues > 1, pointed out the number of factors to be analyzed. The loading values considered significant were ≥ 0.45 for positive loadings and ≤ - 0.45 for negative loadings, based on the number of observations (number of samples considered - Davis, 2001; Reimann et al., 2002).

### **3. Results and Discussion:**

#### **3.1 General Characteristics of Groundwater Hydrochemistry in GBHR**

Table 1 presents the main statistical indicators for ions and physicochemical parameters determined for porous and fissured aquifers; Figure 4, displays box-plot graphs comparing these statistical parameters between the two types of aquifers; while Figures 5, 6 and 7 show geographical distributions of the physicochemical parameters and the analyzed major ions in GBHR groundwater for fissure and porous aquifers.

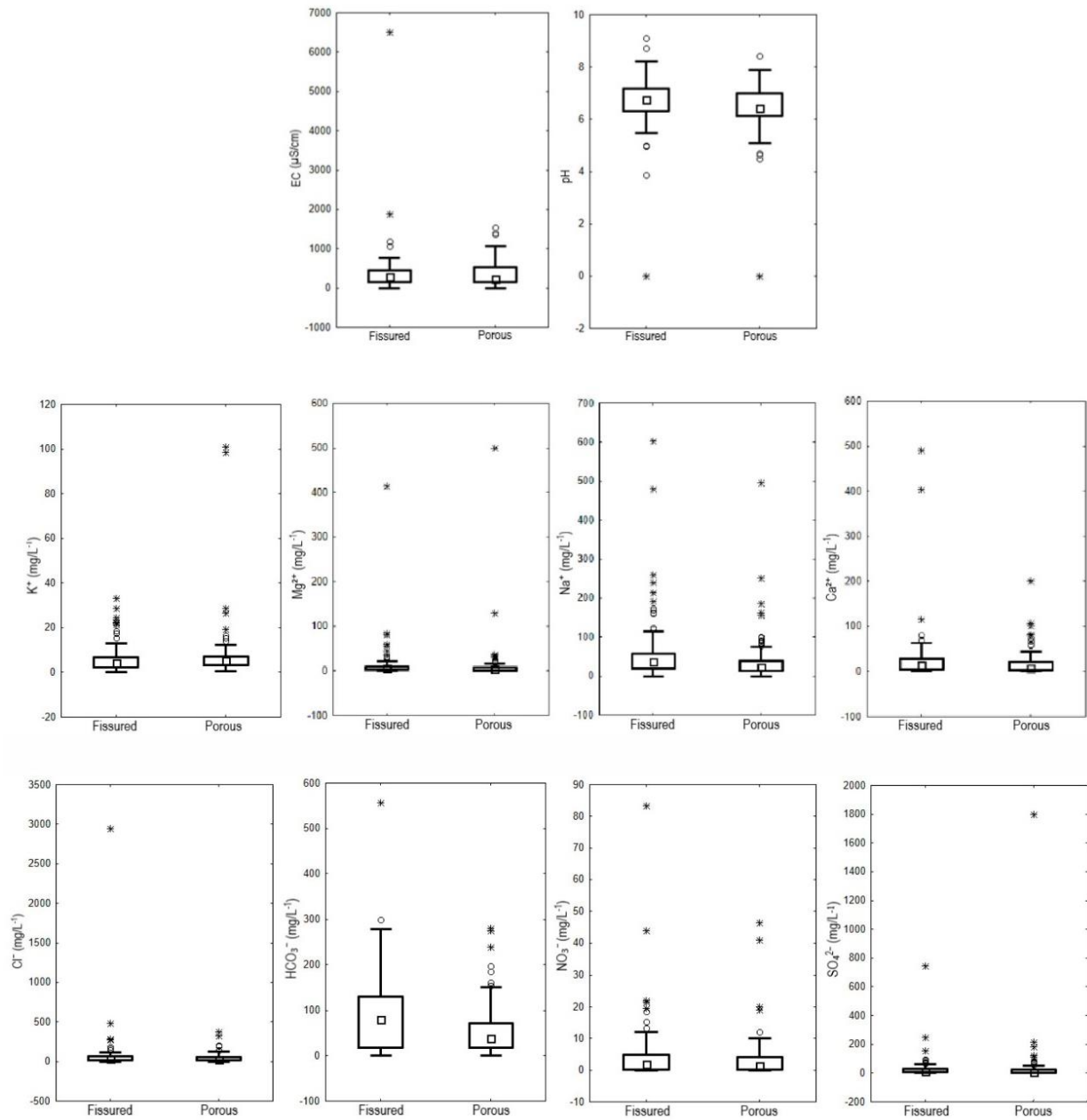
For both porous and fissured aquifers, the maximum values for ions such as SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and for the parameter total dissolved solids (TDS), are above the limits set by CONAMA Resolution (RC) N°. 396 (2008), which specifically addresses groundwater quality.

**Table 1: Statistical summary of ions and physicochemical parameters analyzed in porous and**

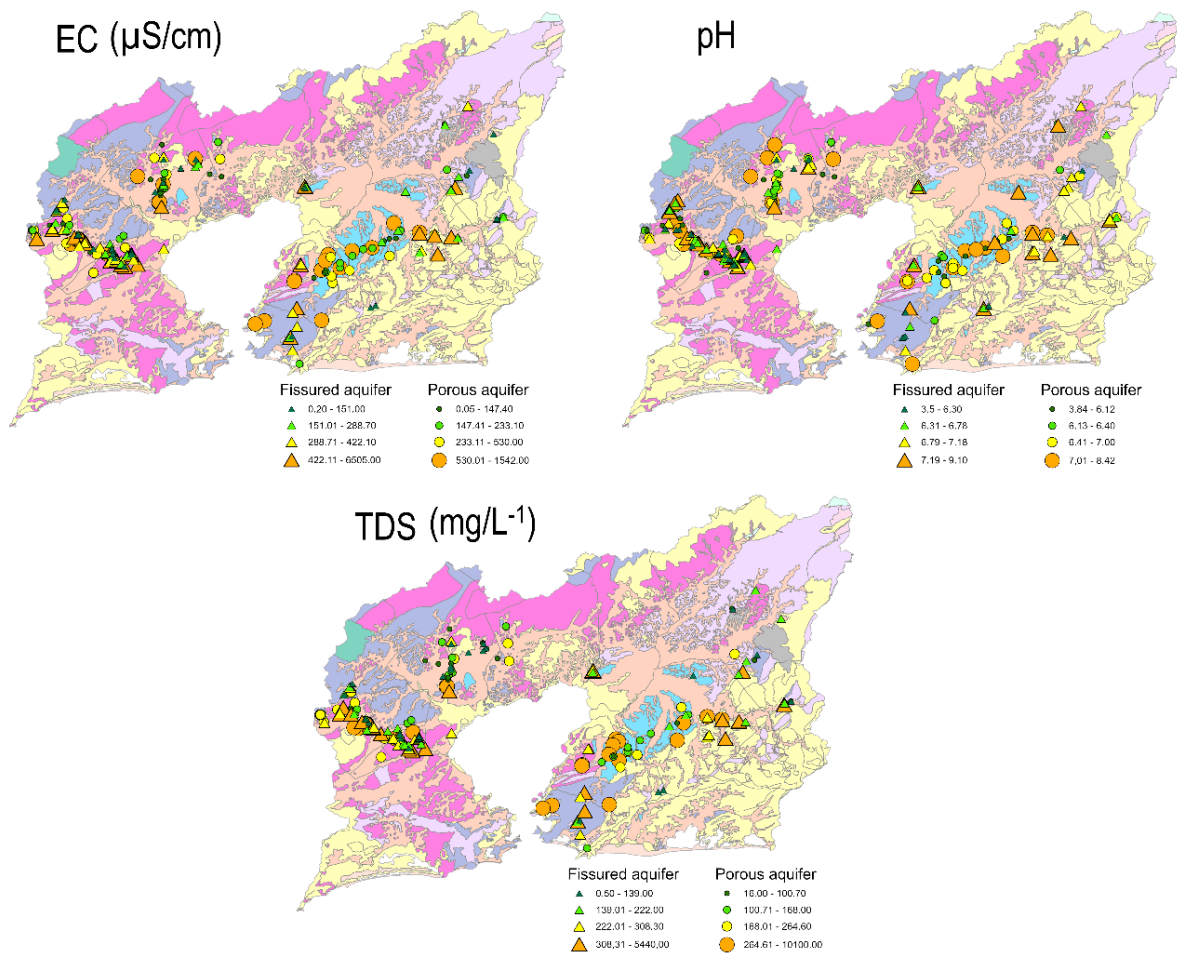
fissured aquifers. RC represents the values from CONAMA Resolution 396/2008 (drink water).

	Porous aquifer	Fissured aquifer	CONAMA 396/2008
Parameters	Median (Min-max)	Median (Min-max)	
T (°C)	27.4 (24.65 - 36.2)	28.8 (24,4 - 30,8)	
pH	6.34 (3.84 - 8.42)	6,71 (3,86 - 9,1)	
CE (µS/cm)	353.34 (0.05 - 1542.00)	359.25 (0.20 - 6.505)	1.500
STD (mg/l)	362.86 (16.2 - 925.2)	296.05 (0.5 - 5.440)	1.000
Ca (mg/l)	19.48 (0.03 - 200)	25.42 (0.03 - 490)	500
Mg (mg/l)	13.17 (0.12 - 500)	12.55 (0.03 - 415)	100
Na (mg/l)	42.73 (0.03 - 495.40)	56.77 (0.01 - 602)	200
K (mg/l)	8.26 (0.50 - 101)	5.86 (3.86 - 33)	
HCO <sub>3</sub> (mg/l)	55.79 (0,1 - 281.00)	88.37 (1 - 556.5)	
SO <sub>4</sub> (mg/l)	40.82 (0.01 - 1800.00)	28.22 (0.40 - 746)	250
Cl (mg/l)	52.10 (0.25 - 375.00)	72.64 (0.53 - 2.946)	250
NO <sub>3</sub> (mg/l)	3.54 (0.01 - 46.3)	4.18 (0.01 - 83.4)	10

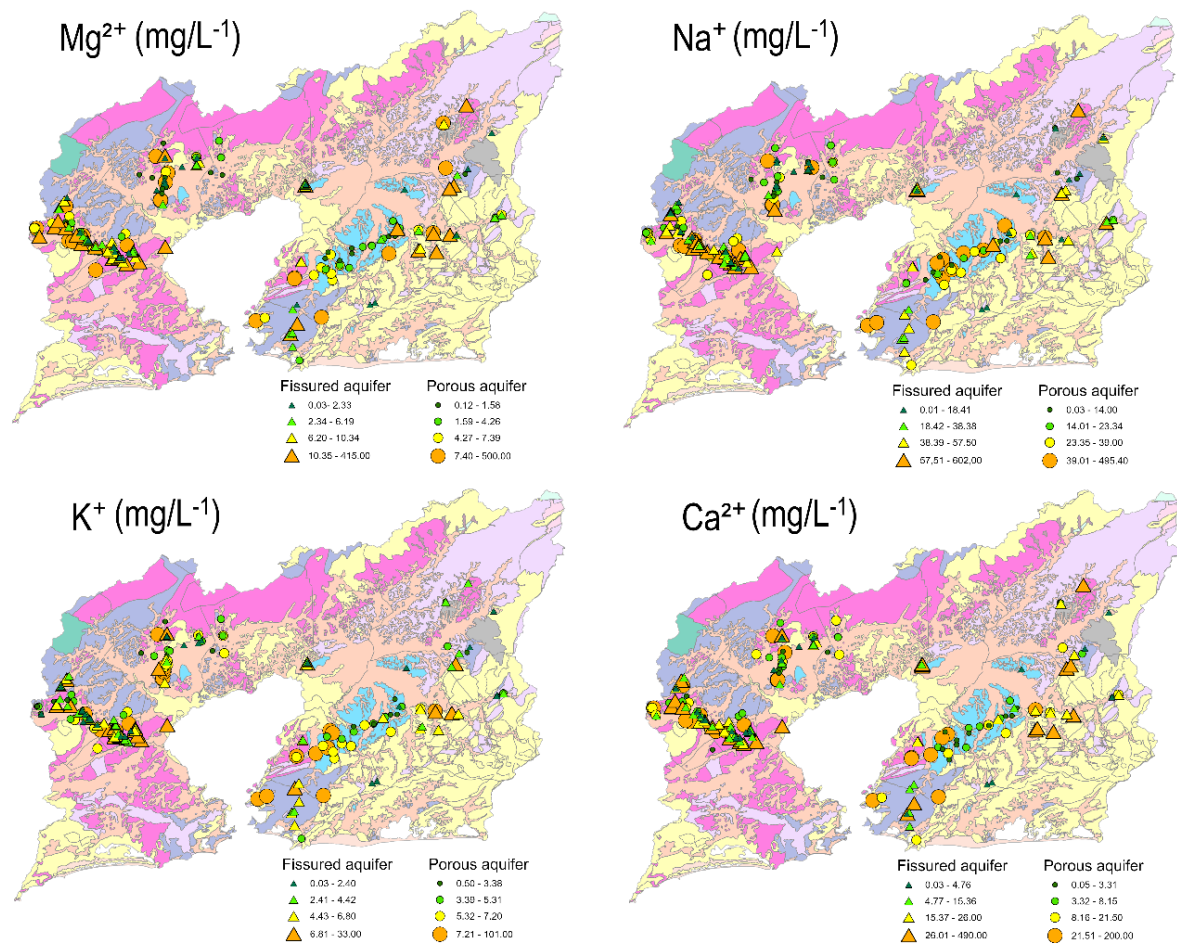




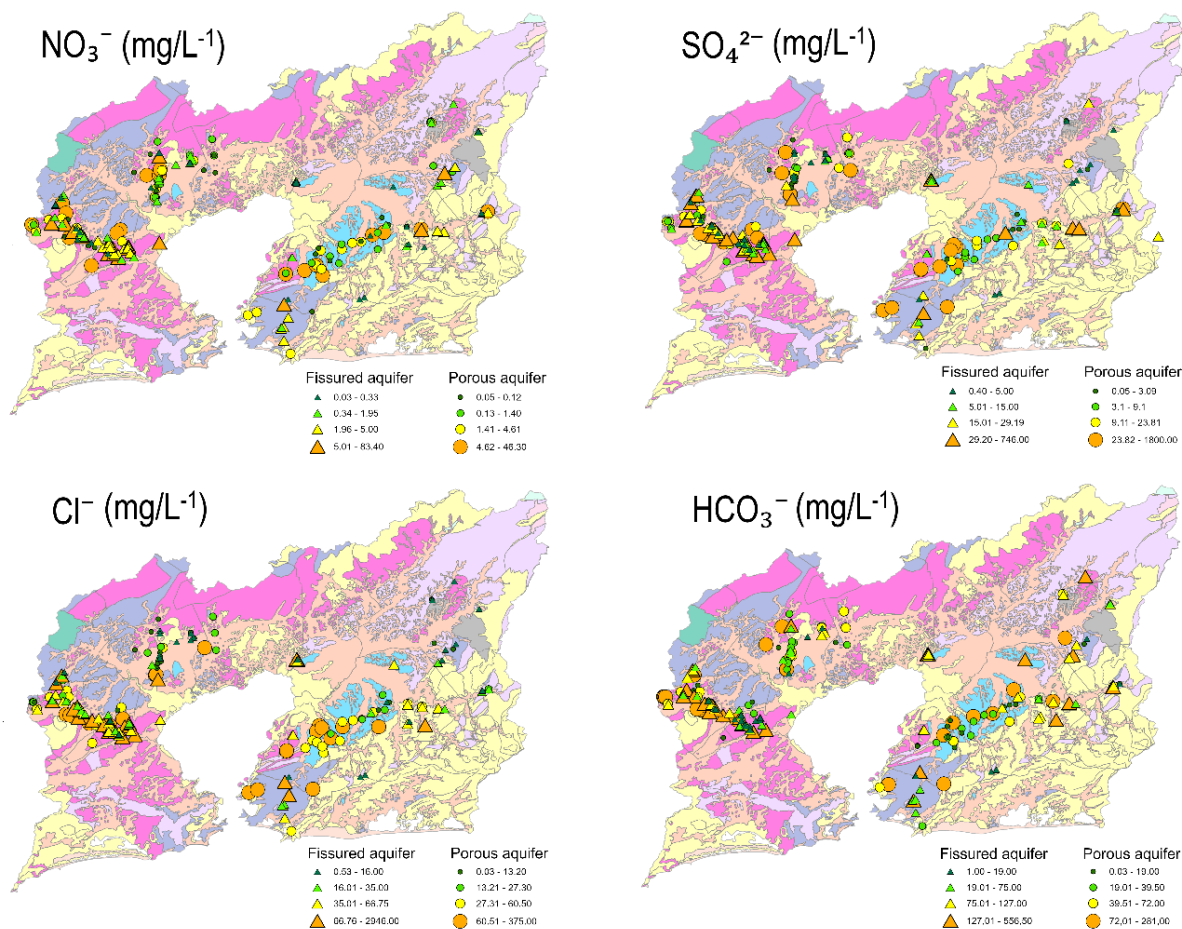
**Figure 4: Box-plot graphs of the analyzed physicochemical parameters (EC and pH), anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{K}^+$ ).**



**Figure 5: Mosaic of the concentration of physicochemical parameters associated with lithological occurrences in the GBHR, where the triangles relate to wells in fissured aquifers and the circles to wells in porous aquifers.**



**Figure 6: Mosaic of the concentration of cations associated with the lithology of the GBHR, where the triangles relate to wells in fissured aquifers and the circles to wells in porous aquifers.**



**Figure 7: Mosaic of the concentration of anions associated with lithological occurrences in the GBHR, where the triangles relate to wells in fissured aquifers and the circles to wells in porous aquifers.**

Among the physicochemical parameters analyzed, electrical conductivity (EC) has similar values when comparing the medians of the two aquifers. However, the fissured aquifer shows the highest absolute values of electrical conductivity. The pH shows similar behavior to EC, with approximate medians between the two aquifers, but the highest absolute values also for the fissured aquifer. The higher values observed for the fissured aquifer may be due to a longer residence time of the water in this type of aquifer.

Compared to the reference values determined by CONAMA Resolution 396/2008, most parameters are within acceptable limits, with some notable exceptions. For porous aquifers, the average water temperature analyzed was 27.4°C, with variations from 24.65°C to 36.2°C, while in fissured aquifers, the average temperature was 28.8°C, varying from 24.4°C to 30.8°C. Although CONAMA Resolution 396/2008 does not specify a limit for temperature, it is important to monitor this parameter due to its influence on gas solubility and biological activity in groundwater.

The pH values in porous aquifers ranged from 3.84 to 8.42, with a median of 6.34, while in fissured aquifers, they ranged from 3.86 to 9.1, with a median of 6.71. In both cases, most samples are within the range established by the resolution (6.0 to 9.5), although minimum values indicate excessive acidity in some samples, which can affect metal solubility and water's chemical composition (Appelo & Postma, 2005; Freeze & Cherry, 2017). This pH range can be attributed to various factors, including proximity to seawater, types of geological materials, industrial and urban activities, as well as rock weathering. It is observed that the highest pH values are found in the eastern region of the study area, where wells in the porous aquifer are predominant.

Electrical conductivity (EC) had a median of 353.34  $\mu\text{S}/\text{cm}$  in porous aquifers, ranging from 0.05  $\mu\text{S}/\text{cm}$  to 1542  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , and a median of 359.25  $\mu\text{S}/\text{cm}$  in fissured aquifers, with values ranging from 0.20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  to 6505  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . In both types of aquifers, maximum values exceed the limit (1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), indicating possible sources of saline contamination or high groundwater mineralization. Following the EC, the total dissolved solids (TDS) varied from 16.2 mg/l to 925.2 mg/l in porous aquifers, with a median of 362.86 mg/l, and from 0.5 mg/l to 5440 mg/l in fissured aquifers, with a median of 296.05 mg/l. Most samples are within the limit (1000 mg/l), but some samples in fissured aquifers exceed this value, indicating a high concentration of dissolved solids. The high EC values of the wells close to the coast can be explained by the influence of the seawater, while the high values of the wells located further inland may be due to domestic effluent. This assumption can be enhanced by the presence of domestic sewage pumping stations and sewage treatment plants, which may contribute to potential groundwater contamination.

The significant differences in EC and TDS values between fissured and porous aquifers reflect the distinct interactions of these systems with the geological and anthropogenic environment. In fissured aquifers, the high variability of values could be influenced by the water residence time and the degree of rock weathering. The degree of fracturing in fissured aquifers increases the water's exposure to minerals and contaminants, which can also suffer saline intrusion in coastal regions, especially under the effect of excessive pumping that facilitates the ingress of seawater (Gomes et al., 2019). In contrast, porous aquifers show lower EC and TDS values, due to their structure which naturally dilutes solutes through its high porosity, in addition to allowing greater mixing of waters among deeper and/or lateral aquifers layers (Silva-Filho et al., 2009; Gomes et al., 2019; Edmunds & Shand, 2008). Additionally, more

homogeneous recharge through precipitation contributes to a lower concentration of contaminants (dilution process).

Analyzing the abundance of dissolved ions in groundwater for both fissured and porous aquifers, the cationic abundance for both types of aquifers is  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$  and the anionic abundance is  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ . Although they have similar median values, the fissured aquifer presents higher medians among the analyzed ions than the porous aquifer, except for  $\text{K}^+$ . The highest absolute concentrations of most ions are also observed in the fissured aquifer, except for  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Mg}^{2+}$ .

Concerning the cations' behavior in GBHR groundwaters, variations in the concentrations of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{K}^+$  (Figure 13) in groundwater from porous and fissured aquifers in GBHR exhibit distinct patterns that reflect the geochemical characteristics and specific environmental influences of each aquifer type. Sodium (Na) concentration levels ranged from 0.03 mg/l to 495.40 mg/l in porous aquifers, with a median of 42.73 mg/l, and from 0.01 mg/l to 602 mg/l in fissured aquifers, with a median of 56.77 mg/l. The established limit is 200 mg/l and in both types of aquifers, some samples exceed this limit, suggesting saline contamination from local sources, such as agricultural, industrial and domestic activities, however, a seawater intrusion process is expected for wells close to the coast (Howard & Lloyd, 1979). In porous aquifers, high concentration values for  $\text{Na}^+$  are predominant in most wells, suggesting a strong influence of saline intrusion, especially considering proximity to the ocean. This phenomenon is exacerbated by the high permeability of porous aquifers, which facilitates the penetration of seawater. In contrast, in fissured aquifers, despite a wider variation of  $\text{Na}^+$  (see Table 1), there is a tendency for lower values in most samples. This may indicate a lesser direct influence of saline intrusion or effective dilution due to the complexity of fracture networks (Trabelsi et al., 2007). As well as for EC and TDS,  $\text{Na}^+$  high concentrations values in wells further inland, should have important influence of agricultural, industrial and/or domestic activities.

Calcium (Ca) concentration levels ranged from 0.03 mg/l to 200 mg/l in porous aquifers, with a median of 19.48 mg/l, and from 0.03 mg/l to 490 mg/l in fissured aquifers, with a median of 25.42 mg/l. The established limit is 500 mg/l and all samples are under this value, suggesting adequacy in terms of calcium concentration.  $\text{Ca}^{2+}$  presents its higher concentration at western part of GBHR, which is attributed to a large possibility of sources, mainly natural ones (aquifers materials), but has also anthropogenic sources, like agricultural inputs (Appelo & Postma,

2005). Magnesium (Mg) concentration varied from 0.12 mg/l to 500 mg/l in porous aquifers, with a median of 13.17 mg/l, and from 0.03 mg/l to 415 mg/l in fissured aquifers, with a median of 12.55 mg/l. The limit is 100 mg/l. In both types of aquifers, some samples exceed this value, indicating an excess presence of magnesium, also due to natural processes or anthropogenic contamination (Hem, 1985). Potassium (K) concentration varied from 0.50 mg/l to 101 mg/l in porous aquifers, with a median of 8.26 mg/l, and from 3.86 mg/l to 33 mg/l in fissured aquifers, with a median of 5.86 mg/l. In both porous and fissured aquifers,  $K^+$  predominantly shows low values. This suggests that despite the availability of  $K^+$  in the region's rocks, its solubility and consequent presence in groundwater are limited, mainly due to its occurrence in minerals more resistant to weathering, such as potassium feldspars. There is no specific limit established by CONAMA Resolution 396/2008 for potassium, but elevated values may indicate influences from agricultural fertilizers or industrial activities (Stumm & Morgan, 1996).

Highlighting the anions' behavior, the variations of the anions  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , and  $NO_3^-$  in the porous and fissured aquifers of GBHR, it is observed distinct patterns that reflect specific geological, hydrogeological, and anthropogenic influences. The alkalinity concentration, predominantly represented by the ion bicarbonate ( $HCO_3^-$  - due to the pH values found in GBHR groundwater), presented levels ranged from 0.1 mg/l to 281 mg/l in porous aquifers, with a median of 55.79 mg/l, and from 1 mg/l to 556.5 mg/l in fissured aquifers, with a median of 88.37 mg/l. Although there is no specific limit established for bicarbonate, it is an important parameter for evaluating the water's buffering capacity and its potential to neutralize acids (Hem, 1985; Drever, 1997). The random concentration distribution of  $HCO_3^-$  along GBHR groundwater suggests that its presence is related to local geochemical characteristics, such as the dissolution of carbonates/silicates rocks, rather than anthropogenic factors.

Chloride (Cl) concentration ranged from 0.25 mg/l to 375 mg/l in porous aquifers, with a median of 52.10 mg/l, and from 0.53 mg/l to 2946 mg/l in fissured aquifers, with a median of 72.64 mg/l. The limit is 250 mg/l. In both types of aquifers, as well as for EC, TDS and  $Na^+$ , some samples exceed this value, suggesting aquifer salinization for wells located close to the coast by saline intrusion (Gattacceca et al., 2009), and for wells located far from the coast, the saline contamination could be influenced by agricultural, industrial and domestic activities. There is another hypothesis for saline contamination of the wells further inland that could be influenced by the own aquifer materials, mainly the porous aquifer, due to the tertiary sedimentary record, that reassemble ancient transgression process of the coastline (Silva-Filho



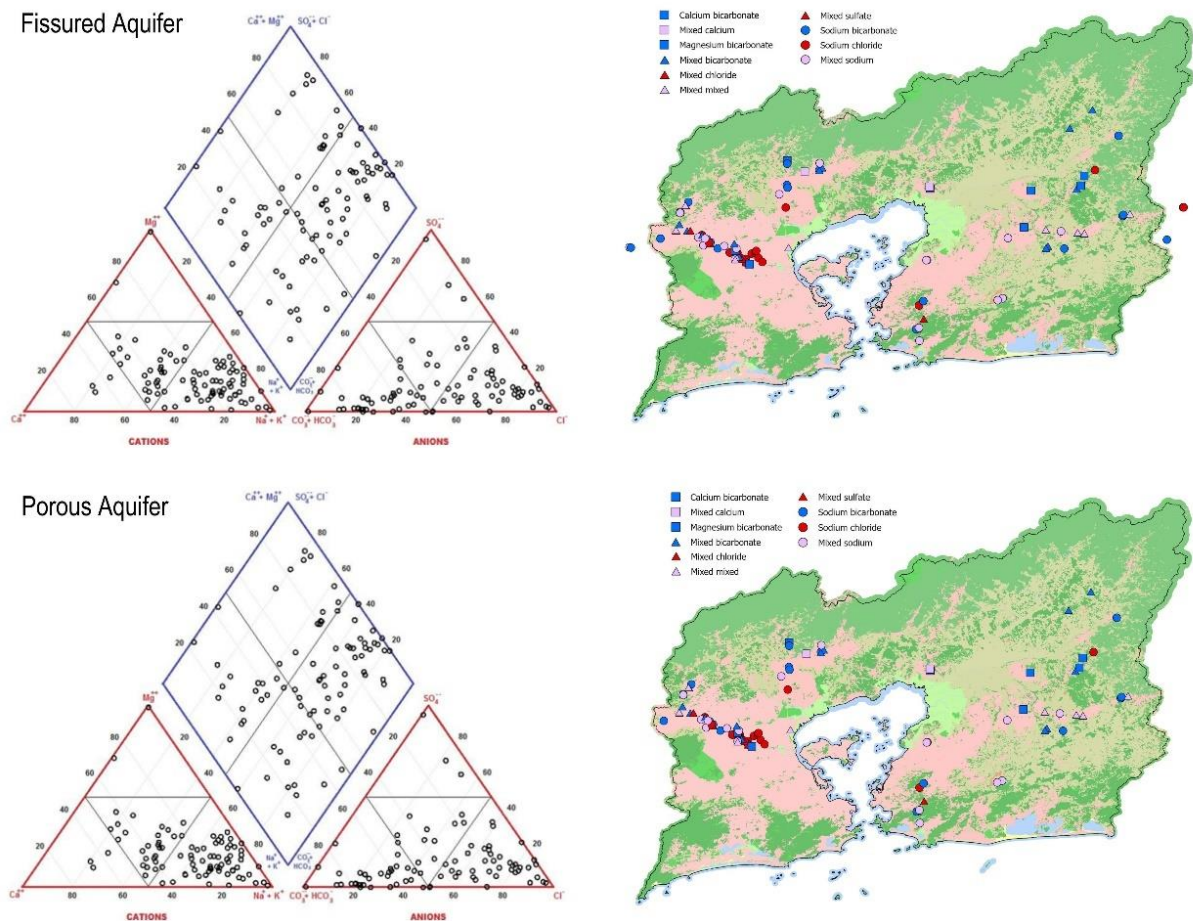
et al., 2009; Gomes et al., 2019).

Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) levels ranged from 0.01 mg/l to 1800 mg/l in porous aquifers, with a median of 40.82 mg/l, and from 0.40 mg/l to 746 mg/l in fissured aquifers, with a median of 28.22 mg/l. The established limit is 250 mg/l. In both cases, some samples have concentrations above this limit, indicating possible sources of industrial contamination or high natural mineralization (Edmunds & Shand, 2008; Banks et al., 2002). The porous aquifers presents its higher  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations near the coast, mainly in the mangrove environments, indicating oxidation of sulfides, but also point out influence of industrial effluent (Ayora et al., 1995). In contrast, fissured aquifers show lower concentrations, ranging from 0.40 to 746 mg/L, possibly reflecting a lesser influence of contaminant sources.

Nitrate ( $\text{NO}_3$ ) concentration levels are particularly low for both aquifer types, presenting sporadic exorbitant values in wells that exceed the established limit of 10 mg/l. The concentration ranged from 0.01 mg/l to 46.3 mg/l in porous aquifers, with a median of 3.54 mg/l, and from 0.01 mg/l to 83.4 mg/l in fissured aquifers, with a median of 4.18 mg/l. The higher concentration values presented have a strong influence from agricultural activities (use of fertilizers) or domestic sewage (Edmunds & Gaye, 1997; De La Floresta & Chong, 2014), characterizing anthropogenic contamination as the main source of this ion.

From this finding, the hydrochemical facies of groundwater in the GBHR can be determined by aquifer type, using the Piper-Hill diagram. Figure 8 presents the Piper-Hill diagrams and the geographic distribution of the hydrochemical facies along the study area. The table presented in supplementary material A shows the percentage of each hydrochemical classification was determined by the total number of wells for each type of aquifer, which revealed a diversity of hydrochemical classifications.





**Figure 8: Piper-Hill diagram with the hydrochemical classification of wells drilled in fissured and porous aquifers and spatial distribution of hydrochemical facies along GBHR.**

Considering the 90 analyzed wells in porous aquifer, the main identified hydrochemical facies were: sodium chloride (38.90%), mixed bicarbonate (16.66%), and sodium bicarbonate (17.78%). The prominent presence of sodium chloride facies may indicate a significant influence on saline intrusion processes, especially considering the proximity of Guanabara Bay to the ocean. Saline intrusion is a common phenomenon in coastal areas, where excessive groundwater extraction can lead to the penetration of seawater into the aquifers (Gomes et al., 2019, Silva-Filho., 2008). Conversely, for the wells located far from the coast zone, the hydrochemical facies can be highly influenced by domestic effluent, also triggering the salinization process, as previously commented (Banks et al., 2002). The sodium bicarbonate and mixed bicarbonate facies suggest the interaction of groundwater with geological formations that release bicarbonates, indicating processes of mineral dissolution, rich in carbonates and rainwater recharge (Feitosa, 2008; De La Floresta & Chong, 2014).

Regarding the 138 wells in the fissured aquifer, the main facies are sodium chloride (28.26%),

sodium mixed (18.12%), sodium bicarbonate (17.39%), and mixed bicarbonate (12.32%). This diversity of hydrochemical facies indicates an important geochemical variation attributed to the heterogeneity of rock composition and the complex fracture networks characterizing fissured aquifers. The greater variety of facies, including the presence of mixed facies, may reflect a higher interaction between different groundwater flows, allowing the mixing of waters with different geochemical contexts (Feitosa, 2008, De La Floresta & Chong, 2014).

It is worth noticing that the porous aquifer has samples classified as calcium chloride and sodium sulfate. These classifications may indicate punctual contamination sources or specific geochemical processes, such as the dissolution of specific minerals or the impact of industrial and agricultural effluents on groundwater (Marques et al., 2016, Appelo & Postma, 2005).

The less frequent presence of calcium and magnesium facies may indicate a more limited contribution of these ions to the region's groundwater. These facies are associated with the dissolution of minerals such as calcite and dolomite present in the aquifer rocks. However, the lower occurrence of these facies indicates that other geochemical processes, such as interaction with marine waters or the influence of human activities, play a more significant role in the region's groundwater chemistry.

Regarding the geographical distribution of the hydrochemical facies for fissured aquifers, it is noted that, even though dispersed, there is a predominance of bicarbonate and mixed classes to the eastern portion of the study area and sodium classes to the west. The predominance of bicarbonate facies to the east may indicate that weathering processes and dissolution of carbonate minerals may be controlling factors in the groundwater (Pacheco and Van der Weijden 1996; Domenico & Schwartz, 1998). In the western part of the study area, under the possible influence of saline intrusion due to proximity to the coast and the improper disposal of domestic and industrial sewage, a predominance of sodium waters is observed, representing about 28.26% (Supplementary Materials A) of the fissured aquifer wells.

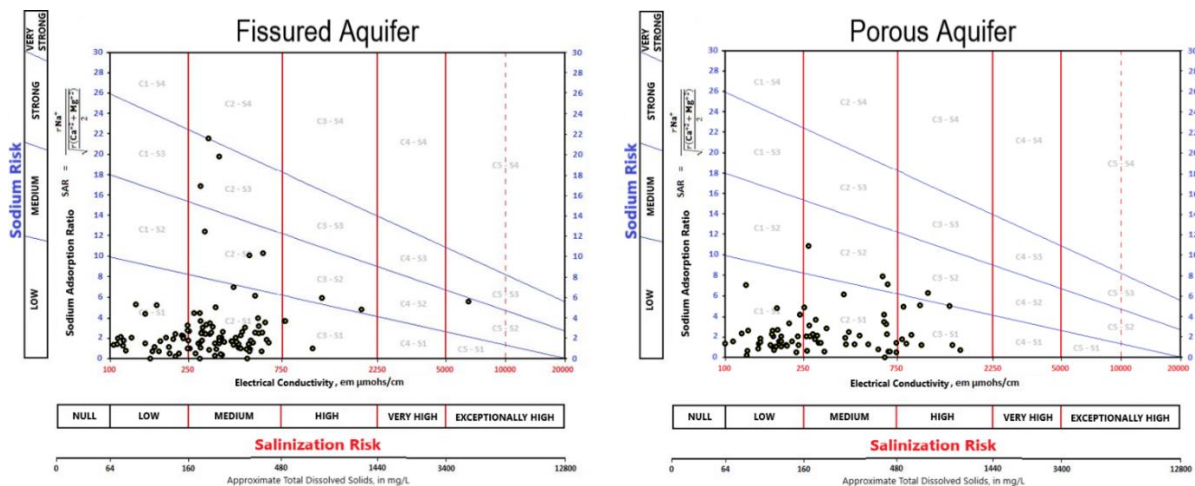
For groundwater sampled in porous aquifers, the predominance of the sodium class stands out along all the wells sampled close to Guanabara Bay, in addition to mixed classes that are diffuse and in lesser proportion. The predominant sodium class in porous aquifer is possibly the result of saline intrusion, a typical phenomenon in coastal regions, where proximity to the ocean can facilitate the migration of saltwater into the aquifers (Alley, 1993; Silva-Filho et al., 2009). This phenomenon is generally exacerbated by overexploitation of groundwater, which

reduces hydrostatic pressure and favors seawater ingress. Another possibility is the cation exchange process, where sodium exchanged from clay minerals enters the aqueous solution, typical in environments where intense chemical weathering occurs (Drever, 1997; Pacheco & Van Der Weijden, 1996).

The mixed classes found dispersed in porous wells indicate the complexity of interactions between different types of groundwater. This dispersion of mixed classes may be influenced by variations in local geology, land management practices, and aquifer recharge patterns (CARY et al., 2015). Additionally, it can be attributed to the intrinsic characteristics of porous aquifers, which by nature have a large storage capacity and rapid water movement, which can result in greater influence from local soil and rock conditions, as well as surface activities on groundwater quality (FEITOSA, 2008).

### 3.2 Analysis of the Sodium Adsorption Ratio (SAR)

The water resources in GBHR are used for various purposes, specifically in land irrigation (Ayers & Westcot, 1985). To evaluate the suitability of the water for this purpose, the sodium percentage index (Na%) and the sodium adsorption ratio (SAR) were calculated for each type of aquifer. The quality of GBHR groundwaters for irrigation purposes was analyzed based on the SAR Diagram for wells drilled in fissured aquifers and porous aquifers (Figure 9).



**Figure 9: Sodium Adsorption Ratio (SAR) Diagram for irrigation purposes in the GBHR, in wells drilled in fissured and porous aquifers.**

The SAR values for both fissured and porous aquifers predominantly exhibit low sodium concentration, with some dispersed samples showing elevated values. However, the sodium

risk for the fissured aquifer ranges from low to high, while the sodium risk for the porous aquifer ranges from low to medium. Nonetheless, the samples display different behaviors regarding salinity concentration, according to electrical conductivity, which mostly varies from low to medium in the fissured aquifer and from low to high in the porous aquifer.

The sodium risk in fissured aquifers, ranging from low to high, suggests a heterogeneous distribution of sodium in groundwater. This can be attributed to the geological structures characterizing these aquifers, allowing water to interact in distinct ways with the minerals of the rocks. Salinity, measured by electrical conductivity, varies from low to medium, indicating that despite the presence of sodium, the total load of soluble salts remains moderate in most cases (Custodio and Llamas, 1983).

For porous aquifers, a variation from low to medium in sodium risks is observed. This reflects a less variable interaction of water with the rock medium compared to fissured aquifers, given the more homogeneous nature and greater porous connectivity facilitating water flow. However, the salinity concentration in the samples presents a wider range, from low to high. This factor can be explained by the influence of anthropogenic activities, such as agriculture and effluent discharge, which tend to be more impactful in regions where porous aquifers are accessible (Marques et al., 2016; UNESCO, 1998).

### **3.3 Inorganic Chemistry Index (ICI) applied to hydrochemical data from GBHR**

In the analysis of groundwater from fissured and porous aquifers, a significant variation in the Inorganic Chemistry Index (ICI) is observed, reflecting the diversity of geochemical conditions and environmental and anthropogenic influences in the studied areas.

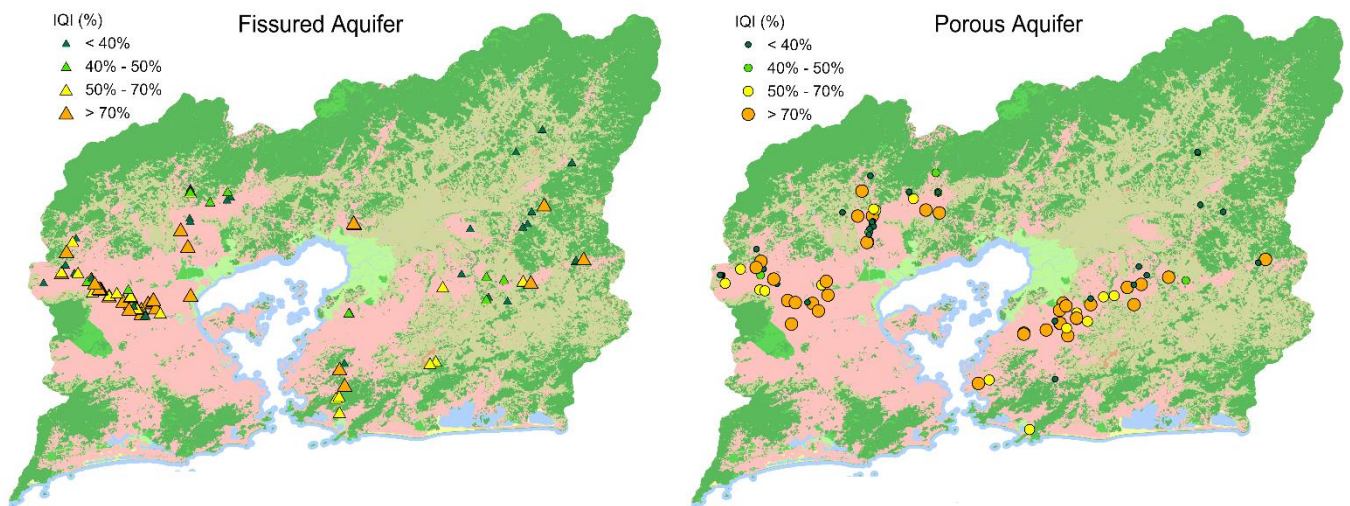
Among the 138 wells analyzed in fissured aquifers, 44 showed an ICI below 40%, indicating waters with important  $\text{HCO}_3^-$  concentration and consequently superior quality and minimal contamination. However, 14 wells with an ICI between 40% and 50% show a moderate presence of “anthropogenic anions” ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ ), suggesting slight human influences such as agricultural runoff or urban discharges. The 33 wells with an ICI between 50% and 70% point to more intense contamination, potentially from industrial or agricultural sources, requiring additional treatments. Furthermore, 47 wells with an ICI above 70% stand out for their high risk of contamination, reflecting a strong presence of industrial and agricultural pollutants, with serious environmental and health risks, including heavy metals and salinization

processes (Pacheco and Van Der Weijden, 1996).

From the 90 wells evaluated in porous aquifers, 32 recorded an ICI below 40%, characterizing high-quality waters with scarce human contamination. Six wells with an ICI between 40% and 50% and 16 wells with values between 50% and 70% indicate moderate to high levels of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ , suggesting anthropogenic influences, such as agricultural activities and urban discharges, which also require proper monitoring and management. Finally, 36 wells with an ICI above 70% reveal high contamination, associated with significant risks to the environment and public health (Huizenga, 2011).

These patterns indicate that, although both types of aquifers exhibit variations in their ICI, each shows a unique distribution of contaminants based on their geological characteristics and environmental exposures.

A spatial distribution map of the ICI for the studied aquifers was developed (Figure 10), using land use and land cover information from the region as the data base. This map is a very useful tool for understanding the spatial variation of groundwater quality and identifying patterns or anomalies that may be related to human activities and the natural characteristics of the terrain (Marques et al., 2016).



**Figure 10: Spatial distribution map of ICI values along the GBHR.**

The map of the Inorganic Quality Indices (ICI) of groundwater in GBHR reveals a distinctive pattern related to land use and aquifer type. As observed in Figure 15, most wells in porous aquifers with high ICI are situated in predominantly anthropogenic non-agropastoral areas,

especially in the urbanized zones to the east. This pattern suggests a significant influence of human activities on groundwater quality in this region.

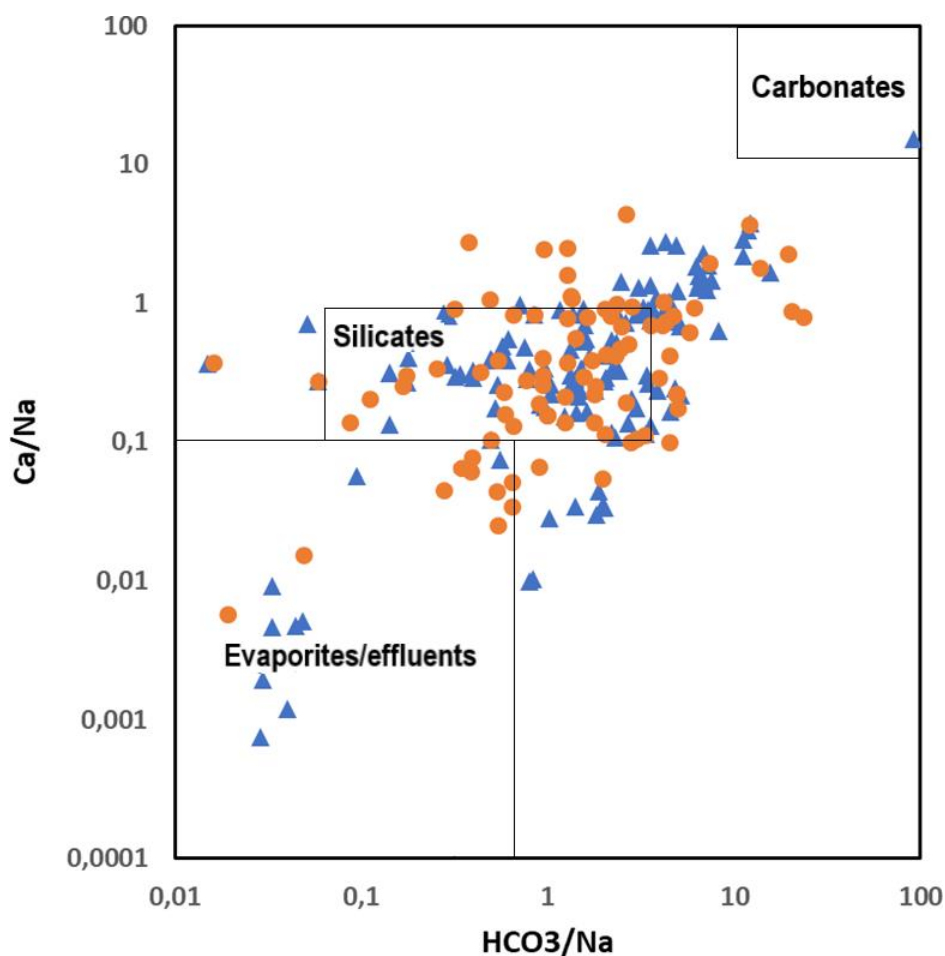
In urban areas, the high concentration of ICI in porous aquifers may be correlated with the density of infrastructure and the intensity of human activities, which often involve the handling of chemicals, improper waste disposal, and insufficient effluent management (Huizenga, 2011). These activities can lead to the contamination of the groundwater with various toxic inorganic compounds, including heavy metals and other industrial pollutants. The presence of these contaminants tends to increase the ICI, reflecting a water quality with different mixtures due to the presence of potentially harmful chemical agents (Marques et al., 2016).

Conversely, the overall distribution of fissured aquifers shows a generally low to moderate ICI pattern, indicating a lesser influence of human activities or a natural capacity for dilution and filtration of contaminants. This fact supports a more conservative dynamic compared to the porous aquifer, which is more susceptible to pollutant dispersion. Additionally, the fissured aquifer benefits from a purer water recharge, depending on local precipitation and infiltration characteristics (Cartwright et al., 2006).

### **3.4 Control factors and hydrochemical processes occurring in the porous aquifer**

The Figure 11 presents the  $[\text{HCO}_3]/[\text{Na}]$  versus  $[\text{Ca}]/[\text{Na}]$  mixing diagram reported by Gaillardet et al. (1999), which reveals different fields of chemical influence from the main types of rocks, distributed among silicates, carbonates, and evaporitic rocks/anthropogenic effluents; while the Figure 17 shows the distribution of the classification of the groundwater samples for fissured and porous aquifer along the GBHR.





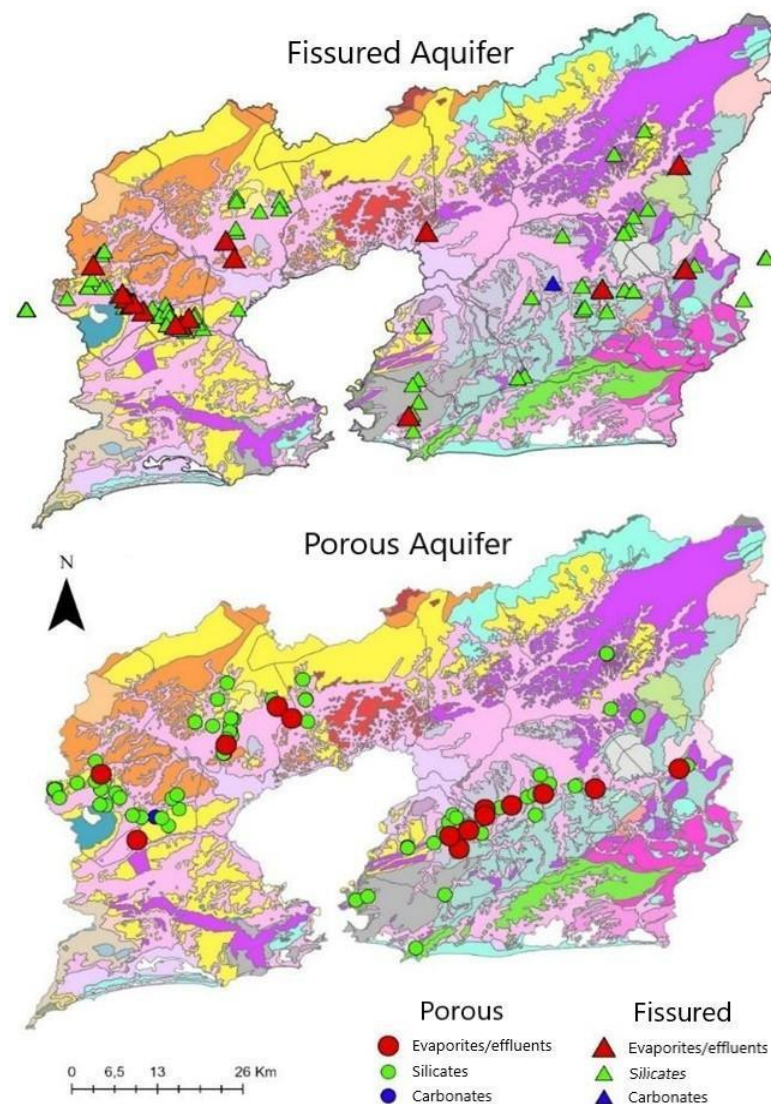
**Figure 11:  $[\text{HCO}_3]/[\text{Na}]$  versus  $[\text{Ca}]/[\text{Na}]$  mixing diagram, where the blue triangle represents fissured aquifer samples and the orange circle represents porous aquifer samples.**

Most of the groundwater samples collected in the GBHR are classified in the silicate influence field, both for the porous and fissured aquifers. This characteristic reflects the predominant chemical composition of the aquifer materials, rich in minerals such as quartz ( $\text{SiO}_2$ ), feldspars (which contain aluminum, potassium, and sodium), and micas (rich in iron and aluminum).

The fissured aquifers exhibit a flow pattern based on fractures and fissures in the rocks (granites and gneisses), where the water can acquire a higher concentration of minerals due to the long residence time of water in contact with the rock material (Domenico & Schwartz, 1998; GOMES, 2019). In porous aquifers, a significant number of wells were observed to be under greater influence of evaporites/anthropogenic effluents, particularly in wells located in the eastern part of GBHR. However, in fractured aquifers, samples influenced by evaporites/anthropogenic effluents are predominantly concentrated in wells western part of GBHR. This classification established for wells in the fractured aquifer, both in the eastern and western portions of the study area, may be due to the actual influence of effluents as well as the

longer residence time of water in these wells, causing  $\text{Na}^+$  concentrations to be exacerbated, thus forcing the classification of effluents/evaporites influence. On the other hand, wells in the porous aquifer, especially in the western portion of the study area, the classification of effluents/evaporites influence is due to the predominance of surface runoff and human activity (Figure 12).

According to the geological base, almost all wells are consistent with the respective local geology. The fractured aquifers, predominantly situated in granites, and the porous ones, in sedimentary deposits, show a clear correspondence between the chemical composition of groundwater and the rock formations where they are inserted. This correlation highlights the importance of considering the underlying geology as a determining factor in the chemistry of groundwater.





**Figure 12: Classification of influence by lithological/anthropogenic according to Gibbs mixing diagram.**

### **3.5. Bivariate (Spearman rank sum test) and multivariate (Factor Analysis) statistical methods for interpretation of hydrochemical data from GBHR groundwater**

The results of the Spearman rank sum test among the various physicochemical parameters in porous aquifers (Table 2) highlight the complex interactions between ions and hydrochemical processes that influence groundwater quality. Among the most significant are the correlations between EC with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{HCO}_3^-$ , which showed relatively high correlation levels (0.45, 0.41, 0.43, 0.40, and 0.42, respectively). The positive correlation between EC and  $\text{Na}^+$  occurs in coastal areas or regions affected by saline intrusion, where  $\text{Na}^+$  levels increase and elevate electrical conductivity. The presence of sodium is also reinforced by human activities, such as agriculture and industry, which can introduce significant amounts of  $\text{Na}^+$  into the environment. Both  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  show positive correlations with EC, reflecting their common origin in the dissolution of carbonate and silicate minerals. This dissolution releases  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  into the water, increasing electrical conductivity. This assumption can be reaffirmed with the positive correlation of 0.64 between  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions. The correlation between  $\text{Cl}^-$  with EC and  $\text{SO}_4^{2-}$  highlights the influence of important processes such as saline intrusion and effluent discharges, which are common in urban and industrial areas. Chloride, being highly soluble and an efficient conductor of electricity, contributes to the elevation of EC (Ghiglieri et al., 2012).

For the fissured aquifer, the correlation coefficient between sodium and chloride may indicate the influence of saline intrusion or anthropogenic sources of salt, such as industrial effluents. A positive correlation between  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  may indicate the dissolution of carbonates and silicates, releasing both cations and increasing  $\text{HCO}_3^-$ . A positive correlation between  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  may indicate the influence of saline intrusion or anthropogenic sources, mainly industrial effluents.

In fissured aquifers, the relationship between pH and  $\text{HCO}_3^-$  may reflect the process of dissolution of carbonate and silicate minerals (chemical weathering), which buffers the water and elevates the pH. In fissured aquifers,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  can increase electrical conductivity when released by the dissolution of carbonate and silicate minerals present in the rocks. The correlation between magnesium and electrical conductivity also depends on the quantity and accessibility of magnesium minerals. The correlation between  $\text{SO}_4^{2-}$  and electrical conductivity

in fissured aquifers may be influenced by industrial activities or the natural oxidation of sulfides, which releases  $\text{SO}_4^{2-}$  into the groundwater, elevating electrical conductivity (Hem, 1985; Edmunds & Smedley, 2000).

**Table 2 - Spearman correlation matrix of main ions and physicochemical parameters in wells captured in fissured and porous aquifers.**

Fissured Aquifer								
	EC	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>	0.13							
Na <sup>+</sup>	0.41	0.21						
K <sup>+</sup>	0.33	-0.24	0.09					
Ca <sup>2+</sup>	<b>0.46</b>	0.07	0.21	<b>0.49</b>				
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.49</b>	-0.04	0.28	0.41	<b>0.76</b>			
Cl <sup>-</sup>	<b>0.44</b>	0.06	<b>0.58</b>	0.34	0.30	0.32		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.35	<b>0.45</b>	0.15	0.00	<b>0.51</b>	<b>0.55</b>	0.11	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.48	0.12	<b>0.46</b>	0.21	0.35	0.37	<b>0.51</b>	0.34
Porous Aquifer								
	EC	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>	0.33							
Na <sup>+</sup>	<b>0.43</b>	0.11						
K <sup>+</sup>	0.31	0.02	<b>0.50</b>					
Ca <sup>2+</sup>	<b>0.45</b>	0.23	0.38	0.30				
Mg <sup>2+</sup>	0.41	0.09	0.40	0.38	<b>0.64</b>			
Cl <sup>-</sup>	<b>0.44</b>	0.03	<b>0.48</b>	<b>0.47</b>	0.30	0.42		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0.45</b>	0.26	0.19	0.04	<b>0.44</b>	0.35	-0.13	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.28	0.05	0.40	0.43	<b>0.45</b>	0.42	<b>0.57</b>	-0.02

Table 3 presents the loading values of the variables involved in the FA and the variance percentage, while Figures 13 and 14 display the distribution of the factor scores in the study area. The FA generated 4 factors, which respond to 70.55% of the total variance of the data system. Factor 1 (F1), which represents about 30.08% of the explained variance, presented positive significant loading values for Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and K<sup>+</sup>, which can represent the weathering processes among water and the aquifers' materials, mainly silicate rocks. The

fissured aquifer scores have higher values compared to the porous aquifer scores, pointing out that the weathering process is more effective in the fissured aquifer due to the higher residence time of groundwater and lesser influence of rainwater (dilution process). Spatially, the highest score values for the fissured aquifer samples are displayed in the western portion of the area (northern part of the Rio de Janeiro metropolitan region), and also several samples with significant score values in the eastern portion of the study area, where is located the major agricultural/cattle breeding activities of the study area. For the porous aquifer, the significant positive score values are present mainly in the urban portions of the study area (both western and eastern parts), where this aquifer type is predominant.

Factor 2 (18.91% of the explained variance) presented positive significant loading for  $\text{NO}_3^-$  and negative significant loading for Fe and Al, i.e., this factor provided two antagonistic information. The positive loadings of this factor represent the anthropogenic influence of the groundwater in the study region, mainly due to the infiltration of domestic sewage, while the negative loadings denote the presence of colloidal phases of Fe and Al, once the median pH value of the groundwater in this study is about 6.61 (Yariv and Cross, 1979). The positive significant scores for fissured aquifer are slightly higher than for porous aquifer and the negative significant scores are higher for porous aquifer than the fissured one. For the positive scores, this finding corroborates the significant influence of anthropogenic activities even for the deepest wells, located in the fissured aquifer. The highest positive scores for fissured aquifer are located in the western portion of the area (northern part of the Rio de Janeiro metropolitan region), while their significant negative scores predominate in the eastern portion of the area, dominated by agricultural activities. The porous aquifer presents both significant positive and negative scores for samples in the western and eastern urban areas due to the predominance of this aquifer type.

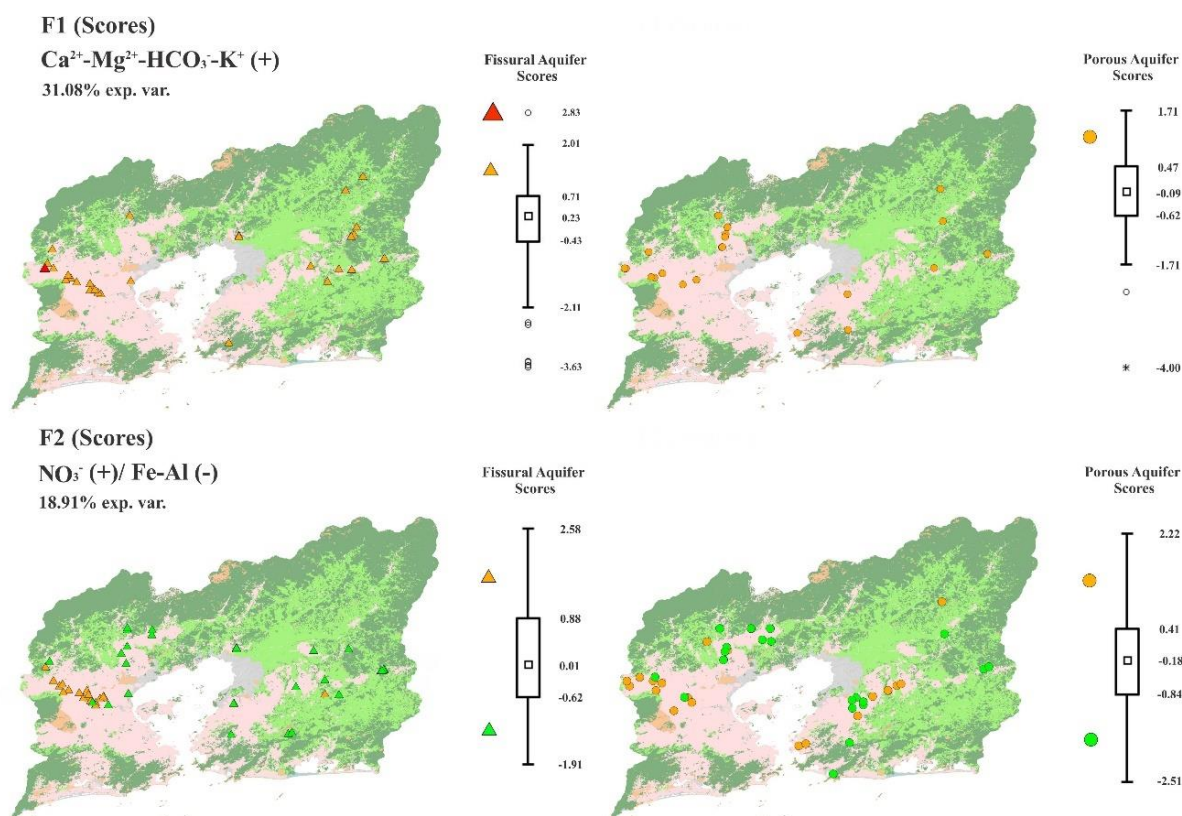
The hydrochemical signature shown by factor 3 (11.07 % of the total explained variance) represents both the influence of brackish/seawater and/or domestic sewage, pointing out significant positive loadings for  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Na}^+$ , common ions in both conditions. Presented higher values compared to the porous aquifer, the fissured aquifer displays significant scores of this factor in the western portion of the area (northern part of the Rio de Janeiro metropolitan region) and those samples should be more influenced by domestic sewage than seawater intrusion. The opposite situation is observed in a sample located in a mangrove area, at Guapimirim municipality, which presented the highest score value and has a great probability of influence of seawater intrusion, as shown by Gomes et al. (2019) in a study at the same region. The seawater intrusion is also the robust hypothesis for the most porous aquifer samples

with significant scores values located near the coastline, mainly those located along Guanabara Bay. It is worth noticing that the hydrochemical signature for this factor should have a third hypothesis for the porous aquifer, in which  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Na}^+$  could be also related to the sedimentary record, once these tertiary sediments reassemble ancient marine transgression process (Silva-Filho et al., 2009; Gomes et al., 2019), also mentioned in previous topic of this study.

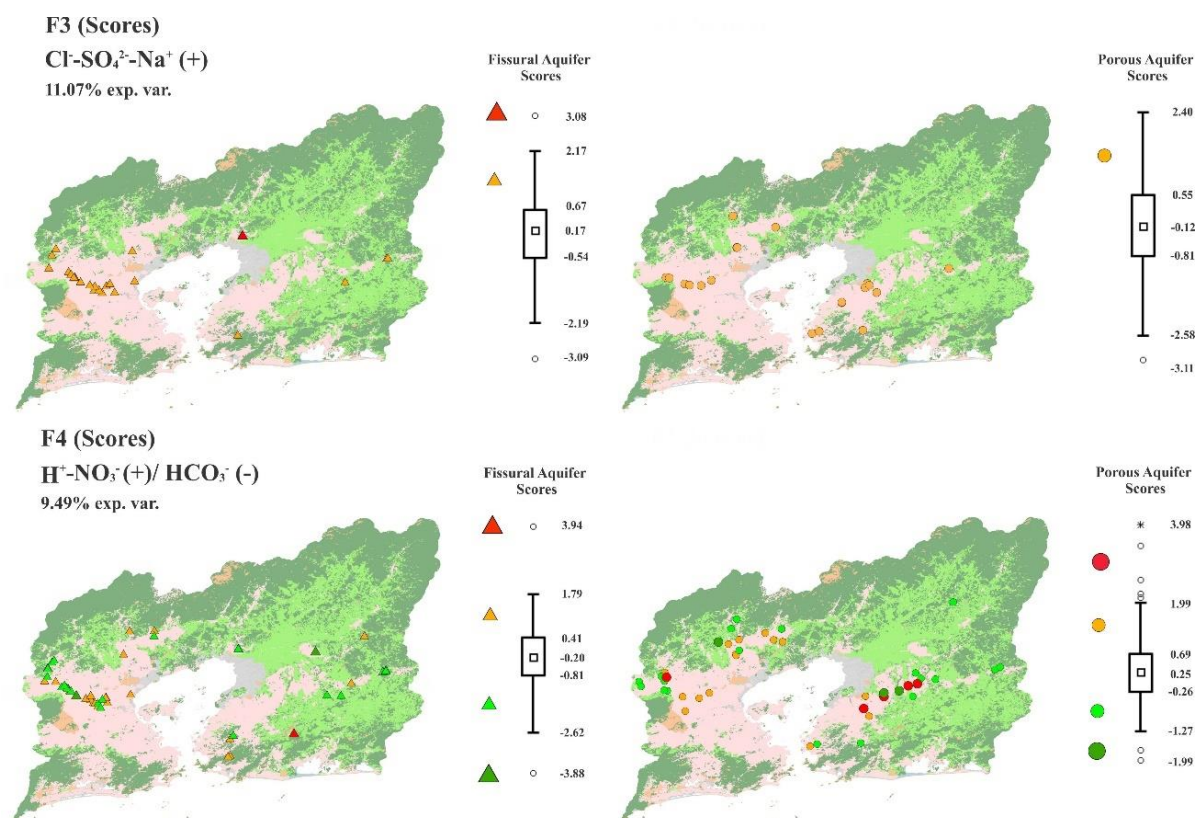
Factor 4, responsible for 9.49 % of the total explained variance, presented significant positive loadings for  $\text{H}^+$  and  $\text{NO}_3^-$  and significant negative loading for  $\text{HCO}_3^-$ . The positive counterpart of this factor is related to the acidification of groundwater by oxidation (decomposition) of organic matter, which could be related to both natural occurrences and anthropogenic activities, e.g., domestic sewage and agricultural activities; the negative counterpart also represents the alkalinity generated by natural processes (weathering processes), similar explanation for the factor 1. It is clear in Figure Y that the significant positive scores are dominated by porous aquifer samples, while the significant negative ones are dominated by fissured aquifer (Figure Y). It could be justified by the fact that the porous aquifer is more likely to undergo the acidification process due to its dominance in the urban parts of the study area, bringing more organic matter availability, and to the nature of the porous aquifer, which could have important presence of organic matter. On the other hand, a robust water-rock interaction process is more likely to occur in the fissured aquifer, due to the higher residence time of the groundwater in this aquifer type. Thus, the fissured aquifer presents significant negative scores in samples on the western portion of the study region (Rio de Janeiro Metropolitan Region) and in the agriculture area, placed in the eastern portion of the study area. Nevertheless, one of the highest positive scores observed for this factor is from the fissured aquifer, which corroborates important communication between the two types of aquifers in some parts of the study region.

**Table 3 - Loadings and percentage of variance from the FA applied to the hydrochemical data of GBHR groundwater (log-transformed data).**

	F1	F2	F3	F4
$\text{H}^+$	0.02	0.02	-0.16	0.80
$\text{Na}^+$	0.20	0.13	0.71	-0.06
$\text{K}^+$	0.58	-0.05	0.41	0.41
$\text{Ca}^{2+}$	0.87	-0.03	0.22	-0.03
$\text{Mg}^{2+}$	0.85	0.02	0.21	0.04
$\text{Cl}^-$	0.05	0.09	0.81	0.08
$\text{HCO}_3^-$	0.64	-0.19	-0.10	-0.57
$\text{SO}_4^{2-}$	0.19	-0.04	0.72	-0.13
$\text{NO}_3^-$	0.07	0.55	0.09	0.48
Al	-0.05	-0.77	-0.18	0.12
Fe	0.20	-0.80	0.08	-0.07
Eigenvalues	3.09	1.97	1.22	1.04
Variance (%)	31.08	18.91	11.07	9.49
Cum. Var. (%)	31.08	49.99	61.06	70.55



**Figure 13: Spatial distribution of the scores from factors 1 and 2 along the GBHR for fissured and porous aquifers samples.**



**Figure 14: Spatial distribution of the scores from factors 3 and 4 along the GBHR for fissured and porous aquifers samples.**

#### 4. Conclusion

The subdivision of the hydrochemistry dataset of GBHR by aquifer type allows to understand that both are subject to distinct influences due to their geological characteristics and interaction with human activities. In porous aquifer, the predominance of sodium facies, especially sodium-chloride, indicates a strong influence of saline intrusion, consistent with proximity to the coast. Nevertheless, the further inland wells also present a salinization process, mainly triggered by the effluents generated from human activities. Additionally, the presence of mixed and bicarbonate facies suggests the interaction of groundwater with geological materials (weathering process) that release  $\text{HCO}_3^-$ , highlighting the importance of mineral dissolution processes and rainwater recharge in regulating the chemical composition of the water.

On the other hand, fractured aquifers exhibit a higher predominance of sodium-chloride facies and a significant variety of mixed facies. This reflects the complexity of fracture networks in these aquifers, allowing for more diverse interaction between different groundwater flows, and enabling the mixing of waters with different geochemical characteristics. The higher occurrence of calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) and magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) facies in these aquifers can be attributed to the dissolution of specific minerals present in the rocks, such as calcite and dolomite, but also, and more probably, silicate mineral species.

The results show that the maximum values for parameters such as TDS,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{NO}_3^-$  exceed the limits established by CONAMA Resolution 396/2008, highlighting potential areas of environmental concern. These findings require effective management and continuous monitoring to ensure the protection of water resources and public health.

The development of location maps by GIS for hydrochemical classifications and the application of Piper-Hill and Gaillardet diagrams, along with ICI calculations and multivariate statistical techniques (Factor Analysis), help to visualize the spatial distribution of these characteristics, providing a valuable tool for environmental planning and decision-making. The use of this information can help identify contamination sources, understand hydrogeological interactions, and develop strategies to mitigate adverse impacts.

#### Bibliographic References

Aguiar, V. M.C., Neto, J. A. B., Rangel, C. M. 2011. Eutrophication and hypoxia in four streams discharging in Guanabara Bay, RJ, Brazil, a case study, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 62, Issue 8, Pages 1915-1919, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.035>.

Agrar, M. (2005). *Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara: Relatório Final*. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano, Rio de Janeiro.

Alley, W. M. (1993). *Regional Ground-Water Quality*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Amador, E. S. Baía de Guanabara: ocupação histórica e avaliação ambiental. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2013. 237 p.

Amador, E. S. (2007). *Baía de Guanabara: Ocupação Histórica e Avaliação Ambiental*. Editora Interciência, Rio de Janeiro.

AGEVAP. Atlas da Região Hidrográfica V Baía da Guanabara e Sistemas Lagunares de Maricá e Jacarepaguá. Comitê de Bacia da Baía de Guanabara. Rio de Janeiro, 2021. 33 p.

Aitchison, J., 1986. The Statistical Analysis of Compositional Data: Monographs on Statistics and Applied Probability. Chapman & Hall Ltd, London. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4109-0>.

Araújo, F. P.; Coreixas, M. A. Nossos rios. Niterói: Instituto Baía de Guanabara, 2002. 31 p.

Appelo, C. A. J.; Postma, D. Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd ed. Rotterdam: Balkema, 2005.

Ayora, C.; Taberner, C.; Pierre, C.; Pueyo, J. J. Modelagem da composição isotópica de enxofre e oxigênio de sulfatos através de uma sequência halita-potássio: implicações para a evolução hidrológica da bacia do Alto Eoceno Sul dos Pirenéus. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 1799–1808, 1995.

Ayers, R. S., & Westcot, D. W. (1985). *Water Quality for Agriculture* (FAO Irrigation and Drainage Paper 29 Rev. 1). Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

Banks, D., Younger, P. L., Arsenie, I., & Sloan, W. T. (2002). Hydrogeochemistry of Groundwater in and around Abandoned Mines in the Lower Motru Valley, Romania. *Hydrogeology Journal*, 10(5), 563-572.

Bear, J., Cheng, A.H.-D., Sorek, S., Ouazar, D., Herrera, I. (1999). *Seawater Intrusion in Coastal Aquifers - Concepts, Methods, and Practices*. Springer-Verlag, New York.

Bonotto, D. M.; Lima, J. E. Groundwater quality and its suitability for irrigation in the coastal area of Araruama, State of Rio de Janeiro, Brazil. *Quaternary International*, v. 473, Part A, p. 81-93, 2018. DOI: 10.1016/j.quaint.2016.12.039.

- Borges, A.C., Sanders, C.J., Santos, H.L.R., Araripe, D.R., Machado, W., Patchneelam, S.R. 2009. Eutrophication history of Guanabara Bay (SE, Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area. *Marine Pollution Bulletin*, 58 (2009), pp. 1739-1765
- Branco, F. O. L., Cárdenas, S. M. M., Serrão, I. C. G., Cunha, I. R. V., Amado, L. L., & Kütter, V. T. (2021). Contaminantes Emergentes nas Bacias Hidrográficas Brasileiras e seus potenciais efeitos a espécies ameaçadas de extinção. *Revista brasileira de meio ambiente*, 9(2), 140–174. <https://doi.org/10.5281/zenodo.5550941>
- Burri, N. M.; Weatherl, R.; Moeck, C.; Schirmer, M. A review of threats to groundwater quality in the Anthropocene. *Science of The Total Environment*, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.2.
- Carranza, E.J.M., 2011. Analysis and mapping of geochemical anomalies using logratio-transformed stream sediment data with censored values. *J. Geochem. Explor.* 110, 167–185. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.05.007>.
- Carreira, R. S., Wagener, A. L. R., & Readman, J. W. (2004). Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space–time variations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60(4), 587–598. doi:10.1016/j.ecss.2004.02.014
- Cartwright, I.; Weaver, T. R.; Fifield, L. K. Razões Cl/Br e isótopos ambientais como indicador de variabilidade de recarga e fluxo de água subterrânea: um exemplo de Sudeste da Bacia Murray, Austrália, 2006.
- Coelho, V. M. B. Baía de Guanabara: uma história de agressão ambiental. Rio de Janeiro: Editora Casa da Palavra, 2007. 83 p.
- Consórcio Ecologus Agrar. Plano diretor de recursos hídricos da região hidrográfica da Baía de Guanabara: relatório final. Rio de Janeiro: Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano, 2005.
- COPPETEC. Elaboração do plano estadual de recursos hídricos do estado do Rio de Janeiro. R3-B – Temas Técnicos Estratégicos. RT-06 - Avaliação do Potencial Hidrogeológico dos Aquíferos Fluminenses. Revisão 05, 2014.
- Custodio, E.; Llamas, M. R. Hidrologia subterrânea. Omega, 1983. 603 p.
- Custodio, E. (2002). Aquifer overexploitation: What does it mean? *Hydrogeology Journal*, 10(2), 254-277. DOI: 10.1007/s10040-002-0188-6.
- Davis, J. C. (1986). Statistical and data analysis in geology. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1986, 150 p.



de Jesus, A.O.C., de Farias Araujo, G., Saggiaro, E.M. *et al.* Contamination assessment of soil and groundwater of a deactivated dumpsite in Brazil. *Environ Monit Assess* **194**, 216 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10661-022-09790-3>

De La Floresta, G., & Chong, R. (2014). Assessment of groundwater quality for agricultural purposes in the Sinú River basin, Colombia. *Agricultural Water Management*, 131, 43-54.

Deutsch, W. J. Groundwater geochemistry: fundamentals and application to contamination. CRC Press LLC, 1997. 221 p.

do Rego, E.C.P., Pereira Netto, A.D. PAHs and BTEX in Groundwater of Gasoline Stations from Rio de Janeiro City, Brazil. *Bull Environ Contam Toxicol* **79**, 660–664 (2007). <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9300-x>

Domenico, P. A., & Schwartz, F. W. (1998). *Physical and Chemical Hydrogeology* (2nd ed.). Wiley, New York.

Drever, J. I. The geochemistry of natural waters. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1982.

Edmunds, W. M., & Gaye, C. B. (1997). Natural and pollutant solutes in African groundwater: Implications for irrigation development. *Applied Geochemistry*, 12(4), 505-521.

Edmunds, W. M., & Smedley, P. L. (2000). *Sulfate Minerals in Groundwater: Understanding Their Role and Impact* (Chapter 8). In: *Environmental Geochemistry and Health* (Vol. 2, pp. 123-150). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Edmunds, W. M., & Shand, P. (2008). Natural Groundwater Quality. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK.

Faure, G. Principles and applications of geochemistry: a comprehensive textbook for geology students. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1998.

Feitosa, F. A. C.; João, M. F.; Feitosa, E. C.; Demetrio, J. G. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. (3rd ed.). Rio de Janeiro: CPRM; LABHID, 2008. 812 p.

Freitas, Marcelo Bessa de, e Liz Maria de Almeida. 1998. “Qualidade da água subterrânea e sazonalidade de organismos coliformes em áreas densamente povoadas com saneamento básico precário”. *Águas Subterrâneas*, nº 1 (julho). <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22294>.

Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (2017). *Água subterrânea*. São Paulo: Editora Instituto Água Sustentável, 581 p.

Fistarol, G. O., Coutinho, F. H., Moreira, A. P. B., Venas, T., Cánovas, A., de Paula, S. E. M., Thompson, F. L. (2015). Environmental and Sanitary Conditions of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. *Frontiers in Microbiology*, 6. doi:10.3389/fmicb.2015.01232

Freeze, R. A.; Cherry, J. A. *Água subterrânea*. São Paulo: Editora Instituto Água Sustentável, 2017. 581 p.

Gaillardet, J.; Dupré, B.; Louvat, P.; Allègre, C. J. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 1999.

Gattacceca, J. C.; Vallet-Coulomb, C.; Mayer, A.; Claude, C.; Radakovitch, O.; Conchetto, E.; Hamelin, B. Caracterização isotópica e geoquímica da salinização em aquíferos rasos de uma zona de subsidência recuperada: a costa sul da Lagoa de Veneza. *Journal of Hydrology*, v. 378, p. 46-61, 2009.

Ghiglieri, G.; Carletti, A.; Pittalis, D. Análise dos processos de salinização no aquífero carbonático costeiro de Porto Torres (NW Sardenha, Itália). *Journal of Hydrology*, v. 432–433, 2012.

Gleeson, T.; Befus, K. M.; Jasechko, S.; Luijendijk, E.; Cardenas, M. B. The global volume and distribution of modern groundwater. *Nature Geoscience*, v. 9, n. 2, p. 161–167, 2015. DOI: 10.1038/ngeo2590.

Gomes, O. V. O.; Marques, E. D.; Kütter, V. T.; Aires, J. R.; Travi, Y.; Silva Filho, E. V. Origin of salinity and hydrogeochemical features of porous aquifers from northeastern Guanabara Bay, Rio de Janeiro, SE - Brazil. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, v. 22, p. 100601, 2019.

Guanabara Bay Basin Committee. (2018). *Land Use and Land Cover - CAR 2018 1:25,000*. Available at:

<https://sigaaguas.org.br/portal/home/item.html?id=3d3ecb391a704a98b68fa8cd23b9ea7d>

Heilbron, M., Eirado, L. G., & Almeida, Júlio C. H. (2016). *Geological and Mineral Resources Map of the State of Rio de Janeiro*. CPRM - Geological Survey of Brazil. Available at: <http://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/18458>

Hem, J. D. (1985). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water* (3rd ed.). U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254.

Hirata, R., Suhogusoff, A.V., 2019. How much do we know about the groundwater quality and

its impact on Brazilian society today?. *Acta Limnol. Bras.* 31 • 2019 • <https://doi.org/10.1590/S2179-975X4419>.

Howard, K.W.F., & Lloyd, J.W. (1979). The sensitivity of coastal aquifers to sea-water intrusion. *Journal of Hydrology*, 44(1-2), 143-160. DOI: 10.1016/0022-1694(79)90179-4.

Huizenga, J. M. (2011). *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. Springer-Verlag, Berlin.

IBGE. 2022 Census. Brazilian Institute of Geography and Statistics. Available at: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/trabalho/22827-censo-demografico-2022.html>.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2024: Abastecimento de água e renda do Município de Itaboraí. Rio de Janeiro: IBGE, 2024.

Kjerfve, B., Ribeiro, C. H. A., Dias, G. T. M., Filippo, A. M., & Da Silva Quaresma, V. (1997). Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, 17(13), 1609–1643. doi:10.1016/s0278-4343(97)00028-9

Krauskopf, K. B.; Bird, D. K. Introduction to geochemistry. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1995.

Marques, E. D.; Sella, S. M.; Bidone, E. D.; Silva-Filho, E. V. Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE – Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 30, n. 3-4, p. 176-188, 2010.

Marques, E. D., Cortez, N. C., & Silva-Filho, E. V. (2016). Salinity dynamics and anthropogenic impacts on a tropical estuary: Guanabara Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 110(1), 383-392.

Machado, D.V., Marques, E.D., Viglio, E.P., Santos, E.A.M., Amarante, R.T., Silva Júnior, G.C., Silva-Filho, E.V. (2024). High-resolution mapping and multivariate technique (factor analysis) to support hydrogeochemical analysis and identification of surface water contamination. *J. Geochem. Explor.* 263, 107495. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2024.107495>

Mota, S. Introdução à engenharia ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2003. 416 p.

Molisani MM, Esteves FA, Rezende CE, Lacerda LD. 2013. Emissões naturais e antrópicas de nitrogênio, fósforo e metais para a bacia do rio Macaé (Macaé, RJ, Brasil) sob influência das atividades de exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos. *Quimica Nova* 36: 27-33

Molisani, M. M., et al. 2013. "Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil." *Regional Environmental Change*, 13, 1297-1305. DOI: 10.1007/s10113-013-0438-4

Mukherjee, A.; Scanlon, B. R.; Aureli, A.; Langan, S.; Guo, H.; McKenzie, A. A. Global groundwater: from scarcity to security through sustainability and solutions. In: Mukherjee, A.; Scanlon, B. R.; Aureli, A.; Langan, S.; Guo, H.; McKenzie, A. A. (eds). Global Groundwater. Elsevier, 2021. p. 3-20. ISBN 780128181720. DOI: 10.1016/B978-0-12-818172-0.00001-3

ONU – Organização das Nações Unidas (2010). Resolution adopted by the General Assembly on 28 July 2017. Available at: <https://documents-dds-ny.un.org/doc/UNDOC/GEN/N09/479/35/PDF/N0947935.pdf?OpenElement>.

Pacheco, F. A. L., & Van der Weijden, C. A. (1996). Contribuições das interações água-rocha para a composição das águas subterrâneas em áreas com considerável contribuição antrópica. Um estudo de caso da zona do Fundão, centro de Portugal. *Water Resour Res*, 32, 3553–3570.

Pawłowsky-Glahn, V., Egozcue, J.J., 2016. Spatial analysis of compositional data: a historical review. *J. Geochem. Explor.* 164, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.12.010>.

Publio MCM, Delgado JF, Pierri BS, Lima LdS, Gaylarde CC, Baptista Neto JA, Neves CV, Fonseca EM. Assessment of Groundwater Contamination in the Southeastern Coast of Brazil: A Potential Threat to Human Health in Marica Municipality. *Eng.* 2023; 4(4):2640-2655. <https://doi.org/10.3390/eng4040151>

Reimann, C., & Filzmoser, P. (2000). Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. v. 39, pages 1001–1014.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., 2002. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Appl. Geochem.* 17 (3), 185–206.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., Dutter, R., 2008. Statistical data analysis explained. In: *Applied Environmental Statistics with R*. Wiley, Chichester, p. 362, 978-0-470-98581-6.

Ribeiro, D. Q., Cruz, W. L., & Pereira, E. D. (2020). Levantamento das características hidrodinâmicas dos aquíferos da bacia hidrográfica do Rio Anil, São Luís – MA. *Águas Subterrâneas*. Maranhão, 9p.

Roberto, M. D. (2009). Diagnóstico da hidrografia estação ecológica da Guanabara e região. Plano de Manejo da Estação Ecológica da Guanabara. P: 04 – 20.

Santos, M. A., et al. (2017). Geochemistry of groundwater in the coastal aquifer system of the Recôncavo Basin, northeastern Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 177, 72-81. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2017.05.005.

Santos, L. M., et al. (2019). Evaluation of groundwater quality and its suitability for drinking and agricultural use in the Barra Mansa municipality, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Geochemistry and Health*, 41, 877-893. DOI: 10.1007/s10653-018-0204-2.

Silva-Filho, E. V., Barcellos, R. G. S., Emblanch, C., Blavoux, B., Sella, S. M., Daniel, M., Simler, R., Wasserman, J. C. 2009. Groundwater chemical characterization of a Rio de Janeiro coastal aquifer, SE – Brazil, *Journal of South American Earth Sciences*, Volume 27, Issue 1, Pages 100-108, <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.11.004>.

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2024). *Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2024*. Ministério do Desenvolvimento Regional, Brasília.

Soares-Gomes A, Da Gama BAP, Neto JB, Freire DG, Cordeiro RC, Machado W, Pereira RC (2016) An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. *Reg Stud Mar Sci* 8:319–330. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2016.01.009>

Trabelsi, R., Zairi, M., & Dhia, H. B. (2007). Salinização das águas subterrâneas do aquífero superficial de Sfax, Tunísia. *Hidrogeol. J.*, 15(7), 1341–1355.

United Nations (2017). *The World Water Development Report 2017: Wastewater - The Untapped Resource*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), Paris.

UNESCO. Programa Mundial das Nações Unidas para Avaliação dos Recursos Hídricos. (2018). Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos 2018: soluções baseadas na natureza para a gestão da água, fatos e dados. Divisão de Ciências Hídricas, UNESCO. Perúgia, Itália. 12 p.

WHO (World Health Organization). (2017). *Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*. Geneva, Switzerland.

White, W. M. (2013). *Geochemistry*. Wiley-Blackwell.

Yuan, G.L., Sun, T.H., Han, P., Li, J., 2013. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. J. Geochem. Explor. 130, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.02.010>.

Yariv, S., & Cross, H. (1979). Geochemistry of colloid systems for earth scientists. Berlin: Springer-Verlag.

Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd Edition. Wiley-Interscience.

**Supplementary Material A** - Number of wells in relation to each hydrochemical facies identified in the RHGB.

<b>Water Characterization</b>	<b>Porous Aquifer</b>	<b>Porous Percentage (%)</b>	<b>Fissured Aquifer</b>	<b>Fissured Percentage (%)</b>
Calcium Bicarbonate	1	1.11	7	5.07
Mixed Calcium	1	1.11	2	1.45
Magnesium Bicarbonate	2	2.22	4	2.90
Mixed Bicarbonate	15	16.66	17	12.32
Mixed Chloride	8	8.89	6	4.35
Mixed Mixed	4	4.44	13	9.42
Mixed Sulfate	1	1.11	1	0.72
Sodium Bicarbonate	16	17.78	24	17.39
Sodium Chloride	35	38.90	39	28.26
Sodium Mixed	6	6.67	25	18.12
Calcium Chloride	1	1.11	0	0
<b>TOTAL</b>	<b>90</b>	<b>100%</b>	<b>138</b>	<b>100%</b>

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 12209:2011 - Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários. Rio de Janeiro. 2011.
- AGEVAP. Atlas da região hidrográfica V Baía da Guanabara e sistemas lagunares de Maricá e Jacarepaguá. Comitê de Bacia da Baía de Guanabara. Rio de Janeiro: AGEVAP, 2021. 33 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Balanço hídrico nacional. Brasília: ANA, 2023.
- AMADOR, E. S. Baía de Guanabara: ocupação histórica e avaliação ambiental. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2013. 237 p.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22. ed. Washington, DC: APHA/AWWA/WEF, 2012.
- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. Geochemistry, groundwater and pollution. 2. ed. Rotterdam: Balkema, 2005.
- ARAÚJO, F. P.; COREIXAS, M. A. Nossos rios. Niterói: Instituto Baía de Guanabara, 2002. 31 p.
- ARUMUGAM, K.; ELANGO VAN, K. Hydrochemical characteristics and groundwater quality assessment in Tirupur region, Coimbatore district, Tamil Nadu, India. Environmental Geology, v. 58, p. 1509-1520, 2009.
- AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. A qualidade da água na agricultura. Campina Grande: UFPB, 1991. 218 p. Boletim, n. 29.
- AYORA, C.; TABERNER, C.; PIERRE, C.; PUEYO, J. J. Modelagem da composição isotópica de enxofre e oxigênio de sulfatos através de uma sequência halita-potássio: implicações para a evolução hidrológica da bacia do Alto Eoceno Sul dos Pirenéus. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 59, p. 1799-1808, 1995.
- BAPTISTA FILHO, L. S.; BAPTISTA NETO, J. A.; MARTINS, M. V. A.; GERALDES, M. C. O histórico das intervenções humanas na Baía de Guanabara (Brasil) e o registro do Antropoceno em quatro unidades sedimentares. J. of Human and Environment of Tropical Bays, v. 1, p. 46-80, 2020. DOI: 10.12957/jheotb.2020.49099.
- BERNARDI, E. C. S.; PANZIERA, W. G.; BURIOL, G. A.; SWAROWSKY, A. Bacia hidrográfica como unidade de gestão ambiental. Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas, v. 13, n. 2, p. 159-168, 2012.
- BONOTTO, D. M.; LIMA, J. E. Groundwater quality and its suitability for irrigation in the coastal area of Araruama, State of Rio de Janeiro, Brazil. Quaternary International, v. 473, Part A, p. 81-93, 2018. DOI: 10.1016/j.quaint.2016.12.039.

BURRI, N. M.; WEATHERL, R.; MOECK, C.; SCHIRMER, M. A review of threats to groundwater quality in the Anthropocene. *Science of The Total Environment*, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.2.

CARDENAS, F. P. A. Zoneamento geoambiental de uma parte da Bacia do Rio Nechi – Colômbia por meio de técnicas de geoprocessamento. Brasília, 1999. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Geologia, UnB, 1999.

CARMOUZE, J. P. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo: Edgard Blucher, 1994.

CARVALHO, R. A.; OLIVEIRA, M. C. V. Princípios básicos de saneamento do meio. São Paulo: Editora SENAC, 2003. 400 p.

CARTWRIGHT, I.; WEAVER, T. R.; FIFIELD, L. K. Razões Cl/Br e isótopos ambientais como indicador de variabilidade de recarga e fluxo de água subterrânea: um exemplo de Sudeste da Bacia Murray, Austrália. 2006.

COELHO, V. M. B. Baía de Guanabara: uma história de agressão ambiental. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Casa da Palavra, 2007. 83 p.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, Brasília, 18 mar. 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 7 abr. 2008.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, Brasília, 30 dez. 2009.

CONCEIÇÃO, F. T.; SARDINHA, D. S.; SOUZA, A. D. G.; NAVARRO, G. R. B. Anthropogenic influences on annual flux of cations and anions at Meio stream basin, São Paulo State, Brazil. *Water Air and Soil Pollution*, v. 205, n. 1-4, p. 79-91, 2010.

CONSÓRCIO ECOLOGUS AGRAR. Plano diretor de recursos hídricos da região hidrográfica da Baía de Guanabara: relatório final. Rio de Janeiro: Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano, 2005.

COPPETEC. Elaboração do plano estadual de recursos hídricos do estado do Rio de Janeiro. R3-B – Temas Técnicos Estratégicos. RT-06 - Avaliação do Potencial Hidrogeológico dos Aquíferos Fluminenses. Revisão 05. Fundação COPPETEC e Laboratório de Hidrologia e Estudos de Meio Ambiente. Rio de Janeiro, 2014. 39 p.



CRUZ, C. B. M.; TEIXEIRA, A. J. A.; BARROS, R. S.; ARGENTO, M. S. F.; MAYR, L. M.; MENEZES, P. M. L. Carga antrópica da bacia hidrográfica da Baía de Guanabara. In: Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Santos, 1998. p. 99-109.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Projeto Rio de Janeiro - Mapa de Favorabilidade Hidrogeológica do Estado do Rio de Janeiro. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2001. Escala 1:500.000.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. Hidrologia subterrânea. Omega, 1983. 603 p.

DEUTSCH, W. J. Groundwater geochemistry – Fundamentals and application to contamination. CRC Press LLC, 1997. 221 p.

DIAS, L. E.; ÁLVAREZ, V. H. V. Fertilidade do solo. Viçosa: UFV, 1996. 204 p.

DOVIDAUSKAS, S.; OKADA, I. A.; IHA, M. H.; CAVALLINI, Á. G.; OKADA, M. M.; BRIGANTI, R. C. Parâmetros físico-químicos incomuns em água de abastecimento público de um município da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). Vigilância Sanitária em Debate, v. 5, n. 1, p. 106-115, 2017.

DREVER, J. I. The geochemistry of natural waters. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1982.

FAURE, G. Principles and applications of geochemistry: a comprehensive textbook for geology students. 2. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1998.

FEITOSA, F. A. C.; ALVES, K. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 1997. 176 p.

FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 4. ed. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2020.

FEITOSA, F. A. C.; JOÃO, M. F.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: CPRM; LABHID, 2008. 812 p.

FENZL, N. Introdução à hidrogeoquímica. Paraná: UFPA, v. 1, 1988. 179 p.

FENTON, C. R.; BEZERRA, F. H. R. The use of luminescence in dating Holocene deformation in northeast Brazil. Geomorphology, v. 106, p. 260-269, 2009.

FETTER, C. W. Applied hydrogeology. 4. ed. [S. l.]: Pearson, 2001. 598 p.

FONTANELLES, M. C.; JUNIOR, L. A. P.; NÓBREGA, M. J. R. Desenvolvimento urbano da cidade do Rio de Janeiro e as suas consequências na baía de Guanabara. Editora Atena, Paraná, 2020. 4 p.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. Água subterrânea. 1. ed. São Paulo: Instituto Água Sustentável, 2017. 581 p.

GAILLARDET, J.; DUPRÉ, B.; LOUVAT, P.; ALLÈGRE, C. J. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. Chemical Geology, v. 159, p. 3-30, 1999.

GHIGLIERI, G.; CARLETTI, A.; PITTALIS, D. Análise dos processos de salinização no aquífero carbonático costeiro de Porto Torres (NW Sardenha, Itália). *Journal of Hydrology*, v. 432-433, 2012.

GATTACCECA, J. C.; VALLET-COULOMB, C.; MAYER, A.; CLAUDE, C.; RADAKOVITCH, O.; CONCHETTO, E.; HAMELIN, B. Caracterização isotópica e geoquímica da salinização em aquíferos rasos de uma zona de subsidência recuperada: a costa sul da Lagoa de Veneza. *Journal of Hydrology*, v. 378, p. 46-61, 2009.

GLEESON, T.; BEFUS, K. M.; JASECHKO, S.; LUIJENDIJK, E.; CARDENAS, M. B. The global volume and distribution of modern groundwater. *Nature Geoscience*, v. 9, n. 2, p. 161-167, 2015. DOI: 10.1038/ngeo2590.

GOMES, O. V. O.; MARQUES, E. D.; KÜTTER, V. T.; AIRES, J. R.; TRAVI, Y.; SILVA FILHO, E. V. Origin of salinity and hydrogeochemical features of porous aquifers from northeastern Guanabara Bay, Rio de Janeiro, SE – Brazil. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, v. 22, 100601, 2019.

HEM, J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. USA: Geological Survey Water-Supply, 1985. 254 p.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. Geoquímica da interação: água, rocha, solo: estudos preliminares. São Paulo: All Print Editora, 2011. 450 p.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo. Abastecimento de água e renda do Município de Itaboraí. Rio de Janeiro: IBGE, 2000.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Mapa de clima do Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2002. 1 mapa. Escala 1:5000000. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/rj/rio-claro.html>. Acesso em: agosto de 2023.

IPCC. Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. Geneva: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018.

KRAUSKOPF, K. B.; BIRD, D. K. Introduction to geochemistry. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1995.

LOGAN, J. Interpretação e análises químicas de águas. Recife: U.S. Agency International Development, 1965. 67 p.

MARQUES, E. D.; SELLA, S. M.; BIDONE, E. D.; SILVA-FILHO, E. V. Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE – Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 30, n. 3-4, p. 176-188, 2010.

MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo. 2. ed. Porto Alegre: Editora UFRGS, 2004.

MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Recursos hídricos no Brasil. Brasília: MMA, 1998.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L. Hidrogeoquímica de bacias de drenagem. Piracicaba: CPG/CENA, 2012. 142 p.

MORTATTI, J.; VENDRAMINI, D.; OLIVEIRA, H. Avaliação da poluição doméstica fluvial na zona urbana do município de Piracicaba, SP, Brasil. Revista Ambiente & Água, Taubaté, v. 7, n. 2, p. 110-119, 2012.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 428 p.

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Resolution adopted by the General Assembly on 28 July 2017. Disponível em: <https://documents-dds-ny.un.org/doc/UNDOC/GEN/N09/479/35/PDF/N0947935.pdf?OpenElement>. 2010.

PACHECO, F. A. L.; VAN DER WEIJDEN, C. A. Contribuições das interações água-rocha para a composição das águas subterrâneas em áreas com considerável contribuição antrópica. Um estudo de caso da zona do Fundão, centro de Portugal. Water Resources Research, v. 32, p. 3553-3570, 1996.

PORTO, M. F. A.; PORTO, R. L. Gestão de bacias hidrográficas. Estudos Avançados, v. 22, n. 63, p. 43-60, 2008.

QUEIROZ, L. A. V.; SILVEIRA, C. S.; DE MELLO, W. Z.; ALVIM, R. B.; VIEIRA, M. D. Hidrogeoquímica e poluição das águas fluviais da bacia do rio Paquequer, Teresópolis (RJ). Geociências, v. 31, n. 4, p. 606-621, 2012.

REIMANN, C.; FILZMOSE, P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. Applied Geochemistry, v. 39, p. 1001-1014, 2000.

RIBEIRO, D. Q.; CRUZ, W. L.; PEREIRA, E. D. Levantamento das características hidrodinâmicas dos aquíferos da bacia hidrográfica do Rio Anil, São Luís – MA. Águas Subterrâneas, Maranhão, 9 p., 2020.

ROBERTO, M. D. Diagnóstico da hidrografia estação ecológica da Guanabara e região. Plano de Manejo da Estação Ecológica da Guanabara. p. 04-20, 2009.

SANTOS, L. M. et al. Evaluation of groundwater quality and its suitability for drinking and agricultural use in the Barra Mansa municipality, Rio de Janeiro, Brazil. Environmental Geochemistry and Health, v. 41, p. 877-893, 2019. DOI: 10.1007/s10653-018-0204-2.

SANTOS, M. A. et al. Geochemistry of groundwater in the coastal aquifer system of the Recôncavo Basin, northeastern Brazil. Journal of Environmental Radioactivity, v. 177, p. 72-81, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2017.05.005.

SILVA, J. J. F.; MIGLIORINI, R. B. Caracterização das águas subterrâneas do aquífero Furnas na região sul do Estado de Mato Grosso. *Geociências*, São Paulo, UNESP, v. 33, n. 2, p. 261-277, 2014.

TODD, D. K.; MAYS, L. W. *Groundwater hydrology*. New York: Wiley, 2005.

TRABELSI, R.; ZAIRI, M.; DHIA, H. B. Salinização das águas subterrâneas do aquífero superficial de Sfax, Tunísia. *Hydrogeology Journal*, v. 15, n. 7, p. 1341-1355, 2007.

TUCCI, C. E. M.; BELTRAME, L. F. Infiltração e armazenamento no solo. In: TUCCI, C. E. M. *Hidrologia: ciência e aplicação*. 2. ed. Porto Alegre: Editora Universidade, 2000. p. 335-372.

UNESCO. Programa Mundial das Nações Unidas para Avaliação dos Recursos Hídricos. Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos 2018: soluções baseadas na natureza para a gestão da água, fatos e dados. Perugia, Itália: UNESCO, 2018. 12 p.

VAN DER KAMP, G. J. *Hydrogeology: a systems approach*. New York: McGraw-Hill, 2003.

VILAGINÈS, R. *Eau, environnement et santé publique, Introduction à l'hydrologie*. 2. ed. Paris: Lavoisier, 2003.

WHITE, W. M. *Geochemistry*. Wiley-Blackwell, 2013.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first addendum*. Geneva: WHO, 2017.

YARIV, S.; CROSS, H. *Geochemistry of colloid systems for earth scientists*. Berlin: Springer-Verlag, 1979.



Nicole Delaunay &lt;nicoledelaunay13@gmail.com&gt;

**SAMES-D-24-00367 - Confirming your submission to Journal of South American Earth Sciences**

1 mensagem

Journal of South American Earth Sciences <em@editorialmanager.com>  
Responder a: Journal of South American Earth Sciences <support@elsevier.com>  
Para: Nicole Delaunay <nicoledelaunay13@gmail.com>

23 de junho de 2024 às 23:45

\*This is an automated message.\*

Hydrogeochemical Characterization and Indicators of Anthropogenic Influence in Groundwater Around Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil

Dear Hydrogeochemical Characterization and Indicators o Delaunay,

We have received the above referenced manuscript you submitted to Journal of South American Earth Sciences. It has been assigned the following manuscript number: **SAMES-D-24-00367**.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/sames/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,  
Journal of South American Earth Sciences

FAQ: How can I reset a forgotten password?

[https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/28452/supporthub/publishing/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/)

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>

Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email

This journal uses the Elsevier Article Transfer Service. This means that if an editor feels your manuscript is more suitable for an alternative journal, then you might be asked to consider transferring the manuscript to such a journal. The recommendation might be provided by a Journal Editor, a dedicated Scientific Managing Editor, a tool assisted recommendation, or a combination. For more details see the journal guide for authors.

At Elsevier, we want to help all our authors to stay safe when publishing. Please be aware of fraudulent messages requesting money in return for the publication of your paper. If you are publishing open access with Elsevier, bear in mind that we will never request payment before the paper has been accepted. We have prepared some guidelines (<https://www.elsevier.com/connect/authors-update/seven-top-tips-on-stopping-apc-scams>) that you may find helpful, including a short video on Identifying fake acceptance letters (<https://www.youtube.com/watch?v=o5l8thD9XtE>). Please remember that you can contact Elsevier's Researcher Support team (<https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>) at any time if you have questions about your manuscript, and you can log into Editorial Manager to check the status of your manuscript ([https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/29155/c/10530/supporthub/publishing/kw/status/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/29155/c/10530/supporthub/publishing/kw/status/)).#AU\_SAMES#

To ensure this email reaches the intended recipient, please do not delete the above code

*In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. ([Remove my information/details](#)). Please contact the publication office if you have any questions.*