

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
MODALIDADE PROFISSIONAL

AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA INTRUSÃO SALINA NO RIO PARAÍBA DO SUL EM
SÃO JOÃO DA BARRA, RJ

CAROLINA RAMOS DE OLIVEIRA NUNES

MACAÉ-RJ

2020

CAROLINA RAMOS DE OLIVEIRA NUNES

AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA INTRUSÃO SALINA NO RIO PARAÍBA DO SUL EM
SÃO JOÃO DA BARRA, RJ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, área de concentração Sustentabilidade Regional, linha de pesquisa Avaliação, Gestão e Conservação Ambiental.

Orientador(a): Dr. Thiago Moreira de Rezende Araújo
Coorientador(a): Dr. Vicente de Paulo Santos de Oliveira

MACAÉ-RJ

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- N972a Nunes, Carolina Ramos de Oliveira, 1985-.
Avaliação espaço-temporal da intrusão salina no Rio Paraíba do Sul em São João da Barra, RJ / Carolina Ramos de Oliveira Nunes. — Campos dos Goytacazes, RJ, 2020.
x, 38 f.: il. color.
- Orientador: Thiago Moreira de Rezende Araújo, 1981-.
Coorientador: Vicente de Paulo Santos de Oliveira, 1965-.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) — Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Campos dos Goytacazes, RJ, 2020.
Inclui referências.
Área de concentração: Sustentabilidade Regional.
Linha de Pesquisa: Avaliação, Gestão e Conservação Ambiental.
1. Água - Qualidade - Paraíba do Sul, Rio, Bacia. 2. Água - Análise. 3. Salinidade - Análise. 4. Íons. 5. Ecologia dos estuários. I. Araújo, Thiago Moreira de Rezende, 1981-, orient. II. Oliveira, Vicente de Paulo Santos de, 1965-, coorient. III. Título.

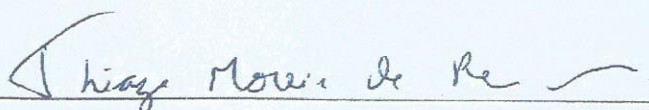
CDD 628.112

(23. ed.)

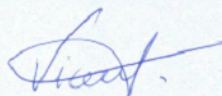
Dissertação intitulada **AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA INTRUSÃO SALINA NO RIO PARAÍBA DO SUL EM SÃO JOÃO DA BARRA, RJ**, elaborada por **Carolina Ramos de Oliveira Nunes** e apresentada, publicamente, perante a Banca Examinadora, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal Fluminense - IFFluminense, na área concentração Sustentabilidade Regional, linha de pesquisa Avaliação, Gestão e Conservação Ambiental.

Aprovado em: 09/12/2020

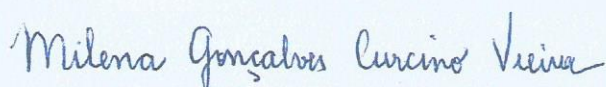
Banca Examinadora:



Thiago Moreira de Rezende Araújo, Doutor em Ciências Naturais / Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Instituto Federal Fluminense (IFFluminense) – Orientador



Vicente de Paulo Santos de Oliveira, Doutor em Engenharia Agrícola / Universidade Federal de Viçosa (UFV), Instituto Federal Fluminense (IFFluminense) - Coorientador



Milena Gonçalves Curcino Vieira, Doutora em Ciências Naturais / Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Instituto Federal Fluminense (IFFluminense)



Marcelo Gomes de Almeida, Doutor em Biociências e Biotecnologia / Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, Arthur, Marina,
Thiago, Camila e Letícia!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Thiago Moreira de Rezende Araújo, meu orientador, por sua dedicação e paciência no desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Vicente de Paulo Santos de Oliveira pela parceria e contribuição.

Agradeço a todos os bolsistas do LabFoz, Higor Lima da Silva Pré, Kaíque Carvalho da Silva, Paloma Burla Neto, Iêda Moraes de Melo Soares, Bruna Barbosa Pinheiro Costa e Gabriel da Glória Menezes, pelo apoio e companheirismo nas saídas de campo e na realização das análises.

Aos membros da banca, Milena e Marcelo, por darem suas valiosas contribuições ao trabalho.

Agradeço ao Polo de Inovação Campos dos Goytacazes, principalmente ao LabFoz.

Ao Comitê de Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana pelo fomento ao presente trabalho.

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1

Figura 1 – Divisão da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul.....	04
Figura 2 – Pontos de coleta de amostras.....	07

ARTIGO 2

Figura 1 – Mapa com pontos de coleta de amostras.....	19
Figura 2 – Foz do rio Paraíba do Sul aberta em Atafona e em Gargaú.....	25
Figura 3 – Foz do rio Paraíba do Sul, em Atafona, fechada por banco de areia.....	25
Figura 4 – Dendrograma obtido a partir do HCA para as saídas S1, S2, S3 e S4.....	26
Figura 5 – Gráfico <i>biplot</i> de <i>escores</i> e pesos (<i>loadings</i>) para as duas primeiras componentes principais para as saídas S1, S2, S3 e S4.....	27
Figura 6 – Dendrograma obtido a partir do HCA para as saídas S5 e S6.....	28
Figura 7 – Gráfico <i>biplot</i> de <i>escores</i> e pesos (<i>loadings</i>) para as duas primeiras componentes principais para as saídas S5 e S6.....	29
Figura 8 – Dendrograma obtido a partir do HCA para as saídas S4 e S5.....	30
Figura 9 – Gráfico <i>biplot</i> de <i>escores</i> e pesos (<i>loadings</i>) para as duas primeiras componentes principais para as saídas S4 e S5.....	30

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

Tabela 1 – Parâmetros cromatográficos utilizados para as análises de cátions e ânions.....	08
Tabela 2 – Resultados médios para os parâmetros pH, condutividade e salinidade	09
Tabela 3 – Parâmetros das curvas analíticas dos íons analisados por cromatografia	10
Tabela 4 – Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ) para os íons analisados por cromatografia.....	11
Tabela 5 – Resultados médios de ânions e cátions	11

ARTIGO 2

Tabela 1 – Localização e distância aproximada dos pontos de coleta de amostras de água até a linha da costa.....	19
Tabela 2: Parâmetros cromatográficos utilizados.....	20
Tabela 3 – Parâmetros das curvas analíticas dos íons analisados por cromatografia.....	21
Tabela 4 – Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os íons analisados por cromatografia.....	22
Tabela 5 – Resultados médios observados para pH, condutividade elétrica, salinidade, ânions e cátions nas saídas de campo.....	24
Tabela 6 – Coeficientes de correlação linear para os parâmetros analisados.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IFFluminense – Instituto Federal Fluminense.

LabFoz – Laboratório de Análise e Monitoramento de Águas.

ANA – Agência Nacional das Águas

Agevap – Agência da Bacia do Rio Paraíba do Sul

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

RPS – Rio Paraíba do Sul

ABRH – Associação Brasileira de Recursos Hídricos

SBRH – Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos

SNIRH – Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

CEIVAP – Comitê de integração da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul

PCA – *Principal Component Analysis*

HCA – *Hierarchical Cluster Analysis*

AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA INTRUSÃO SALINA NO RIO PARAÍBA DO SUL EM SÃO JOÃO DA BARRA, RJ

RESUMO

A bacia do rio Paraíba do Sul apresenta área de drenagem nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, uma das regiões mais desenvolvidas e populosas do país. Nascendo na serra da Bocaina, em São Paulo, o rio Paraíba do Sul percorre, aproximadamente, 1150 km até sua foz no município de São João da Barra, no estado do Rio de Janeiro. Nas últimas décadas o rio Paraíba do Sul vem apresentando diminuição em sua vazão, por diversos motivos, o que tem causado problemas ao município de São João da Barra, como avanço do mar sobre o território e dificuldades em se tratar água para o abastecimento urbano em algumas épocas do ano. Nesse sentido, o presente trabalho avaliou a intrusão salina no rio Paraíba do Sul através da determinação da salinidade, e ainda, da concentração de alguns íons inorgânicos em 6 pontos distintos distribuídos de Martins Lage até a foz, em 6 saídas de campo, em diferentes períodos. As coletas de amostras foram realizadas durante a maré alta, considerando a maré de Sizígia e observando os valores de vazão do rio durante o período. Para coleta de amostras foram utilizados o barco e a garrafa de Van Dorn, a amostragem foi feita a uma profundidade de 2 metros, na calha central do rio. As análises foram realizadas no LabFoz, do Polo de Inovação Campos dos Goytacazes, os parâmetros analisados foram pH, condutividade e salinidade por métodos eletroquímicos, a concentração de íons inorgânicos por cromatografia de íons ou titulometria, especificamente para quantificação do bicarbonato. Observou-se que assim como a maré interfere na concentração de íons no estuário, também a vazão do rio influencia na diluição dos mesmos e, conseqüentemente, altera a salinidade.

Palavras-chave: Salinidade. Íons. Vazão.

SALINE INTRUSION EVALUATION IN THE PARAÍBA DO SUL RIVER IN SÃO JOÃO DA BARRA, RJ

ABSTRACT

The Paraíba do Sul river basin has a drainage area in the states of São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, one of the country's most developed and populous region. Born in the Serra da Bocaina, in São Paulo, the Paraíba do Sul river travels approximately, 1150 km to its mouth in the municipality of São João da Barra, in the state of Rio de Janeiro. In recent decades, the Paraíba do Sul river has been decreasing in its flow, for several reasons, which has caused problems in the municipality of São João da Barra, as advancing the sea on the territory and difficulties in treating water for urban supply in some times of the year. In this sense, the present study evaluated the saline intrusion in the Paraíba do Sul river through the determination of salinity, and also evaluated the concentration of some inorganic ions in 6 distinct points distributed from Martins Lage to the mouth, in 6 field trips in different periods. Sample collections were carried out during high tide, considering de spring tide, and observing the flow values of the river during the period. For collection were used the boat and the bottle of Van Dorn the sampling is made at a depth of 2 meters. The analyses were carried out at LabFoz, from Polo de Inovação Campos dos Goytacazes, the parameters analyzed were pH, conductivity and salinity by electrochemical methods, the concentration of inorganic ions by ions chromatography or titulometry, specifically for the bicarbonate quantification. It was observed that just as the tide interferes with the concentration of ions in the estuary, so the flow of the river influences its dilution and, consequently, alters salinity.

Keywords: Salinity. Ions. Flow.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	vii
RESUMO.....	viii
<i>ABSTRACT</i>	ix
APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	1
ARTIGO CIENTÍFICO 1: INTERFERÊNCIA DA VAZÃO NA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS PRÓXIMO À FOZ DO RIO PARAÍBA DO SUL, RJ.....	03
1. INTRODUÇÃO.....	04
2. MATERIAL E MÉTODO.....	06
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	09
4. CONCLUSÃO.....	12
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	12
ARTIGO CIENTÍFICO 2: ESTUDO DA INTRUSÃO SALINA NO RIO PARAÍBA DO SUL.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. MATERIAL E MÉTODO.....	18
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4. CONCLUSÃO.....	34
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DA DISSERTAÇÃO.....	37

APRESENTAÇÃO

De acordo com a definição de Cameron e Pritchard (1963), os estuários são corpos de água costeiros, semifechados, com ligação direta com o mar, onde a água salgada é diluída pela água doce proveniente da drenagem do continente. São ambientes transicionais de característica peculiares e de alta complexidade. A partir dessa definição é possível inferir a importância do aporte de água doce para este sistema costeiro, a mesma é trazida pelo rio e atua no equilíbrio dos processos estuarinos. Sendo assim, alterações na descarga de água doce, tanto as alterações naturais como as alterações causadas pelo homem, podem interferir na hidrodinâmica do sistema.

O estuário de Atafona, em São João da Barra-RJ, recebe água doce do rio Paraíba do Sul, que nasce na Serra da Bocaina em São Paulo, passando por Minas Gerais e Rio de Janeiro, sendo um importante recurso hídrico para o abastecimento de grande parte dos estados de São Paulo e Rio de Janeiro. Este rio vem sofrendo degradações ambientais devido a atividades antrópicas como: transposições, atividades industriais, atividades agrícolas, despejo de esgoto urbano, entre outros. O rio também está sujeito ao assoreamento, a alterações no seu regime hidráulico e na produção de sedimentos. Todos esses impactos ocorrem em grande parte devido ao aumento da demanda de uso do rio (Santos et al, 2015) e levam à diminuição do seu volume de água no encontro com o mar.

Os principais usos das águas do rio Paraíba são: abastecimento, diluição de esgotos, irrigação e geração de energia elétrica, destacando-se como principal manancial de abastecimento do estado do Rio de Janeiro. Na barragem de Santa Cecília, até 60 % do volume do rio Paraíba do Sul é transferido para o rio Guandu. Esse sistema, Paraíba do Sul/Guandu, merece grande destaque, pois praticamente todo o abastecimento de água e a energia elétrica da cidade do Rio de Janeiro dependem do mesmo (ANA, 2018; AGEVAP, 2018). As construções dessas barragens e das transposições ao longo do curso do rio Paraíba do Sul, dentre outros motivos, fizeram com que a vazão em sua foz diminuísse drasticamente nas últimas décadas e isso vem trazendo graves problemas ao município de São João da Barra, RJ. Dentre eles, destacam-se o avanço do mar sobre seu território (Ferreira, 2017) e a dificuldade, em alguns períodos, de se captar água doce do rio para tratamento e distribuição à população (O DIA, 2014). Um possível agravante para essa situação é a interligação entre o rio Paraíba do Sul e o sistema Cantareira, importante fonte de água para o abastecimento da grande São Paulo, que ficou pronta em março de 2018. As obras dessa interligação já foram entregues e a capacidade é de transferir até 5,1 mil litros de água por segundo (G1-VALE DO PARAÍBA E REGIÃO, 2018).

Nesse contexto, o presente trabalho avaliou o pH, a condutividade elétrica e a salinidade em 6 pontos do rio Paraíba do Sul próximos a sua foz. Além desses parâmetros, foram determinadas as concentrações de íons inorgânicos (cloreto, fluoreto, brometo, nitrato, nitrito, sulfato, fosfato, sódio,

cálcio, magnésio, amônio, potássio e bicarbonato). Esses dados podem indicar a atual extensão da intrusão salina na foz do rio Paraíba do Sul considerando a sazonalidade no período de um ano. Os resultados encontrados podem contribuir para comparações futuras e para o melhor entendimento deste fenômeno natural que vem sofrendo alterações em razão de atividades antrópicas.

A dissertação resultante desse trabalho está sendo apresentada na forma de dois artigos. O primeiro artigo elaborado, intitulado “Interferência da vazão na concentração de íons próximo à foz do Rio Paraíba do Sul, RJ” aborda comparações entre os valores de vazão do rio e os resultados encontrados para as concentrações de íons inorgânicos, inferindo sobre a capacidade de diluição deste corpo hídrico. Além de abordar parâmetros como pH, condutividade elétrica e salinidade. O artigo em questão foi publicado, em formato de artigo completo, nos anais do XXIII SBRH – Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos (ISSN 2318-0358), um evento da ABRH – Associação Brasileira de Recursos Hídricos, que aconteceu entre 24 e 28 de novembro de 2019 em Foz do Iguaçu, PR. Disponível para acesso em: <http://anais.abrh.org.br/works/5535>.

O segundo artigo elaborado, intitulado “Estudo da intrusão salina no rio Paraíba do Sul”, avaliou os mesmos parâmetros do artigo 1, usando a mesma metodologia, porém com maior tempo de observação, ao todo foram 6 saídas de campo para coleta de amostras. E ainda o acréscimo de um ponto de coleta, situado próximo a captação da CEDAE em São João da Barra, RJ, sugerido pela banca avaliadora do artigo 1, durante a Qualificação do mestrado. Este segundo artigo será submetido para publicação na revista Water, ISSN 2073-4441, classificação A2 no Qualis Capes na área de avaliação engenharias I.

ARTIGO CIENTÍFICO 1

(Artigo completo no formato publicado nos anais do XXIII SBRH – Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos
ISSN 2318-0358 - <http://anais.abrh.org.br/works/5535>)

INTERFERÊNCIA DA VAZÃO NA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS PRÓXIMO À FOZ DO RIO PARAÍBA DO SUL, RJ

*Carolina Ramos de Oliveira Nunes*¹; *Higor Lima da Silva Pré*²; *Gabriel da Glória Menezes*³;
*Vicente de Paulo dos Santos Oliveira*⁴ & *Thiago Moreira de Rezende Araújo*⁵

RESUMO - A vazão do rio Paraíba do Sul vem apresentando tendências negativas nas últimas décadas, sendo um dos fatores que provavelmente colaboram com o avanço do mar no território do município de São João da Barra, RJ e, conseqüentemente, com a salinização do rio. Nesse contexto, o presente trabalho avaliou a influência da vazão na concentração de íons próximo à foz desse corpo hídrico. Foram coletadas amostras em duas saídas de campo, a primeira no dia 25 setembro de 2018 e a segunda no dia 19 de fevereiro de 2019, em 5 pontos distintos, em condição de maré de sizígia. Os parâmetros analisados foram pH, condutividade e salinidade, por métodos eletroquímicos, os ânions (fluoreto, cloreto, nitrito, nitrato, brometo, fosfato e sulfato) e cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio), por cromatografia iônica, e bicarbonato, por titulação. Os testes realizados evidenciaram a importância da vazão para qualidade da água quando a diminuição da mesma promove um aumento significativo nas concentrações dos íons estudados a montante da foz do rio Paraíba do Sul.

ABSTRACT - Paraíba do Sul river flow has presented negative trends in the last decades, being one of the factors that probably collaborate with the advancement of the sea in the São João da Barra, RJ, municipality territory and, consequently, with the river salinization. In this context, the present work evaluated the flow's river influence in the ions concentration near its mouth. Samples were collected in different times, the first, on September 25, 2018 and, the second, on February 19, 2019, in 5 distinct points, both in spring tide. The parameters analyzed were pH, conductivity and salinity by electrochemical methods, anions (fluoride, chloride, nitrite, nitrate, bromide, phosphate and sulfate) and cations (sodium, ammonium, potassium, calcium and magnesium) by ion chromatography and bicarbonate by titration. The tests carried out evidenced river flow importance for water quality, since the water volume decrease promoted a significant increase at concentrations the ions studied upstream the Paraíba do Sul river mouth.

Palavras-Chave Cromatografia iônica; salinização; estuário.

¹) Mestranda em Engenharia Ambiental pelo Instituto Federal Fluminense - campus Macaé. Rodovia Amaral Peixoto, km 164, Imboassica, Macaé, RJ (22) 999984784, carolramosnunes@yahoo.com.br

²) Graduando em Ciências da Natureza pelo Instituto Federal Fluminense - campus Campos Centro. Rua Dr. Siqueira, 273, Pq Tamandaré, Campos dos Goytacazes, RJ (22) 997492857, higor.pre@gmail.com

³) Graduando em Ciências da Natureza pelo Instituto Federal Fluminense - campus Campos Centro. Rua Dr. Siqueira, 273, Pq Tamandaré, Campos dos Goytacazes, RJ (22) 997753540, gmenezes2011@gmail.com

⁴) Doutor em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) Pró-Reitor de Pesquisa, Extensão e Inovação Instituto Federal Fluminense - reitoria. Rua Coronel Walter Kramer, 357, Pq Santo Antônio, Campos dos Goytacazes, RJ (22) 988413441, vsantos@iff.edu.br

⁵) Doutor em Ciências Naturais pela Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) Professor do Instituto Federal Fluminense – Smart campus Polo de Inovação Campos dos Goytacazes. Br 356, km 158, Martins Lage, Campos dos Goytacazes, RJ (22) 999661006, taraujo@iff.edu.br

INTRODUÇÃO

Ambientes costeiros, mais especificamente, os estuários, são ambientes de alta complexidade que dificultam previsões em relação ao seu comportamento. Essa complexidade tem relação com os diversos interferentes encontrados nesses ambientes, como: diferenças na vazão do rio e nas correntes de maré, morfologia do canal, distribuição de fauna e flora, sazonalidades, entre outros. Sendo assim, são de grande importância estudos que possibilitem o entendimento dos processos hidrodinâmicos presentes nos estuários assim como dos processos de transporte característicos desses ambientes (Costa *et al.* 2017).

A área de estudo, o estuário de Atafona, em São João da Barra-RJ, é foz do rio Paraíba do Sul. A bacia desse rio, Figura 1, abrange um território de aproximadamente 62074 km², apresentando área de drenagem nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, uma das regiões mais desenvolvidas e populosa do país. O rio Paraíba do Sul possui comprimento de aproximadamente 1.150 km, nasce em São Paulo. Seus principais usos são: abastecimento, diluição de esgotos, irrigação e geração de energia elétrica, destacando-se como principal manancial de abastecimento do estado do Rio de Janeiro (CEIVAP, 2019).

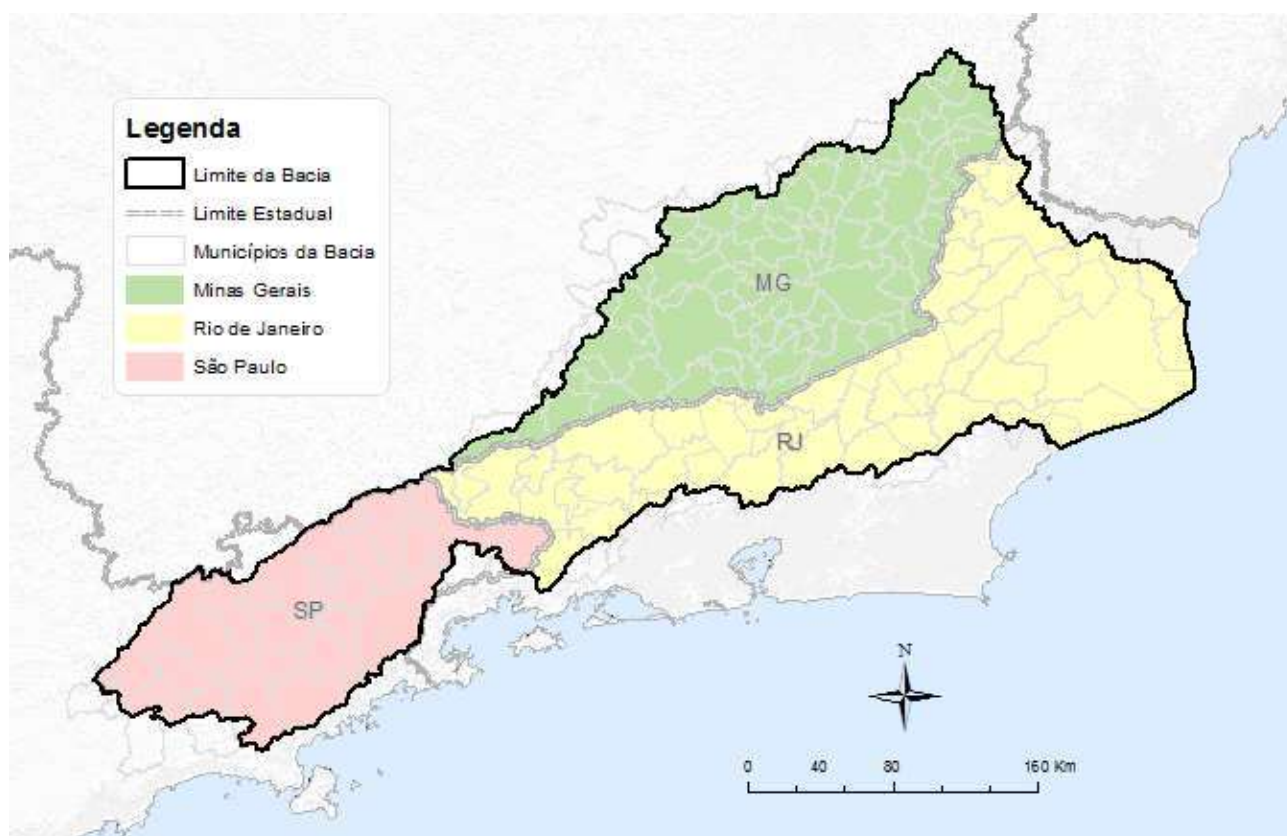


Figura 1 -Bacia Hidrográfica do rio Paraíba do Sul.

Fonte: CEIVAP, 2019.

Nas últimas décadas, a vazão do rio Paraíba do Sul em sua foz diminuiu (Marengo e Alves, 2005) ocasionando graves problemas ao município de São João da Barra, RJ. Dentre eles, destacam-se o avanço do mar sobre seu território (Ferreira, 2017) e a dificuldade, em alguns períodos, de se captar água doce do

rio para tratamento e distribuição à população (O DIA, 2014) já que, com a diminuição da vazão, toda região costeira próxima ao estuário sofre alterações, devido à ausência de equilíbrio no transporte de material de origem continental e marinha. A diminuição da vazão reflete no estuário, na zona costeira, ocasionando maior impacto de agentes físicos sobre o ecossistema de manguezal com alterações no transporte de sedimentos de origem marinha e avanço da cunha salina, podendo ocorrer migração do ecossistema para regiões superiores (Smiderle *et al.* 2019).

Marengo e Alves (2005) listam as possíveis causas para redução nas vazões e cotas do rio Paraíba do Sul, entre elas: efeitos antropogênicos de uso da água com construção de barragens e açudes para abastecimento e produção de energia; desvios para uso na agricultura, alterações na ocupação e uso do solo; mudanças no canal devido assoreamento, sedimentação e deposição de sedimentos e mudanças no regime e distribuição das chuvas na bacia. Ainda neste estudo, Marengo e Alves (2005) concluem que as vazões do rio Paraíba do Sul, estudadas na série histórica, apresentam tendência negativa nos últimos 50 anos que não parece estar relacionada com alterações nas precipitações da bacia e sim a um possível impacto de natureza antropogênica na forma de gerenciamento dos recursos hídricos.

Na barragem de Santa Cecília, por exemplo, até 60% do volume do rio Paraíba do Sul é transferido para o rio Guandu. Esse sistema, Paraíba do Sul/Guandu, merece grande destaque, pois praticamente todo o abastecimento de água e a energia elétrica da cidade do Rio de Janeiro dependem do mesmo (ANA, 2018; AGEVAP, 2018). As construções dessas barragens e das transposições ao longo do curso do rio Paraíba do Sul, dentre outros motivos, fizeram com que a vazão em sua foz diminuísse drasticamente.

A análise da concentração de alguns íons nas águas do rio pode indicar a salinização do mesmo e deduzir sobre a influência da vazão nesse processo. Os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ foram utilizados por Santos *et al.* (2009) no estudo do processo de salinização de rios urbanos, juntamente com parâmetros físico-químicos como pH e condutividade elétrica. Nesse estudo, verificou-se que a concentração de sódio sofre influência apenas do fator diluição sendo assim considerado um ótimo parâmetro para indicar o processo de salinização.

A cromatografia iônica é uma técnica analítica amplamente utilizada para analisar cátions e ânions presentes na água doce. A caracterização iônica de águas salinas e salobras utilizando a técnica de cromatografia iônica foi realizada por Monteiro *et al.* (2011) comprovando-se a eficiência da técnica também para esse tipo de amostra. Foi possível analisar sete ânions, cinco cátions e o nitrogênio amoniacal em um período de tempo inferior ao das técnicas convencionais, utilizando um pequeno volume de amostra, com reprodutibilidade e sensibilidade similar aos métodos internacionalmente adotados.

Nesse contexto, o presente trabalho utilizou a técnica de cromatografia iônica para avaliar a concentração de alguns íons próximo à foz do rio Paraíba do Sul aliada a outros parâmetros como pH,

condutividade e salinidade, visando inferir sobre a influência da vazão do rio na concentração desses parâmetros na região estudada.

MATERIAL E MÉTODOS

Como já mencionado, o principal objetivo do presente trabalho foi avaliar a interferência da vazão do rio Paraíba do Sul na concentração de íons próximo a sua foz, no município de São João da Barra, RJ. Para realizar esta avaliação dados da vazão foram coletados na página da ANA – Agência Nacional de Águas, HIDROWEB – Sistemas de Informações Hidrológicas SNIRH. Nesta página é possível ter acesso a dados recentes e séries históricas da vazão do rio Paraíba do Sul medidas em Campos dos Goytacazes na estação Campos – Ponte Municipal, código: 58974000 / 02141002, sob responsabilidade da ANA e operada pela CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (HIDROWEB, 2019).

Além do levantamento de dados sobre a vazão, amostras de água do rio Paraíba do Sul foram coletadas em cinco pontos distribuídos entre a localidade de Martins Lage, em Campos dos Goytacazes, RJ e a foz, no Pontal de Atafona em São João da Barra, RJ. O objetivo foi analisar a concentração de íons nessas amostras e também outros parâmetros como pH, condutividade elétrica e salinidade.

Coletas das amostras

As amostras de água do rio Paraíba do Sul foram coletadas em 5 pontos (Figura 2) definidos previamente pelo sistema de coordenadas geográficas com utilização do GPS map 76Cx – Garmin, posteriormente as coordenadas foram lançadas no programa Google Earth - Datum WGS84 para elaboração da figura. Sendo, ponto 1 21°44'18.02"S; 41°12'28.02"O, ponto 2 21°42'12.17"S; 41°9'34.94"O, ponto 3 21°38'50.95"S; 41°5'22.22"O, ponto 4 21°37'26.70"S; 41°3'14.60"O e ponto 5 21°37'5.91"S; 41°2'15.87"O. Os pontos citados distribuem-se do Polo de Inovação Campos dos Goytacazes, em Martins Lage, até bem próximo à foz do rio em São João da Barra, a distância do ponto 1 até a foz, em linha reta, é de, aproximadamente, 24 km.

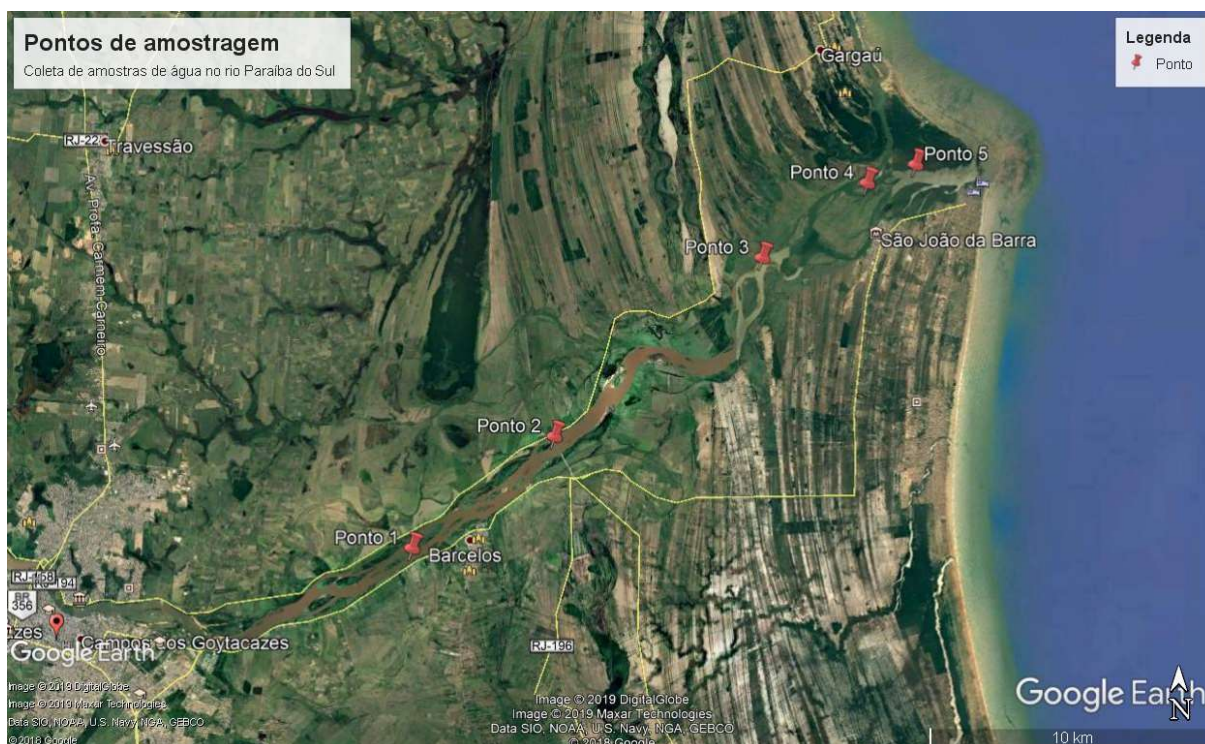


Figura 2 – Pontos de coleta de amostras de água. Sistemas de coordenadas geográficas. Datum WGS84 Fonte: Google Earth

Foram realizadas duas saídas de campo, uma em setembro de 2018 e outra em fevereiro de 2019. Em ambas, as coletas foram realizadas em maré de Sizígia ou maré Viva, com grande amplitude, e para a realização das mesmas foi utilizado o barco do Polo de Inovação Campos dos Goytacazes. As coletas foram realizadas na porção central do rio, para evitar interferência das margens, a uma profundidade de 2 metros, com utilização da garrafa de Van Dorn, utensílio próprio para coletas de amostras de água em rios, e armazenadas em frascos de polipropileno com capacidade de 500 mL.

Análises das amostras

As análises das amostras foram realizadas, em triplicata, no LabFoz – Laboratório de Análise e Monitoramento de Águas, no Polo de Inovação Campos dos Goytacazes do Instituto Federal Fluminense.

Para determinação do pH foi utilizado pHmetro Thermo Orion Star A214, a condutividade elétrica foi medida utilizando-se condutímetro Digimed DM-32, e para a avaliação da salinidade utilizou-se a sonda multiparâmetros Hanna Instruments HI 9829, todos calibrados antes das análises.

Com relação às análises dos íons, a técnica majoritariamente utilizada foi a cromatografia iônica, que possui fase estacionária em coluna e fase móvel líquida. Na tabela 1 encontram-se os parâmetros do método e as especificações para realização do teste de ânions e cátions. Para realização deste teste uma alíquota de aproximadamente 60 mL de cada amostra foi filtrada em membrana de

acetato de celulose de 45 μm da Analítica com uso de seringa *luer lock*. As amostras filtradas foram injetadas no cromatógrafo de íons Metrohm 883 Basic IC Plus acoplado ao amostrador 863 Compact Autosampler. Os íons analisados por esse método foram: os cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio) e os ânions (cloreto, fluoreto, brometo, nitrato, nitrito, fosfato e sulfato).

Tabela 1: Parâmetros cromatográficos utilizados para a realização das análises de ânions e cátions.

Parâmetros	Valores ou especificações	
	Ânions	Cátions
Fase móvel	NaHCO ₃ (1,0 mmol L ⁻¹) e Na ₂ CO ₃ (3,2 mmol L ⁻¹)	H ₂ C ₂ O ₄ (2,7 mmol L ⁻¹)
Solução do supressor	H ₂ SO ₄ (0,10 mol L ⁻¹)	-
Coluna	Metrosep A Supp 5 - 150/4.0 da Metrohm	Metrosep C4 – 150/4.0 da Metrohm
Pré-coluna	Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 da Metrohm	Metrosep C4 – Guard/4.0 da Metrohm
Pressão	10,0 mPa	7,5 mPa
Volume injetado	20 μL	20 μL
Tempo da corrida	20 minutos	22 minutos

Ainda com relação às análises dos íons por cromatografia, o método da padronização externa foi utilizado para a confecção das curvas analíticas necessárias para quantificação dos mesmos e os métodos de análise foram validados previamente segundo o que preconizam Ribani *et al.* (2004). De forma resumida, na validação dos métodos foram avaliados parâmetros como: linearidade e os limites de quantificação e de detecção para cada íon que foi analisado.

Para a avaliação da linearidade soluções com concentrações iguais a 0,10; 1,00; 2,50; 5,00 e 10,00 mg L⁻¹, para os ânions, e 0,10; 1,00; 2,50; 5,00; 10,00 e 20,00 mg L⁻¹, para os cátions, foram preparadas a partir de soluções padrões multiânions e multicátions, respectivamente, ambas adquiridas da SpecSol, Brasil. Após o preparo das soluções as mesmas foram injetadas no cromatógrafo e as áreas obtidas para cada analito nas diferentes concentrações foram utilizadas para as confecções das curvas analíticas.

Para a determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foi utilizado o método baseado em parâmetros da curva analítica. As equações que foram utilizadas nesse processo são mostradas a seguir, equações 1 e 2.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (1)$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (2)$$

Onde, S é o coeficiente angular da curva analítica para cada analito e s é a estimativa do desvio padrão da resposta do branco, o qual foi obtido através das áreas dos ruídos oriundos da injeção de cinco brancos (água ultrapura) no cromatógrafo de íons.

Também foi determinado o íon bicarbonato (HCO_3^-) através do método da alcalinidade. Ou seja, por titulação com ácido sulfúrico $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ e uso dos indicadores fenolftaleína e verde de bromocresol.

Os dados obtidos nas análises foram comparados entre si e relacionados com as vazões encontradas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de alguns parâmetros físico-químicos encontrados nas amostras de água coletadas no rio Paraíba do Sul são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Resultados médios encontrados para os parâmetros pH, condutividade e salinidade.

Saída 1 - 25/09/2018 Maré de Sizígia coeficiente: 92 Vazão RPS $252,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$				Saída 2 - 19/02/2019 Maré de Sizígia coeficiente: 108 Vazão RPS $384,16 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$			
Ponto s	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Salinidade (‰)	Ponto s	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Salinidade (‰)
P1	8,51	100,57	0,040	P1	8,11	64,96	0,020
P2	8,79	92,73	0,030	P2	8,10	62,12	0,020
P3	8,84	93,06	0,030	P3	8,26	63,33	0,020
P4	8,59	95,79	0,040	P4	8,42	62,72	0,030
P5	8,38	1295,43	0,660	P5	8,32	460,73	0,250

Analisando os resultados é possível perceber que o parâmetro pH não apresenta grandes variações ao longo dos pontos de coleta, da mesma forma se mantém em valores próximos quando se comparam os resultados das duas saídas. No entanto, o mesmo não se observa para os parâmetros: condutividade e salinidade. No ponto 5 há uma variação positiva para tais parâmetros em relação aos pontos anteriores, esse aumento nos valores de condutividade e salinidade é explicado pela proximidade com o mar. É possível observar ainda uma variação nos resultados de condutividade e salinidade em relação as duas saídas em todos os pontos, neste caso, possivelmente explicada pela diferença de vazão. Visto que, na saída 1 a vazão do rio Paraíba do Sul apresentava-se cerca de $120 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ menor quando comparada à saída 2, contribuindo para um aumento de, aproximadamente, 181% e 164% nos valores de condutividade e salinidade, respectivamente, no ponto 5 da saída 2 para a saída 1.

No trabalho de caracterização da qualidade da água da foz do rio São Francisco, Santana *et al.* (2017) realizaram a medição da salinidade e condutividade em pontos distintos da foz evidenciando a interferência da maré nesse parâmetro e, também, suas variações não naturais devido à baixa vazão do rio.

Para os íons que foram analisados por cromatografia iônica, como já mencionado, foi necessário a confecção de curvas analíticas. De acordo com a ANVISA, na Resolução Re n° 899 de 29 de maio de 2003, se houver relação linear aparente os resultados deverão ser tratados por métodos estatísticos apropriados para determinação do coeficiente de correlação e equação da reta. Ainda segundo a ANVISA, o critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação (r) deve ser = 0,99 (ANVISA, 2019).

Desta forma, na tabela 3, encontram-se as equações das retas e os valores do coeficiente de correlação de Pearson (r) que foram obtidos nessa etapa do trabalho.

Tabela 3 – Parâmetros das curvas analíticas dos íons analisados por cromatografia.

	Equação da reta	*r		Equação da reta	*r
F ⁻	y = 0,3252x - 0,0642	0,9984	Na ⁺	y = 0,2370x + 0,103	0,9999
Cl ⁻	y = 0,2042x - 0,0323	0,9977	NH ₄ ⁺	y = 0,2997x - 0,0511	0,9998
NO ₂ ⁻	y = 0,1277x - 0,0203	0,9994	K ⁺	y = 0,1358x + 0,0063	0,9999
Br ⁻	y = 0,0821x - 0,0124	0,9988	Mg ²⁺	y = 0,4947x + 0,0403	0,9999
NO ₃ ⁻	y = 0,1029x - 0,0154	0,9987	Ca ²⁺	y = 0,1896x + 0,1657	0,9998
PO ₄ ³⁻	y = 0,0516x - 0,0139	0,9983			
SO ₄ ²⁻	y = 0,1407x - 0,0039	0,9990			

*Coeficiente de correlação de Pearson

Também foram calculados, na validação do método, o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para cada ânion e cátion analisado por cromatografia. A tabela 4 apresenta as estimativas do desvio padrão para a área do branco (s), o coeficiente angular da equação da reta (a) e os limites de detecção e quantificação determinados para cada analito.

Tabela 4 – Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os íons analisados por cromatografia.

*s	**a	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	*s	**a	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
	0,3252	0,0091	0,0275	Na ⁺	0,2370	0,0125	0,0377
	0,2042	0,0145	0,0438	NH ₄ ⁺	0,2997	0,0098	0,0298
	0,1277	0,0231	0,0700	K ⁺	8,94 x 10 ⁻⁴	0,1358	0,0217
8,94 x 10 ⁻⁴	0,0821	0,0360	0,1089	Mg ²⁺	0,4947	0,0060	0,0181
	0,1029	0,0287	0,0869	Ca ²⁺	0,1896	0,0156	0,0472
	0,0516	0,0572	0,1733				
	0,1407	0,0210	0,0636				

*estimativa do desvio padrão para a área do branco (n=5) e **coeficiente angular da equação da reta obtido na curva analítica para cada íon

Os resultados encontrados para ânions e cátions estão apresentados na tabela 5. Os mesmos são as médias obtidas das triplicatas realizadas. Todos os íons foram analisados por cromatografia iônica, exceto o bicarbonato (HCO₃⁻) que foi analisado por titulação através do método de alcalinidade.

Tabela 5 – Resultados médios observados para ânions e cátions

Saída 1 - 25/09/2018 Maré de Sizígia coeficiente: 92 Vazão do rio 252,8 m ³ s ⁻¹						Saída 2 - 19/02/2019 Maré de Sizígia coeficiente: 108 Vazão do rio 384,16 m ³ s ⁻¹					
ÂNIONS (mg L ⁻¹)						ÂNIONS (mg L ⁻¹)					
Ponto	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σ	Ponto	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σ
P1	7,256	4,526	6,052	32,363	50,197	P1	5,030	3,327	4,229	26,200	38,786
P2	7,404	4,397	6,147	33,473	51,421	P2	4,786	3,355	4,182	28,540	40,864
P3	7,323	4,270	5,917	32,820	50,330	P3	4,599	3,124	3,966	26,610	38,299
P4	8,568	4,241	5,936	33,373	52,119	P4	4,732	2,924	3,938	28,960	40,554
P5	371,686	4,555	59,903	39,253	475,397	P5	152,979	2,853	20,586	27,990	204,407
CÁTIONS (mg L ⁻¹)						CÁTIONS (mg L ⁻¹)					
Ponto	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σ	Ponto	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σ
P1	9,303	3,162	1,236	14,423	28,123	P1	6,416	2,614	2,336	12,108	23,474
P2	9,409	3,091	1,217	14,641	28,358	P2	6,255	2,481	2,350	12,204	23,290
P3	9,239	3,029	1,206	14,817	28,292	P3	6,130	2,456	2,405	12,194	23,184
P4	10,362	3,415	1,303	15,181	30,260	P4	6,206	2,436	2,447	14,053	25,142
P5	235,028	10,396	37,538	21,905	304,868	P5	76,836	4,342	19,369	22,729	123,276

Alguns íons analisados apresentaram valores abaixo dos limites de detecção ou quantificação, são eles: fluoreto, nitrito, brometo, fosfato e amônio, por esse motivo não estão apresentados na tabela 5.

Analisando os resultados encontrados para ânions, observa-se grandes variações quando se compara as concentrações dos ânions cloreto e sulfato do ponto 5 para os demais em ambas as saídas, provavelmente, por interferência do mar. Já os íons nitrato e bicarbonato não apresentam grandes diferenças neste ponto em relação aos demais, também para as duas saídas. Para os cátions, a variação nas concentrações do ponto 5 para os demais é observada no sódio, no potássio, no magnésio e no cálcio, indicando que todos esses cátions sofrem interferência do mar em suas concentrações.

Observando, na tabela 5, o somatório de todos os ânions e cátions na saída 1 e na saída 2 verifica-se o quanto a vazão do rio interfere nessas concentrações. A diminuição da vazão em aproximadamente 120 m³ por segundo, como identificado na comparação das saídas 1 e 2, promove um aumento de, aproximadamente, 132% na concentração dos ânions e 147% na concentração dos cátions, quando se analisa o ponto 5. Nos demais pontos (P1, P2, P3 e P4) o aumento na concentração dos íons também foi observado com a diminuição da vazão, para os ânions esse aumento foi, em média, de 28% e para os cátions 21%.

As concentrações de Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ e Cl⁻, obtidas também por cromatografia iônica, foram utilizadas por Souto *et al.* (2015) para evidenciar mudanças nas características químicas do rio Solimões relacionadas à tendência de diluição das águas.

CONCLUSÃO

Com o estudo desenvolvido é possível inferir que a vazão do rio é um parâmetro extremamente relevante para a qualidade da água do mesmo já que a vazão promove a diluição de diversos compostos químicos. Foi possível concluir que a diminuição da vazão aumenta a concentração de íons e, provavelmente, de outras espécies químicas no corpo hídrico. Desta forma, se a vazão do rio Paraíba do Sul mantiver a tendência negativa, o estuário de Atafona e o município de São João da Barra podem sofrer ainda mais as consequências do avanço do mar sobre o território e da salinização do rio.

REFERÊNCIAS

AGEVAP - Agência da Bacia do Rio Paraíba do Sul. Rio Guandu. Disponível em: <http://www.comiteguandu.org.br/rio-guandu.php>. Acesso em: 21/09/2018.

ANA – Agência Nacional das Águas. Estudos Auxiliares para a gestão de risco de inundações Bacia do rio Paraíba do Sul. Disponível em: gripbsul.ana.gov.br/ABacia.html_Acesso em: 21/09/2018.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução Re nº 899 de 23 de maio de 2003. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b. Acesso em: 25/02/2019.

COSTA, N. C. D. B.; VENÂNCIO, S. S.; PINHO, J. L. S.; VIEIRA, J. M. P. (2017) “*Análise Hidrodinâmica do estuário do rio Lima, Portugal, a partir de simulação numérica*”. Ambiente e Água. Vol. 12 n 3. P 476-488. Taubaté. May-jun 2017.

FERREIRA, L. (2017) Avanço do Mar de Atafona, em São João da Barra, é discutido no V Encontro Estadual de Comitês de Bacias Hidrográficas. Reportagem do Grupo OZK. Disponível em: <http://www.portalozk.com/vaf/noticias/cidades/avanco-do-mar-de-atafona-em-sao-joao-da-barra-e-discutido-no-v-encontro-estadual-de-comites-de-bacias-hidrograficas/7124/> Acesso em: 16/04/2018.

HIDROWEB – Sistema de informações hidrológicas (SNIRH). Disponível em: http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/medicoes_historicas_abas.jsf Acesso em: 19/02/2019.

MARENGO, J.A.; ALVES, L.M. (2005) “*Tendências hidrológicas da bacia do rio Paraíba do Sul*”. Revista Brasileira de Meteorologia. V.20, n.2, 215-226.

MONTEIRO, L.R.; GONÇALVES, C.; COTRIM, M.B.; PORFÍRIO, D.M.; PIRES, M.A.F. (2011) “*Caracterização iônica de águas salinas e salobras por cromatografia de íons*”. V Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Oceanografia e Políticas Públicas. Santos, SP.

O DIA. Língua salina contamina água em São João da Barra, 2014. Disponível em: https://odia.ig.com.br/_conteudo/odiaestado/2014-10-22/lingua-salina-contamina-agua-em-sao-joao-da-barra.html. Acesso em: 20/07/2018.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. (2004) “*Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*”. Química Nova. Vol.27(5): 771-780.

SANTANA, N.R.F.; NETTO, A.O.A.; GARCIA, C.A.B. (2017) “*Qualidade da água da foz do rio São Francisco*”. 14º Congresso Nacional de Meio Ambiente. Poços de águas termais e minerais. 2º Simpósio de águas termais e minerais de Poços de Caldas. Poços de Caldas, MG.

SANTOS, J. S.; SANTOS, M.J.S.; SANTOS, M.L.P. (2009) “*Parâmetros indicativos do processo de salinização em rios urbanos do semi-árido brasileiro*”. Revista Química Nova. Vol. 32, No. 6, 1534-1538.

SIGA-CEIVAP – Sistemas de Informações Geográficas e Geoambientais da bacia Hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Disponível em: <<http://sigaceivap.org.br/observatorioEstado>> Acesso em: 10/07/2019.

SMIDERLE, G.; REZENDE, C. E.; SIQUEIRA, J. G.; SUZUKI, M. S. (2019) “O que houve com o Paraíba?” Disponível em: <http://www.uenf.br/portal/index.php/br/o-que-houve-com-o-nosso-rio.html> Acesso em: 24/04/2019.

SOUTO, L.F.L.; OLIVEIRA, T.C.S.; SILVA, M.S.R. (2015) “*Varição espacial da cátions, ânions e variáveis físico-químicas no rio Solimões-Amazonas entre Manaus e Jutai, bacia Amazônica*”. Acta Amazonica. Vol. 45(4): 415-424.

AGRADECIMENTOS ao Polo de Inovação Campos dos Goytacazes do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Fluminense e ao CBH PSI - Comitê de Bacia Hidrográfica Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana.

ARTIGO CIENTÍFICO 2

ESTUDO DA INTRUSÃO SALINA NO RIO PARAÍBA DO SUL, SUDESTE, BRASIL

STUDY OF THE SALINE INTRUSION IN THE PARAÍBA DO SUL RIVER, SOUTHEAST, BRAZIL

Carolina Ramos de Oliveira Nunes - IFFluminense/PPEA

Vicente de Paulo Santos de Oliveira - IFFluminense/PPEA

Thiago Moreira de Rezende Araújo - IFFluminense/PPEA

RESUMO

Diversos trabalhos têm identificado o aumento da intrusão salina em estuários de diferentes regiões e associado o evento a fatores como: sazonalidade, alterações na vazão natural do rio, mudanças climáticas, fenômenos climáticos globais, entre outros. O rio Paraíba do Sul, localizado no sudeste do Brasil, com foz no estado do Rio de Janeiro, vem apresentando tendência de redução da sua vazão nas últimas décadas. Com o objetivo de avaliar alterações químicas relacionadas a intrusão salina no estuário deste corpo hídrico, foram realizadas, entre setembro de 2018 e novembro de 2019, 6 saídas de campo para coleta de amostras de água em 6 pontos, distribuídos da costa até 24 km a montante. As amostras foram coletadas a 2 m de profundidade na calha central do rio, em condição de maré de Sizígia, observando-se os valores da vazão do rio no momento da coleta e considerando o fechamento natural da foz em Atafona. Foram analisados pH, condutividade elétrica, salinidade e concentração de íons. Os resultados mostraram que a vazão é um fator que interfere nos parâmetros analisados, principalmente, nos pontos mais próximos da foz.

Palavras-chave: Vazão. Salinidade. Íons.

ABSTRACT

Several works have identified the increase of saline intrusion in estuaries of different regions and associated the event with factors such as: seasonality, changes in the natural flow of the river, climate change, global climatic phenomena, among others. The Paraíba do Sul River, located in the southeast of Brazil, with its mouth in the state of Rio de Janeiro, has been showing a tendency to reduce its flow in the last decades. In order to evaluate chemical changes related to saline intrusion in the estuary of this water body, 6 field trips were carried out between September 2018 and November 2019 to collect water samples at 6 points, distributed from the coast up to 24 km upstream. The samples were collected at a depth of 2 m in the central channel of the river, both in spring tide, observing the values of the river flow at the time of collection and considering the natural closure of the mouth in Atafona. The

pH, electrical conductivity, salinity and ion concentration were analyzed. The results showed that the flow rate is a factor that interferes in the analyzed parameters, mainly in the points closest to the mouth.

Keywords: *Flow. Salinity. Ions.*

1. INTRODUÇÃO

Os estuários são corpos hídricos costeiros parcialmente fechados, em contato permanente ou periódico com o mar, que possuem aporte de água doce proveniente da drenagem da bacia hidrográfica através de um rio. Trata-se de um ambiente dinâmico e complexo com características específicas relacionadas a mistura de água doce e salgada. A salinidade desse ambiente é tipicamente menor do que a da água salgada natural e varia temporalmente ao longo de seu comprimento. Pode se tornar hipersalino em regiões com alta perda de água por evaporação e com entradas de água doce e salgada insignificantes (POTTER *et al.*, 2010).

Recentemente, diversos trabalhos (Valentim *et al.*, 2018; Xie *et al.* 2017; Chen *et al.*, 2016; Mahmuduzzaman *et al.*, 2014; Déry e Wood, 2005) têm relatado o aumento da intrusão salina, ponto a montante da foz do rio onde a salinidade chega a 0,5 PSU de acordo com o *Venice System*, em estuários relacionando o fenômeno a diferentes fatores. No estuário Mojuim, encontro do rio Pará com o Oceano Atlântico, no nordeste do Pará, Brasil, foram verificadas alterações significativas nos valores de salinidade em diferentes períodos. As análises foram realizadas em meses das estações seca, intermediária e chuvosa, sendo na estação chuvosa encontrados os menores valores, $8,5 \pm 0,8$ PSU, e na seca os maiores, $22,38 \pm 0,61$ PSU. Neste mesmo período, a intrusão salina atingiu 48 km, enquanto que, no período chuvoso, alcançou 32 km, evidenciando assim a interferência da sazonalidade neste processo (VALENTIM *et al.*, 2018). Da mesma forma, o avanço da salinidade foi investigado no rio Minjiang, na província de Fujian, na China, que possui vazão controlada, principalmente, pela barragem Shuikou Dam. A salinidade foi avaliada em 10 pontos do rio em 5 períodos, sendo 2 na estação seca e 3 na chuvosa. Observou-se, na estação seca, água salobra no ponto localizado a 45 km da foz, especialmente quando a vazão à montante era inferior a $754 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. No entanto, na estação chuvosa, com vazões superiores, a salinidade se encontrava em torno de 0,04 PSU no mesmo ponto. As principais diferenças observadas entre os 5 períodos de análise foram atribuídas majoritariamente à descarga à montante, ressaltando a importância do controle da taxa de descarga e do tempo de liberação da água doce em rios com vazão controlada por barragens e reservatórios (XIE *et al.*, 2017).

A intrusão salina também foi relacionada ao possível aumento do nível do mar, devido ao aquecimento global, através de um modelo tridimensional de transporte hidrodinâmico e de salinidade no estuário do rio Yangtze, na China. O modelo utilizado considerou fatores como o nível de marés, a velocidade e a direção do fluxo e a salinidade, sendo validado para esses parâmetros. Através da análise de regressão, uma expressão quadrática quantitativa foi obtida para relacionar salinidade com o aumento do nível do mar. Quatro cenários foram avaliados, o nível do mar atual e possíveis elevações de 0,5, 1 e 2 metros. Observou-se que o aumento do nível do mar moveria as isohalinas (linhas que ligam pontos de mesma salinidade) 0,45; 1; 2 e 5 PSU a montante do estuário de maneira não linear e com distribuição não uniforme. O estudo mostrou ainda que, para os quatro reservatórios avaliados, não seria possível captar água doce no período de seca em um cenário com aumento do nível do mar em 2 metros (CHEN *et al.*, 2016).

Já o estudo realizado no cinturão costeiro de Bangladesh avaliou as causas da intrusão salina naquela região a partir da coleta de dados secundários obtidos em fontes diversas. As causas foram organizadas e discutidas em três grandes grupos: os sistemas naturais, que incluem a localização geográfica, a sedimentação, o aumento do nível do mar e eventos climáticos, como tempestades e maremotos; os sistemas socioeconômicos como as fazendas de cultivo de camarão, a falta de estrutura e manutenção de polders (terrenos baixos alagados nos quais se fazem uso de diques e drenagem por canais para conter avanço da água do mar) e alterações ocasionadas devido as mudanças climáticas; e, ainda, os sistemas políticos com fatores como a má gestão dos recursos hídricos locais, falta de capacitação do governo da região, a inexistência de uma política fluvial de fronteira permitindo que intervenções estruturais à montante, como a construção de barragens em países vizinhos, alterem as condições locais. Para os autores, o somatório de todos esses fatores vem contribuindo para o aumento da intrusão salina na região prejudicando o desenvolvimento local e a manutenção da qualidade de vida da população (MAHMUDUZZAMAN *et al.*, 2014).

De maneira semelhante, Déry e Wood (2005) avaliaram a descarga de água doce no oceano em 64 rios do Canadá por um período de 40 anos (1964 a 2003) através da análise de dados hidrométricos obtidos no *HYDAT (Water Survey of Canada's Hydrometric Database)*. O principal objetivo desse estudo foi avaliar as tendências na vazão dos rios e verificar sua possível relação com as anomalias climáticas globais. Usando o método estatístico não paramétrico Mann-Kendall, o estudo detectou uma tendência decrescente na vazão anual dos 64 rios que foi associada ao declínio das precipitações observado no período. Essas alterações climáticas envolvendo as precipitações foram relacionadas a fenômenos globais como: *El Niño*, *Artic Oscillation* e *Pacific Decadal Oscillation*, principalmente, e, em menor grau, ao *Pacific North American*.

O rio Paraíba do Sul, objeto do presente estudo, localizado no sudeste do Brasil e com sua foz entre os municípios de São João da Barra e São Francisco de Itabapoana, RJ, também tem apresentado tendências negativas em sua vazão nas últimas décadas (MARENGO e ALVES, 2005). Essa observação é atribuída à influência humana, como construções de barragens, reservatórios e transposições, desmatamento de mata ciliar, aumento populacional (MARENGO e ALVES, 2005) e, ainda, a fenômenos climáticos como La Niña (OVALLE *et al.*, 2013). Essa diminuição da vazão contribui diretamente para intensificação da intrusão salina no estuário do rio alterando os seus padrões de salinidade (BARROSO *et al.*, 2019). Esse parâmetro interfere, por exemplo, na disposição de espécies no ambiente estuarino, como mostra o estudo sobre a distribuição de Cladocera, ordem de pequenos crustáceos, no rio Paraíba do Sul. Nele, foram observadas diferentes espécies nas zonas marinha, doce e de mistura do estuário, sendo a salinidade considerada um parâmetro importante ao limitar a ocorrência e distribuição da maioria dessas espécies em diferentes períodos. (STERZA e FERNANDES, 2006). Além de trazer complicações para a população que utiliza a água do rio. Em São João da Barra, RJ, por exemplo, o abastecimento de água já foi interrompido diversas vezes devido a salinidade elevada na água do rio no ponto de captação para tratamento (O DIA, 2014; G1 NORTE FLUMINENSE, 2019).

Os trabalhos que avaliam a intrusão salina, como os citados acima, normalmente, utilizam apenas o parâmetro salinidade para discussão. Porém, a técnica de cromatografia iônica pode contribuir com informações relevantes nesse tipo de estudo, uma vez que, permite a quantificação de cátions e ânions presentes nas águas dos estuários. Em estudo sobre as tendências hidroquímicas de longo prazo no rio Paraíba do Sul, Ovalle *et al.* (2013) utilizaram essa técnica para determinar as concentrações de cloreto e sulfato no período de 1997 a 2007. Ela foi utilizada também por Souto *et al.* (2015) em estudo da variação espacial de cátions e ânions no rio Solimões-Amazonas. Ambos os estudos consideraram a cromatografia iônica eficiente e adequada para as determinações das concentrações de íons em amostras de água de rio. A técnica foi validada por Monteiro *et al.* (2011) para caracterização iônica de águas salobras e salinas, sendo considerada de alta reprodutibilidade e sensibilidade, além de utilizar um pequeno volume de amostra e se desenvolver em curto período de tempo.

Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho foi determinar a salinidade e a concentração de íons no estuário do rio Paraíba do Sul em situação de maré alta de Sízígia, em diferentes períodos, visando avaliar a intrusão salina em sua foz.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de Estudo

A bacia do rio Paraíba do Sul localiza-se inteiramente na região Sudeste do Brasil com área estimada de 62074 km², abrangendo 184 municípios nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais. O rio Paraíba do Sul resulta da confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna na Serra da Bocaina, em São Paulo, e percorre, aproximadamente 1150 km até desaguar na praia de Atafona em São João da Barra, RJ. A população da bacia é estimada em 5,5 milhões de habitantes, destes, 2,4 milhões são residentes do estado do Rio de Janeiro. Dentre os principais usos de suas águas destacam-se, abastecimento, irrigação, diluição de esgotos e geração de energia hidroelétrica (CEIVAP, 2020).

O estuário do rio Paraíba do Sul situa-se entre os municípios de São João da Barra e São Francisco do Itabapoana (latitude 21°37'S e longitude 41°00'W) no norte do estado do Rio de Janeiro, composto por um canal fluvial que deságua em Atafona, e outro, menor, que deságua em São Francisco do Itabapoana (STERZA e FERNANDES, 2006). Como um estuário deltaico típico, apresenta um gradiente estuarino uniformemente distribuído, com zona de mistura que se estende até 6,7 km a montante da linha costeira e com superfície de 8,11 km². A porção a montante é caracterizada por água doce enquanto a porção a jusante é caracterizada por água salgada, sendo que, em períodos de alta vazão, principalmente o período úmido, de novembro a janeiro, o rio domina a região do estuário. Já em condições de baixa vazão do rio, no período seco, de julho a setembro, a intrusão salina é mais pronunciada, e é possível perceber a influência do mar a 1400 m da costa, mesmo em maré baixa (BARROSO *et al.*, 2019; COTOVICZ Jr *et al.*, 2013). Na observação de um ciclo anual, o estuário do rio Paraíba do Sul foi dividido em, aproximadamente, 43% de água doce, 33% de mistura e 21% de água salgada, com base em análises realizadas entre 2006 e 2008 (COTOVICZ Jr *et al.*, 2013).

2.2. Coleta de amostras

Foram realizadas 6 saídas de campo para coleta de amostras de água do rio Paraíba do Sul em um período de 14 meses, de setembro de 2018 a novembro de 2019, nas seguintes datas: 25/09/2018 (S1), 19/02/2019 (S2), 20/05/2019 (S3), 29/08/2019 (S4), 29/10/2019 (S5) e 28/11/2019 (S6). As amostragens foram realizadas em 5 pontos (P1 a P5) de coleta nas 3 primeiras saídas e em 6 pontos (P1 a P6) de coleta nas 3 últimas, figura 1 e tabela 1.

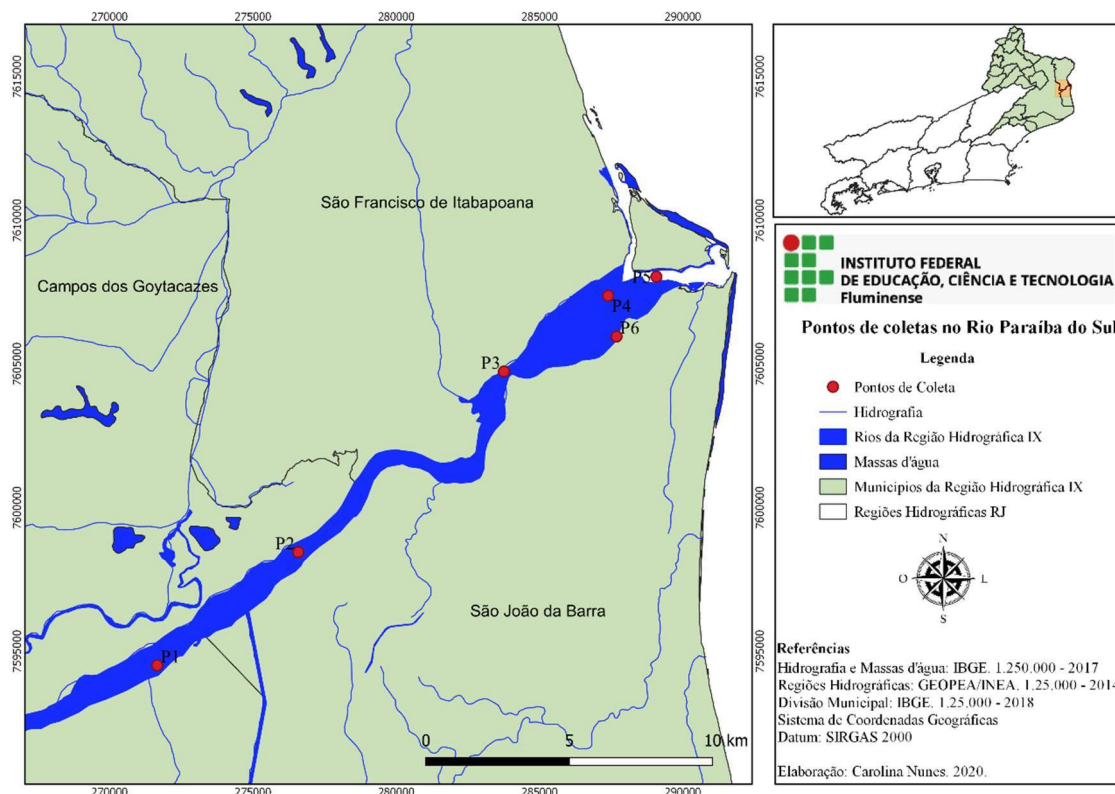


Figura 1 – Mapa com pontos de coleta de amostras. Elaboração própria.

Tabela 1 – Localização e distância aproximada dos pontos de coleta de amostras de água até a linha da costa.

Ponto de Coleta	Coordenadas Geográficas ^a		Distância aproximada da linha da costa
	Sul	Oeste	
Ponto 1	21°44'18.02"	41°12'28.02"	24 km
Ponto 2	21°42'12.17"	41°09'34.94"	18 km
Ponto 3	21°38'50.95"	41°05'22.22"	8 km
Ponto 4	21°37'26.70"	41°03'14.60"	4 km
Ponto 5	21°37'05.91"	41°02'15.87"	2 km
Ponto 6	21°38'13.08"	41°03'05.13"	4 km

^aMarcadas com utilização do GPS map76Cx – Garmin Datum WGS84, equipamento usado em todas as campanhas para localização dos pontos.

Todas as saídas de campo foram conduzidas em condição de maré alta de Sizígia, sendo as coletas realizadas na calha central do rio a 2 metros de profundidade, com auxílio de barco e garrafa de Van Dorn (em PVC, horizontal, com capacidade de 5 litros). As mesmas foram armazenadas em frascos de polipropileno com capacidade de 500 mL e encaminhadas, em caixa térmica com gelo, para o LabFoz – Laboratório de Análise e Monitoramento das Águas, do Polo de Inovação Campos dos Goytacazes, para realização das análises.

2.3. Análises

As análises foram realizadas em triplicata, sendo: pH, condutividade elétrica (CE), salinidade e íons, sódio (Na^+), amônio (NH_4^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-).

Para determinação do pH foi utilizado o phmetro de bancada Thermo Orion Star A214, a condutividade elétrica foi analisada através do condutivímetro de bancada Digmed – DM 32, e a avaliação da salinidade foi feita a partir de sonda multiparamétrica Hanna Instruments HI 9829.

As concentrações dos íons foram determinadas a partir da técnica de cromatografia iônica, exceto o íon bicarbonato, que foi analisado por titulação. O cromatógrafo de íons Metrohm 883 basic IC Plus acoplado ao amostrador 863 Compact Autosampler foi o equipamento utilizado no desenvolvimento da técnica. Na tabela 2, a seguir, estão dispostos alguns parâmetros e especificações utilizadas nas análises cromatográficas.

Tabela 2: Parâmetros cromatográficos utilizados.

Parâmetros	Valores ou especificações	
	Ânions	Cátions
Fase Móvel	NaHCO_3 (1,0 mmol L ⁻¹) e Na_2CO_3 (3,2 mmol L ⁻¹)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2,7 mmol L ⁻¹)
Solução de supressão	H_2SO_4 (0,10 mol L ⁻¹)	–
Coluna	Metrosep A Supp 5 150/4.0 da Metrohm	Metrosep C4 - 150/4.0 da Metrohm
Pré-coluna	Metrosep A Supp 5 Guard /4.0 da Metrohm	Metrosep C4 - Guard /4.0 da Metrohm
Pressão	10,0 mPa	7,5 mPa
Volume injetado	20,0 µL	20,0 µL
Tempo de corrida	20 minutos	22 minutos

As amostras foram filtradas, em membrana de acetato de celulose de 45 µm, 25 mm de diâmetro, Filtrilo, acoplada a seringa luer lock, estéril, com capacidade de 10 mL, Descarpack, antes da injeção no sistema cromatográfico. Caso necessário, as mesmas eram diluídas com água ultrapura (Sistema de purificação de água OS20LXE acoplado ao Master P&D, Gehaka) após a filtração.

O método da padronização externa foi utilizado na confecção das curvas analíticas necessárias para quantificação dos íons. Os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD), para cada íon analisado, também foram previamente determinados segundo o que preconizam Swartz e Krull (2004).

Para confecção das curvas analíticas, foram preparadas soluções a partir de padrões multicátions e multiânions, ambos 1000 mg L⁻¹, da SpecSol Brasil. Para os ânions as concentrações utilizadas foram: 0,10; 1,00; 2,50; 5,00 e 10,00 mg L⁻¹, e, para cátions: 0,10; 1,00; 2,50; 5,00; 10,00 e 20,00 mg L⁻¹.

De acordo com a ANVISA, na Resolução Re nº 899 de 29 de maio de 2003, se houver relação linear aparente os resultados deverão ser tratados por métodos estatísticos apropriados para determinação do coeficiente de correlação e equação da reta. Ainda segundo a ANVISA, o critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação (r) deve ser = 0,99 (ANVISA, 2020).

Desta forma, na tabela 3, encontram-se as equações das retas e os valores do coeficiente de correlação de Pearson (r) obtidos para cada íon nesta etapa do trabalho.

Tabela 3 – Parâmetros das curvas analíticas dos íons analisados por cromatografia.

	Equação da reta	*r		Equação da reta	*r
F ⁻	y = 0,3087x + 0,0121	0,9995	Na ⁺	y = 0,249x + 0,036	0,9998
Cl ⁻	y = 0,2578x - 0,5293	0,9986	NH ⁴⁺	y = 0,2955x + 0,0027	0,9998
NO ₂ ⁻	y = 0,1431x - 0,2502	0,9989	K ⁺	y = 0,1335x + 0,0101	0,9997
Br ⁻	y = 0,0948x - 0,1333	0,9990	Mg ²⁺	y = 0,4333x + 0,1237	0,9994
NO ₃ ⁻	y = 0,1214x - 0,1891	0,9987	Ca ²⁺	y = 0,2468x + 0,2561	0,9974
PO ₄ ³⁻	y = 0,0577x - 0,0894	0,9985			
SO ₄ ²⁻	y = 0,1633x - 0,246	0,9988			

*Coeficiente de correlação de Pearson

Na determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram utilizadas as equações 1 e 2, demonstradas a seguir.

$$LD = 3,3 x \frac{s}{S} \quad (1)$$

$$LQ = 10 x \frac{s}{S} \quad (2)$$

Onde, S é o coeficiente angular da curva analítica de cada analito e s é a estimativa do desvio padrão da resposta do branco, obtido a partir das áreas dos ruídos oriundos da injeção de cinco brancos (água ultrapura).

A tabela 4 apresenta as estimativas do desvio padrão para a área do branco (s), o coeficiente angular da equação da reta (a) e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) determinados para cada analito.

Tabela 4 – Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os íons analisados por cromatografia.

	*s	**a	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)		*s	**a	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
F ⁻		0,3087	0,0089	0,0271	Na ⁺		0,249	0,0111	0,0336
Cl ⁻		0,2578	0,0107	0,0325	NH ⁴⁺		0,2955	0,0093	0,0283
NO ₂ ⁻		0,1431	0,0193	0,0585	K ⁺	8,37 x 10 ⁻⁴	0,1335	0,0207	0,0627
Br ⁻	8,37 x 10 ⁻⁴	0,0948	0,0291	0,0883	Mg ²⁺		0,4333	0,0064	0,0193
NO ₃ ⁻		0,1214	0,0228	0,0689	Ca ²⁺		0,2468	0,0112	0,0339
PO ₄ ³⁻		0,0577	0,0479	0,1451					
SO ₄ ²⁻		0,1633	0,0169	0,0513					

*estimativa do desvio padrão para área do branco (n=5) e **coeficiente angular da equação da reta obtido na curva analítica.

A concentração do íon HCO₃⁻, como citado anteriormente, foi obtida através de titulação de uma alíquota de 50 mL da amostra com ácido sulfúrico 0,0100 mol L⁻¹, pelo método da alcalinidade, com uso dos indicadores fenolftaleína e verde de bromocresol.

Todos os dados obtidos, nas seis saídas de campo, foram comparados entre si, para cada saída, e, entre as saídas, considerando-se diferenças observadas na vazão e alterações na morfologia do estuário.

Os dados referentes a vazão foram obtidos no Portal Hidrotelemetria da Rede Hidrometeorológica Nacional coordenada pela ANA – Agência Nacional das Águas. Tais vazões foram medidas na Estação Ponte Municipal nº 58974000, operada pela CPRM, em Campos dos Goytacazes (HIDROWEB, 2020). Foram consideradas as datas e os horários das saídas de campo para obtenção dos valores de vazão no momento da coleta de amostras.

2.4. Análise Estatística

A análise estatística foi realizada com base na análise exploratória de dados a partir de dois métodos matemáticos aplicados aos dados multivariados: a Análise de Agrupamento por Método Hierárquico (HCA) e a Análise de Componentes Principais (PCA). Tratam-se de métodos de reconhecimento de padrões adequados para observação de comportamento semelhante entre amostras com base no perfil multivariado das mesmas (FERREIRA, 2015). Para realização dos testes foi utilizado o programa livre Past 3.25.

Inicialmente foi feito o ranqueamento, ou normalização, dos dados por parâmetro através da média e da estimativa do desvio padrão através da equação 3, a seguir:

$$X_{ik}^* = \frac{X_{ik} - \bar{X}_i}{s_i} \quad (3)$$

Onde, \bar{X}_i é a média dos pontos para o i -ésimo parâmetro e s_i a estimativa do desvio padrão.

O HCA é um método aglomerativo no qual foram obtidos os dendrogramas, onde as relações ponto/saída de campo foram aglomeradas seguindo critérios de similaridade relacionados aos valores dos parâmetros determinados. A distância Euclidiana foi calculada a partir da matriz das médias ranqueadas anteriormente e o Método de Ward foi a técnica hierárquica aglomerativa utilizada (NONATO *et al.*, 2007; GOTELLI e ELLISON, 2011; FERREIRA, 2015).

O PCA foi o método usado com objetivo de reduzir a dimensionalidade do espaço original do conjunto de dados, diminuindo as complexidades, sem alterar as relações entre as amostras. Os dados foram transformados em um novo conjunto de variáveis, componentes principais, escritos como uma combinação linear dos dados iniciais. Foram utilizadas as duas primeiras componentes principais para construção do gráfico, considerando que a primeira componente principal explica a maior proporção da variância total entre as combinações lineares dos dados originais (NONATO *et al.*, 2007; GOTELLI e ELLISON, 2011; FERREIRA, 2015). Este método foi utilizado para se verificar possíveis relações entre os parâmetros analisados.

Também foi realizada a análise de correlação através da determinação do coeficiente de correlação linear, ou coeficiente de correlação de Pearson, com uso da planilha eletrônica Microsoft Excel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados médios encontrados para os parâmetros analisados e os valores de vazão para cada saída de campo estão apresentados na tabela 5. Nas saídas de campo S1, S2 e S3 foram avaliados 5 pontos de amostragem, já nas saídas S4, S5 e S6 foram 6 pontos.

Tabela 5 – Resultados médios observados para pH, condutividade elétrica, salinidade, ânions e cátions nas saídas de campo.

Saídas (Condição foz em Atafona)	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Pontos	Sigla	pH	Cond* (µS cm ⁻¹)	Sal** (PSU)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Na ⁺ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)
S1 25/09/2018 (aberta)	252,8	P1	P1S1	8,51	100,57	0,04	7,26	4,53	6,05	32,36	9,30	3,16	1,24	14,42
		P2	P2S1	8,80	92,73	0,03	7,40	4,40	6,15	34,47	9,41	3,09	1,22	14,64
		P3	P3S1	8,84	93,06	0,03	7,32	4,27	5,92	32,82	9,24	3,03	1,21	14,82
		P4	P4S1	8,59	95,79	0,04	8,57	4,24	5,94	33,37	10,36	3,41	1,30	15,18
		P5	P5S1	8,38	1295,43	0,66	371,69	4,55	59,90	39,25	235,03	10,40	37,54	21,90
S2 19/02/2019 (aberta)	359,9	P1	P1S2	8,11	64,96	0,02	5,03	3,33	4,23	26,20	6,42	2,61	2,34	12,11
		P2	P2S2	8,10	62,12	0,02	4,79	3,36	4,18	28,54	6,25	2,48	2,35	12,20
		P3	P3S2	8,26	63,33	0,02	4,60	3,12	3,97	26,61	6,13	2,46	2,40	12,19
		P4	P4S2	8,42	62,72	0,03	4,73	2,92	3,94	28,96	6,21	2,44	2,45	14,05
		P5	P5S2	8,32	460,73	0,25	175,39	2,86	21,71	27,99	77,47	4,70	14,23	15,33
S3 20/05/2019 (aberta)	393,5	P1	P1S3	7,85	85,31	0,04	3,31	3,55	4,87	26,78	5,97	3,21	2,83	14,38
		P2	P2S3	7,84	86,30	0,03	2,92	3,93	4,68	26,78	5,78	3,14	2,80	13,94
		P3	P3S3	7,21	82,79	0,03	2,37	3,74	4,56	29,15	5,45	3,07	2,73	13,90
		P4	P4S3	7,84	84,46	0,03	2,49	3,88	5,03	26,78	5,54	3,13	2,74	14,03
		P5	P5S3	7,81	317,03	0,14	60,80	4,15	13,99	28,37	34,86	4,38	10,32	18,96
S4 29/08/2019 (aberta)	214,0	P1	P1S4	8,26	92,58	0,04	6,70	5,29	5,74	29,10	10,28	2,59	3,16	15,89
		P2	P2S4	8,19	81,22	0,03	6,52	5,30	5,64	32,40	10,08	2,71	2,85	16,24
		P3	P3S4	8,58	81,09	0,03	6,72	5,10	5,54	30,00	10,21	2,80	2,92	16,90
		P4	P4S4	8,63	2012,33	1,00	775,72	4,11	110,47	44,20	497,25	20,25	115,19	78,65
		P5	P5S4	8,68	15136,7	8,96	12526,61	2,65	1700,25	112,30	7841,32	274,56	1485,75	725,26
		P6	P6S4	8,62	3661,66	1,91	1465,60	4,13	211,49	49,70	930,89	35,01	217,93	138,38
S5 29/10/2019 (fechada)	222,0	P1	P1S5	8,85	99,91	0,04	7,75	3,12	6,01	29,10	9,77	3,11	2,73	16,41
		P2	P2S5	9,84	99,12	0,04	7,60	2,47	5,85	33,10	9,63	3,06	3,34	19,55
		P3	P3S5	9,80	99,83	0,04	7,45	2,21	5,77	33,80	9,61	3,14	3,34	19,55
		P4	P4S5	9,13	1402,13	0,67	395,96	2,06	82,67	39,20	273,37	15,20	79,56	73,67
		P5	P5S5	8,86	20040,0	12,16	13479,42	<LD	1856,30	97,70	7544,74	279,95	1422,59	732,49
		P6	P6S5	9,32	831,8	0,38	206,75	2,03	43,31	36,20	143,12	8,24	41,04	46,32
S6 28/11/2019 (fechada)	523,9	P1	P1S6	7,84	89,22	0,03	7,60	3,40	6,24	29,55	7,16	3,89	3,65	16,40
		P2	P2S6	7,79	86,62	0,03	7,84	3,41	6,15	30,74	7,31	3,85	3,62	16,02
		P3	P3S6	7,80	88,21	0,03	7,85	3,42	6,16	34,28	7,49	3,99	3,66	16,08
		P4	P4S6	7,81	87,72	0,03	7,75	6,71	6,20	36,65	7,29	4,00	3,74	15,96
		P5	P5S6	7,82	115,11	0,04	14,56	6,70	7,11	31,92	11,73	4,17	4,45	15,78
		P6	P6S6	6,95	89,15	0,03	8,22	3,37	6,23	34,28	7,88	3,90	3,73	16,17

*Cond = Condutividade Elétrica. **Sal = Salinidade

As saídas de campo para coleta de amostras ocorreram entre setembro de 2018 e novembro de 2019. Em outubro de 2019 aconteceu um fenômeno de fechamento da foz do rio Paraíba do Sul em Atafona com a formação de um extenso banco de areia. As figuras 2 e 3, a seguir, mostram a foz em Atafona aberta e fechada, respectivamente.



Figura 2 – Foz do rio Paraíba do Sul aberta em Atafona e em Gargaú. Fonte: Folha 1, 2017.



Figura 3 – Foz do rio Paraíba do Sul, em Atafona, fechada por banco de areia. Fonte: Folha 1, 2019.

De acordo com entrevista do ambientalista e pesquisador Aristides Soffiati à Folha 1, na época do ocorrido, este fenômeno, apesar de ter acontecido de forma natural, teve interferência das ações humanas ao longo do tempo. Na ocasião, o entrevistado citou, por exemplo, o assoreamento

intensificado pelo desmatamento das margens e a diminuição da vazão do rio devido às construções de barragens e represas, como fatores que possam ter agravado o problema (FOLHA 1, 2019).

Desta forma, as 4 primeiras saídas de campo (S1, S2, S3 e S4) foram realizadas com a foz em Atafona normalmente aberta e as 2 últimas (S5 e S6) com ela fechada. Neste último caso o desague do rio no mar ocorreu apenas na foz em Gargaú, São Francisco de Itabapoana, RJ. Este fenômeno deve ser considerado na avaliação dos dados já que pode alterar o padrão dos parâmetros observados. Sendo assim, a análise estatística será apresentada em 3 blocos. Inicialmente serão analisadas as 4 primeiras saídas, em um segundo momento as 2 últimas, e, finalmente, uma comparação entre 2 saídas, uma realizada com a foz em Atafona aberta (S4) e outra fechada (S5).

3.1. Foz em Atafona aberta

Observando-se na tabela 5 as saídas de campo S1, S2, S3 e S4, é possível inferir que parâmetros como condutividade elétrica e salinidade, além dos íons Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ e Mg^{2+} apresentam valores mais elevados em situações de vazão do rio mais baixa (S1 e S4). O aumento no valor desses parâmetros pode ser explicado pela maior intrusão salina no estuário nesses períodos. Provavelmente, a água do mar carrega para o estuário íons que estão presentes em maior quantidade em sua composição, causando o incremento que é observado nos resultados das análises.

Ainda com relação a essas saídas, através da análise estatística de agrupamento, HCA, apresentada na figura 4, pode-se observar a formação de dois agrupamentos principais, um formado pela aproximação dos pontos das saídas S1 e S4 (valores menores de vazão) e outro com os pontos das saídas S2 e S3 (valores maiores de vazão).

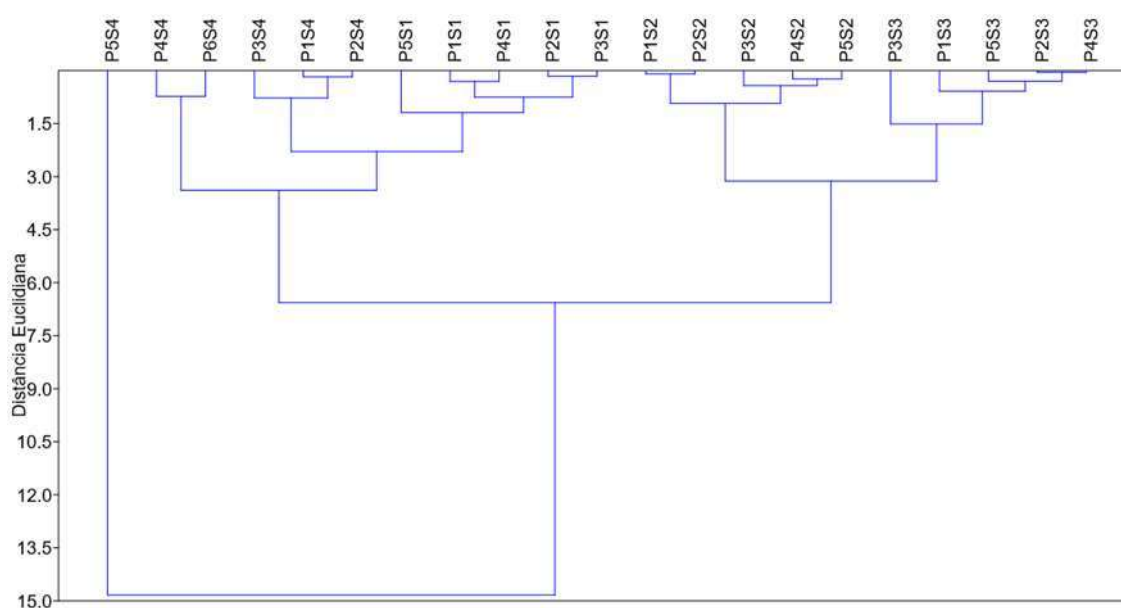


Figura 4 – Dendrograma obtido a partir do HCA para as saídas S1, S2, S3 e S4.

Ainda analisando o dendrograma é possível observar o isolamento do P5 na saída S4 (P5S4), já que esse par (ponto de coleta/saída) apresentou valores bem mais altos que os demais para os parâmetros analisados, excetuando-se nitrato e pH.

Já na análise de componentes principais, PCA, considerando-se as mesmas saídas (S1, S2, S3 e S4), figura 5, observa-se inicialmente que os dois primeiros eixos (PC1 e PC2) explicam 93,9% da variância total dos dados. É verificado também uma maior dispersão dos parâmetros pH e nitrato, que se encontram bem próximos e correlacionados positivamente ao eixo 2, em relação aos demais. A dispersão apresentada indica diferença nos padrões de variação destes parâmetros em relação aos demais, o que pode ser observado na análise da tabela 5, onde os valores de pH e nitrato pouco se alteram entre os pontos nas quatro primeiras saídas de campo (S1, S2, S3 e S4) ou, quando se alteram, não apresentam o padrão de incremento nos pontos mais próximos à foz como o observado para os demais parâmetros.

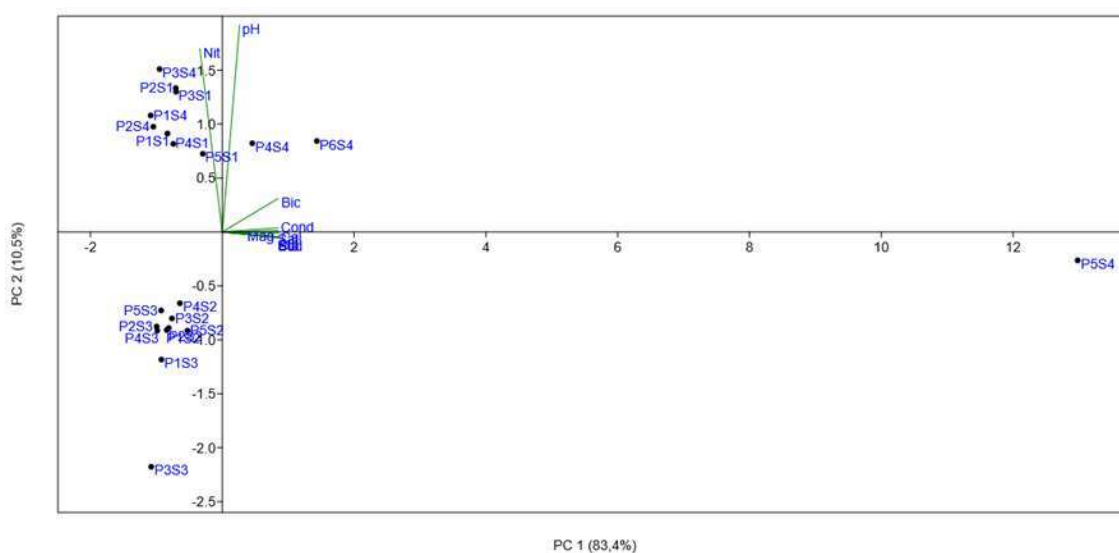


Figura 5 – Gráfico *biplot* de escores e pesos (*loadings*) para as duas primeiras componentes principais para as saídas S1, S2, S3 e S4.

(Onde Nit = nitrato, Clo = cloreto, Sul = sulfato, Sod = sódio, Mag = magnésio, Cal = cálcio, Pot = potássio, Bic = bicarbonato, Cond = condutividade elétrica, Sal = salinidade.)

Na análise de PCA realizada por Barroso *et al.* (2019), no estudo da correlação entre a salinidade e variáveis ambientais, como pH, oxigênio dissolvido, temperatura velocidade e direção do vento, no estuário do rio Paraíba do Sul, foi verificado um comportamento inverso em relação aos parâmetros pH e a salinidade, corroborando a dispersão do pH observada no presente estudo. Ainda foi apontada maior dispersão nos períodos de menor vazão e um maior agrupamento em períodos de maior vazão.

3.2. Foz em Atafona fechada

As saídas S5 e S6 foram realizadas no período em que a foz do rio Paraíba do Sul em Atafona se encontrava fechada e com vazões de $222,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $523,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Analisando os resultados encontrados para as mesmas (tabela 5), observa-se que, assim como nas saídas com a foz em Atafona aberta (S1 a S4), em situação de menor vazão (saída S5) ocorre um aumento considerável nos valores de parâmetros como: condutividade elétrica, salinidade, Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ e Mg^{2+} nos pontos de coleta mais próximos do mar. Ainda é possível observar que a salinidade de todos os pontos de coleta se apresenta bem menor que 0,5 PSU na saída S6, quando a vazão do rio estava maior que $500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. O mesmo foi observado por Barroso *et al.* (2019).

Analisando o dendrograma a seguir, figura 6, obtido a partir do HCA, observa-se a formação de dois agrupamentos principais, um contendo os pontos de coleta da saída S5 e outro contendo os pontos da saída S6, evidenciando, novamente, a interferência da vazão na formação dos grupos. Observa-se ainda o isolamento do ponto 5 na saída S5 (P5S5), já que os valores apresentados para a maioria dos parâmetros neste par (ponto de coleta/saída) foram bastante discrepantes dos demais, como ocorreu para o par P5S4 no dendrograma da figura 4.

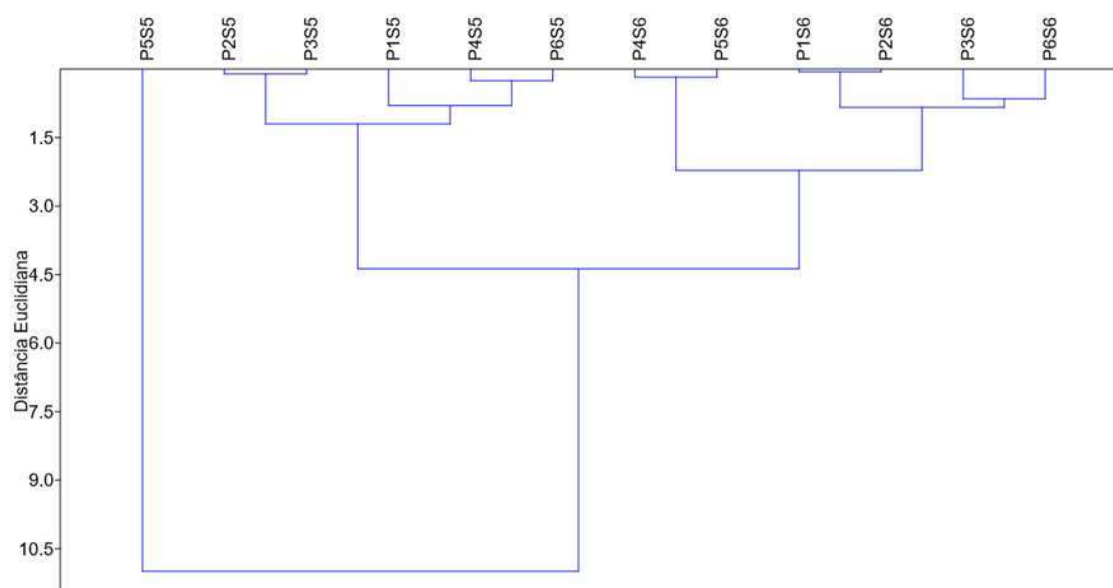


Figura 6 – Dendrograma obtido a partir do HCA para as saídas S5 e S6.

Na análise do PCA, considerando-se as mesmas saídas, figura 7, é possível observar, novamente, a dispersão do nitrato e pH em relação aos demais parâmetros. Porém, agora, o pH se correlaciona negativamente com o eixo 2, enquanto o nitrato se correlaciona positivamente ao mesmo eixo. Verifica-se ainda que os dois primeiros eixos apresentam 96,7% da variância total. E os parâmetros condutividade elétrica, salinidade, Cl^- , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} se correlacionaram positivamente ao eixo 1.

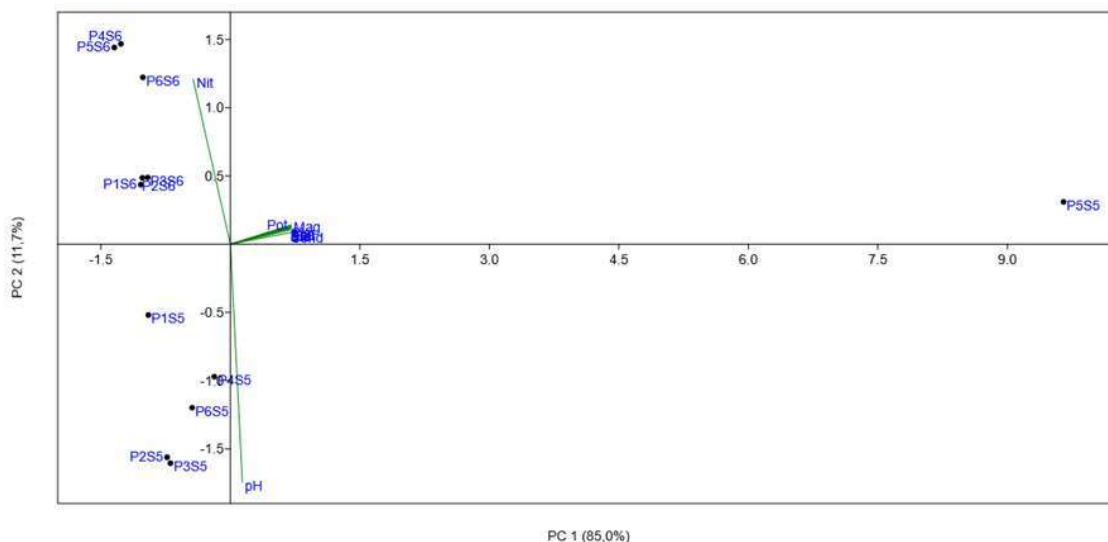


Figura 7 – Gráfico *biplot* de escores e pesos (*loadings*) para as duas primeiras componentes principais para as saídas S5 e S6.

(Onde Nit = nitrato, Clo = cloreto, Sul = sulfato, Sod = sódio, Mag = magnésio, Cal = cálcio, Pot = potássio, Bic = bicarbonato, Cond = condutividade elétrica, Sal = salinidade.)

3.3. Foz em Atafona aberta x foz em Atafona fechada

As saídas S4 e S5 foram realizadas em dias onde as vazões do rio se encontravam próximas, 214,0 e 222,0 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, respectivamente. Porém, a saída S4 ocorreu com a foz em Atafona aberta e a saída S5 fechada. Observando, por exemplo, o parâmetro salinidade para essas saídas foi possível verificar que, com a foz aberta, os pontos P4 e P6 sofreram maior influência da intrusão salina. Enquanto o P5 apresentou maior salinidade com a foz fechada. Verifica-se ainda que há uma inversão na tendência dos valores desse parâmetro entre os pontos P4 e P6. Enquanto na saída S4 o ponto P6 apresentou maior valor de salinidade, na saída S5 foi o ponto P4. Essas diferenças também podem ser observadas ao se analisar os resultados dos íons cloreto e sulfato. Supõem-se que, de alguma forma, o P5 sofreu maior influência da intrusão salina com a foz fechada e que a entrada da água do mar apenas por Gargaú modificou o perfil de salinidade entre os pontos P4 e P6. Porém, dada a situação inédita de observação, relacionando efeitos da foz em Atafona aberta e fechada, sugere-se que estudos mais aprofundados sejam realizados para a confirmação e o melhor entendimento do fenômeno descrito.

Na análise do dendrograma, figura 8, repete-se a tendência de agrupamento por saída. Porém, desta vez, como as vazões eram bastante parecidas, o ponto P5 das duas saídas (S4 e S5) foram agrupados a parte.

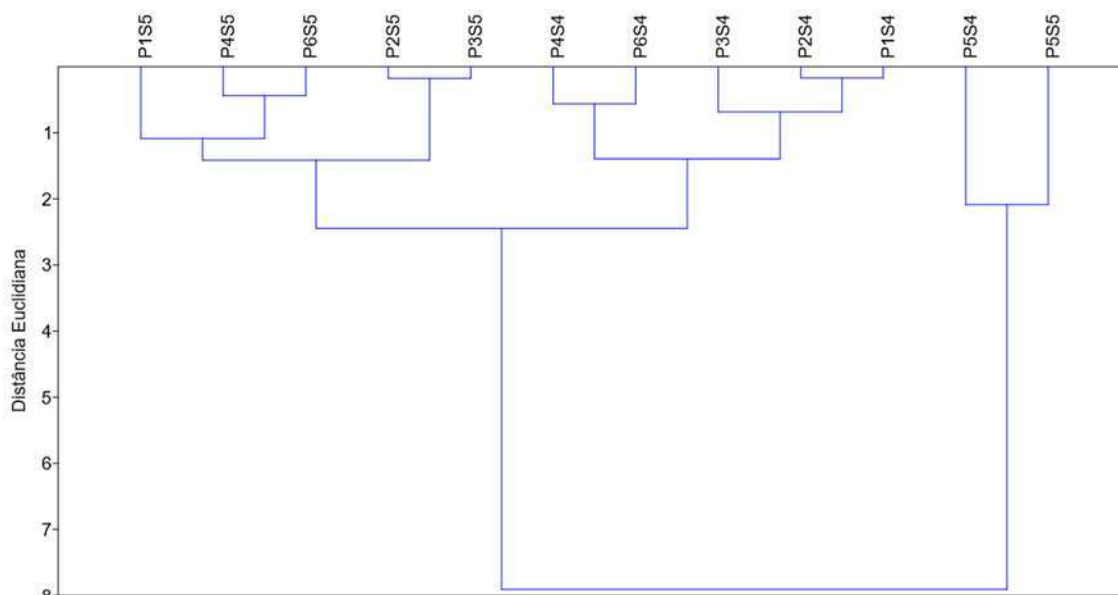


Figura 8 – Dendrograma obtido a partir do HCA para as saídas S4 e S5.

Na análise de PCA, figura 9, observa-se, novamente, a dispersão dos parâmetros nitrato e pH, correlacionados positiva e negativamente, respectivamente, ao eixo 2. Os eixos 1 e 2 explicam 98,2 % da variância total, com todos os parâmetros, exceto pH e NO_3^- , correlacionados positivamente com o eixo 1.

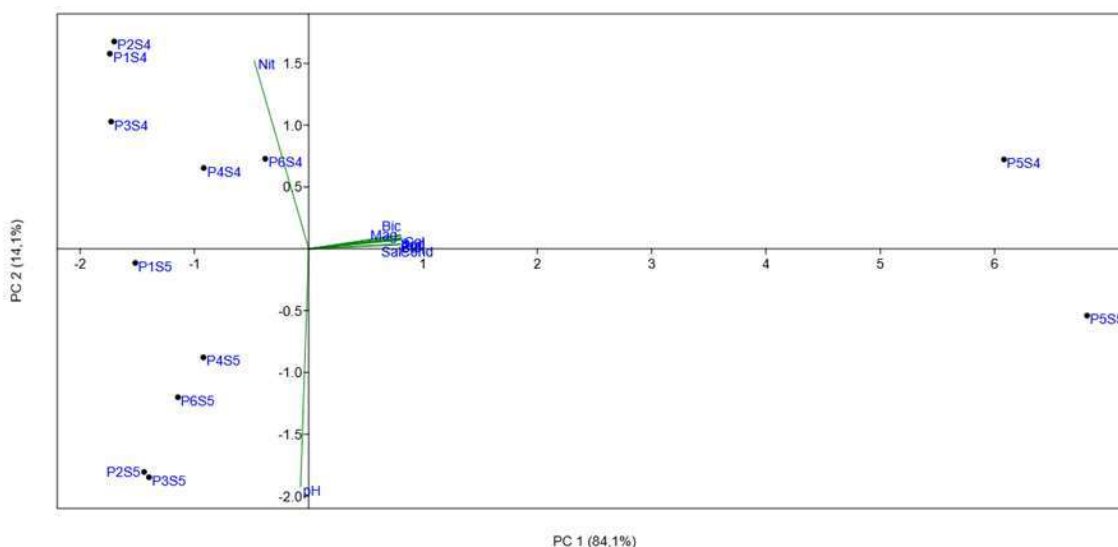


Figura 9 – Gráfico *biplot* de *scores* e pesos (*loadings*) para as duas primeiras componentes principais para as saídas S4 e S5.

(Onde Nit = nitrato, Clo = cloreto, Sul = sulfato, Sod = sódio, Mag = magnésio, Cal = cálcio, Pot = potássio, Bic = bicarbonato, Cond = condutividade elétrica, Sal = salinidade.)

3.4. Correlação linear

A tabela 6 apresenta os coeficientes de correlação linear obtidos para os parâmetros analisados.

Tabela 6 – Coeficientes de correlação linear para os parâmetros analisados.

	pH	Cond	Sal	Clo	Nit	Sul	Bic	Sod	Pot	Mag	Cal
pH	1										
Cond	0,2082	1									
Sal	0,2022	0,9996	1								
Clo	0,1872	0,9909	0,9913	1							
Nit	-0,4050	-0,5024	-0,5043	-0,4789	1						
Sul	0,1909	0,9921	0,9925	0,9999	-0,4829	1					
Bic	0,2466	0,9569	0,9518	0,9675	-0,4033	0,9676	1				
Sod	0,1875	0,9836	0,9832	0,9983	-0,4645	0,9978	0,9749	1			
Pot	0,1873	0,9880	0,9879	0,9995	-0,4729	0,9993	0,9724	0,9995	1		
Mag	0,1930	0,9846	0,9835	0,9976	-0,4666	0,9973	0,9779	0,9996	0,9991	1	
Cal	0,2081	0,9890	0,9877	0,9973	-0,4801	0,9975	0,9781	0,9980	0,9984	0,9990	1

Onde: Nit = nitrato, Clo = cloreto, Sul = sulfato, Sod = sódio, Mag = magnésio, Cal = cálcio, Pot = potássio, Bic = bicarbonato, Cond = condutividade elétrica, Sal = salinidade.

Através da mesma, é possível observar que os coeficientes de correlação apresentam valores próximos de 1, correlação positiva forte, para todos os parâmetros, exceto nitrato e pH. O nitrato apresenta correlação negativa, mediana, com os demais parâmetros, enquanto o pH apresenta uma correlação positiva fraca com a maioria dos outros parâmetros. Isso indica que o pH não sofre grandes variações com a aproximação da água do mar e que o nitrato é um íon característico da água do rio, tendendo a ter sua concentração diminuída com o avanço da água salina sobre o estuário.

Diversos trabalhos avaliaram a origem do nitrato nas águas. De acordo com estudos das composições isotópicas do nitrato nas águas superficiais (Wu *et al.*, 2021; Romanelli *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2014) as fontes desse íon podem ser variadas, as principais são: fertilizantes agrícolas naturais e sintéticos, águas residuais industriais e urbanas, esgoto doméstico, fossas para animais domésticos, matéria orgânica do solo e deposição de nitrogênio atmosférico. Para Wu *et al.* (2021), o nitrogênio orgânico do solo é o que mais contribui para o nitrato nas águas superficiais na região estudada, seguido do esgoto doméstico e fertilizantes. Romanelli *et al.* (2020) identificaram como principais fontes de nitrato nas águas superficiais e subterrâneas analisadas o nitrogênio oriundo da agricultura, do esgoto doméstico e, em menor grau, da deposição atmosférica. Já no estudo de Zhang *et al.* (2014) a nitrificação oriunda de fertilizantes e esgotos foi a principal fonte encontrada para o nitrato em amostras de água coletadas na região de irrigação do rio Yellow localizado no norte da China.

Pacheco *et al.* (2017), em estudo do perfil longitudinal da qualidade da água do rio Paraíba do Sul, verificaram que os valores mais altos para nitrato foram encontrados em pontos do rio onde ocorrem altas densidades demográficas, barragens e onde as sub-bacias possuem maior proporção de

áreas agrícolas. Indicando assim que o nitrato presente na água desse rio é proveniente principalmente de ações antrópicas.

3.5. Interferência da vazão

Como visto, os valores encontrados para salinidade e condutividade elétrica apresentaram-se aumentados nos pontos mais próximos à foz em todas as saídas de campo. Porém, em situações de vazão mais baixa, esse incremento é mais expressivo, chegando a 12,16 PSU no ponto P5 com vazão de $222 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e a foz em Atafona fechada (tabela 5). Barroso *et al.* (2019), ao avaliarem a correlação entre a salinidade e outras variáveis ambientais no estuário do rio Paraíba do Sul, concluíram que a salinidade foi o parâmetro que apresentou maior variação no período entre julho de 2014 e dezembro de 2015. Nesse estudo também foi identificado que as águas salobras, com salinidade superior a 0,5 PSU, chegaram a 6,7 km da costa em períodos de vazão menor que $247 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, sendo que, a salinidade no estuário só esteve inferior a 0,5 PSU em períodos de vazão superior a $500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. De maneira semelhante, no presente estudo, foi observada a salinidade de 1,91 PSU a, aproximadamente, 4 km da linha da costa no período em que a vazão estava em $214 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, na saída S4. E ainda salinidades menores que 0,5 PSU em todas os pontos de coleta quando a vazão estava em 523,9; 393,5 e $359,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, nas saídas S6, S3 e S2, respectivamente.

Em todos os dendrogramas apresentados (figuras 4, 6 e 8), observa-se a tendência de agrupamento dos pontos por saída de campo, ou seja, o dia da amostragem se apresentou como um fator relevante. Ressaltando a interferência da vazão nos resultados obtidos já que esse parâmetro era o principal diferencial entre os dias de coleta. Também podem ser observados agrupamentos de pontos mais a montante e pontos mais a jusante. Barroso *et al.* (2019), a partir do uso de métodos estatísticos, consideraram interações significativas as relações entre: ponto x profundidade; dias x ponto; dias x profundidade, ou seja, nesse trabalho o dia também foi identificado como fator de interferência, assim como a vazão. Pôde-se então supor que uma menor vazão diminui a capacidade de diluição do rio, aumentando a interferência do mar a jusante, causando as diferenças observadas nos pontos de coleta em diferentes datas.

Conclusões semelhantes foram obtidas no estudo da variabilidade espaço-temporal da salinidade no rio Mijiang, província de Fujian, na China. A principal observação do estudo em questão foi de que a intrusão salina é dependente de características hidráulicas a montante, ou seja, os efeitos da vazão do rio interferiram diretamente na distribuição da salinidade no estuário (XIE, 2017). Ao elaborar uma função matemática da intrusão salina para aplicação preliminar no estuário do rio

Yangtze, na China, Xu *et al.* (2019), também consideraram a descarga do rio, a vazão, como a principal variável do fenômeno acompanhada dos efeitos das marés. Já na avaliação da interferência da sazonalidade na distribuição das zonas halinas no estuário Mojuim, no Pará, Brasil, Valentim *et al.* (2018), verificaram intrusão salina na estação seca, caracterizada por baixa vazão devido a diminuição das precipitações, a 16 km a montante do ponto máximo de intrusão na estação chuvosa. Evidenciando, novamente, a interferência da vazão na dinâmica da intrusão salina nos estuários.

Através da análise de regressão baseada na salinidade, Barroso *et al.* (2019), verificaram que a intrusão salina no estuário do rio Paraíba do Sul é afetada pela vazão do rio, não tendo influência de fatores atmosféricos. Segundo Ovalle *et al.* (2013), a vazão do rio Paraíba do Sul apresenta certa regularidade ao longo do ano, apesar da variação espacial e de volume das precipitações na bacia, sendo mais alta de novembro a fevereiro e mais baixa de março a outubro. Desta forma, Barroso *et al.* (2019), calcularam, através de um modelo exponencial ($y=78,0354e^{-0,0089x}$; $r = 0,857$), a vazão mínima de $567,45 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, aproximadamente, para que a salinidade da água do estuário se mantenha em torno de 0,5 PSU. De acordo com os resultados apresentados no presente artigo, com vazão do rio acima de $360 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ foi possível verificar salinidades abaixo de 0,5 PSU no ponto mais próximo à foz (P5).

Estudos anteriores também observaram a influência do mar no estuário do rio Paraíba do Sul em condição de baixa vazão do rio até mesmo durante a maré baixa. E supõem que se as condições de baixa vazão do rio forem mantidas, as trocas de água podem passar a ocorrer por ciclo de maré e não mais por pulso de fluxo, como é característico desse estuário (BARROSO *et al.*, 2019; STERZA e FERNANDES, 2006).

3.6. Caracterização iônica

Analisando os resultados encontrados para concentração de íons no rio Paraíba do Sul (tabela 5), observa-se que os ânions quantificados pelos métodos utilizados foram: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- . Os ânions Cl^- e SO_4^{2-} apresentaram incremento na concentração nos pontos a jusante, mais intensificado em situações de baixa vazão, sugerindo que sejam ânions também característicos da água do mar. Os ânions NO_3^- e HCO_3^- não apresentaram essa tendência de incremento. Já os cátions quantificados foram: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , todos apresentaram incremento na concentração no ponto P5. Porém em situação de vazão mais baixa que $250 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ esse aumento pôde ser observado também nos pontos P4 e P6.

De acordo com Ovalle *et al.* (2013), em seu estudo sobre as tendências hidroquímicas no rio Paraíba do Sul, ocorrido entre 1997 e 2007, o Ca^{2+} foi o cátion com a segunda maior concentração no rio. No presente estudo o Ca^{2+} foi o de maior concentração, dentre as espécies analisadas, encontrado

nos pontos P1, P2, P3 e P4. Nos pontos mais próximos à foz, P4, em vazões mais baixas, P5 e P6 prevalece como cátion principal o sódio (Na^+), exceto na saída S6. Esta saída foi realizada no período de vazão mais alta, portanto prevaleceram as concentrações dos íons encontrados na água do rio, não havendo o incremento proveniente da água do mar. Ainda segundo Ovalle *et al.* (2013), o ânion HCO_3^- dominou a composição química da água do rio com uma pequena contribuição do cloreto. No presente estudo o HCO_3^- também se apresenta como ânion dominante seguido do Cl^- nos pontos iniciais de coleta, porém nos pontos próximos à foz o Cl^- domina, caracterizando a interferência do mar.

Essas características hidrogeoquímicas presentes na água do rio, conforme observado por Ovalle *et al.* (2013), possuem relação com a litologia da bacia hidrográfica que é caracterizada por rochas de composição gnáissica-granítica. Os cátions presentes no rio são comumente lixiviados do solo e do intemperismo das rochas. Cloretos e sulfatos possuem como fonte natural as entradas atmosféricas e o intemperismo de rochas sedimentares. Já os nitratos são lixiviados de solos agrícolas enriquecidos, e possuem relação com a atividade microbiológica e a oxidação da matéria orgânica. O transporte fluvial desse material dissolvido e suas concentrações também sofrem interações do uso do solo, do despejo de efluentes, das precipitações e das alterações climáticas e hidrológicas.

4. CONCLUSÃO

De acordo com o exposto no presente estudo pode-se concluir que o estuário do rio Paraíba do Sul sofre grande interferência do mar, caracterizada por maior intrusão salina quando a vazão do rio se encontra diminuída. Visto que, por exemplo, o P5, ponto de amostragem mais a jusante no estuário, aproximadamente 2 km da linha da costa, apresentou salinidade inferior a 0,5 PSU apenas quando a vazão do rio foi superior a $360 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Sendo assim, ressalta-se a importância da manutenção de uma vazão mínima no rio que mantenha as características adequadas na composição química da água do estuário, uma vez que, foi observada a diminuição da capacidade de diluição da água do mar no estuário em situações de baixa vazão. Bem como possibilite que as trocas de água próximo a foz do rio continuem ocorrendo por pulso de fluxo, como é característico desse estuário.

Sugere-se estudos de aprofundamento com foco nas alterações ocasionadas pelo fechamento da foz principal, caso essa situação persista. E ainda se mostram pertinentes estudos futuros com objetivo de elaboração de modelagem e/ou função matemática que elucide a questão da intrusão salina

e sua correlação com a vazão do rio. Assim como estudos que melhorem o entendimento da relação do íon nitrato na composição da água do rio e do mar, uma vez que a avaliação da sua concentração no estuário do rio pode auxiliar no monitoramento da intrusão salina na foz do rio Paraíba do Sul.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução Re nº 899 de 23 de maio de 2003. Disponível em:

http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f9af2-3625422e6f4b. Acesso em: 13/02/2020.

BARROSO, G.C.; SILVA, L.B.C.; OLIVEIRA, V.P.S.. Analysis of the correlation between salinity and environmental variables in the estuary of the Paraíba do Sul River - Brazil. In: RODRIGUES, T.A.; J.L. NETO,; GALVÃO, D.O.. **As ciências do mar em todos os seus aspectos**. Ponta Grossa, PR: Atena, 2019. Cap. 9. p. 103-117.

CEIVAP – Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Gestão da Bacia. Dados Gerais. Disponível em: <https://www.ceivap.org.br/dados-gerais.php>. Acesso em: 10/03/2020.

CHEN, W.; CHEN, K.; KUANG, C.; ZHU, D.Z.; HE, L.; MAO, X.; LIANG, H.; SONG, H.. Influence of sea level rise on saline water intrusion in the Yangtze River Estuary, China. **Applied Ocean Research**, [S.L.], v. 54, p. 12-25, 2016.

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B. A.; MIZERKOWSKI, B. D.; STERZA, J. M.; OVALLE, A. R. C.; MEDEIROS, P. R. P.. Assessment of the trophic status of four coastal lagoons and one estuarine delta, eastern Brazil. **Environmental Monitoring And Assessment**, [S.L.], v. 185, p. 3297-3311, 2013.

DÉRY, S.J.; WOOD, E.F.. Decreasing river discharge in northern Canada. **Geophysical Research Letters**, [S.L.], v. 32, p. 1-4, 2005.

FERREIRA, Márcia Miguel Castro. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2015. 493 p.

FOLHA 1 – Blog do Arnaldo Neto. Band mostra histórias e degradação do Paraíba do Sul da nascente até a foz. Reportagem de Arnaldo Neto. Atualizada em 08 de outubro de 2017. Disponível em: https://www.folha1.com.br/_conteudo/2017/10/blogs/blogdoarnaldoneto/1225701-band-mostra-

historias-e-degradacao-do-paraiba-do-sul-da-nascente-ate-a-foz.html Acesso em: 06 de julho de 2020.

FOLHA 1 - Folha na Foz. Atafona não é mais a foz do rio Paraíba. Reportagem de Daniela Abreu. 26 de outubro de 2019. Atualizada em 10 de março de 2020. Disponível em: https://www.folha1.com.br/_conteudo/2019/10/na_foz/1254154-atafona-nao-e-mais-a-foz-do-rio-paraiba.html Acesso em: 06 de julho de 2020.

G1- Norte Fluminense. Avanço do mar no rio Paraíba do Sul faz Ceda e suspender captação e abastecimento em São João da Barra, no RJ. 05 de agosto de 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/rj/norte-fluminense/noticia/2019/08/05/avanco-do-mar-no-rio-paraiba-faz-ceda-e-suspender-captacao-e-abastecimento-de-agua-em-sao-joao-da-barra-no-rj.ghtml> Acesso em: 08 de julho de 2020.

GOTELLI, Nicholas J.; ELLISON, Aaron M.. **Princípios de estatística em ecologia**. Porto Alegre: Artmed, 2011. 528 p. Tradução: Fabrício Beggiato Baccaro [et al.].

HIDROWEB – Portal Hidroweb. Sistema Nacional de informações sobre Recursos Hídricos (SNIRH). Rede Hidrometeorológica Nacional (RHN). Disponível em: http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/medicoes_historicas_abas.jsf Acesso em: 21/02/2020.

MAHMUDUZZAMAN, Md.; AHMED, Z.U.; NURUZZAMAN, A.K.M.; AHMED, F.R.S.. Causes of salinity intrusion in Coastal Belt of Bangladesh. **International Journal Of Plant Research**, [S.L.], v. 4, n. 4, p. 8-13, 2014.

MARENGO, J.A.; ALVES, L.M.. Tendências hidrológicas da bacia do rio Paraíba do Sul. **Revista Brasileira de Meteorologia**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 215-226, 2005.

MONTEIRO, L.R.; GONÇALVES, C.; COTRIM, M.B.; PORFÍRIO, D.M.; PIRES, M.A.F.. Caracterização iônica de águas salinas e salobras por cromatografia de íons. In: V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA – Oceanografia e Políticas Públicas, 2011, Santos, SP. **Anais V Simpósio Brasileiro de Oceanografia**, Santos, SP: SBO, 2011.

NONATO, E. A.; VIOLA, Z. G. G.; ALMEIDA, K. C. B.; SCHOR, H. H. R.. Tratamento estatístico dos parâmetros da qualidade das águas da bacia do alto curso do Rio das Velhas. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 797-804, 2007.

O DIA – O dia no estado. Língua salina contamina água em São João da Barra. Reportagem de Thiago Antunes. 23 de outubro de 2014. Disponível em: https://odia.ig.com.br/_conteudo/odiaestado/2014-10-22/lingua-salina-contamina-agua-em-sao-joao-da-barra.html Acesso em: 08 de julho de 2020.

OVALLE, A.R.C.; SILVA, C.F.; REZENDE, C.E.; GATTS, C.E.N.; SUZUKI, M.S.; FIGUEIREDO, R.O.. Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil. **Journal Of Hydrology**, [S.L.], v. 481, p. 191-203, 2013.

PACHECO, F.S.; MIRANDA, M.; PEZZI, L.P.; ASSIREU, A.; MARINHO, M.M.; MALAFAIA, M.; REIS, A.; SALES, M.; CORREIA, G.; DOMINGOS, P.; IWAMA A.; RUDORFF C.; OLIVA P.; OMETTO J.P. Water quality longitudinal profile of the Paraíba do Sul River, Brazil during an extreme drought event. **Limnology And Oceanography**, n. 62, p. 131-143, 2017.

POTTER, I.C.; CHUWEN, B.M.; HOEKSEMA, S.D.; ELLIOTT, M.. The concept of an estuary: A definition that incorporates systems which can become closed to the ocean and hypersaline. **Estuarine, Coastal And Shelf Science**, v. 87, p. 497-500, 2010.

ROMANELLI, A.; SOTO, D.X.; MATIATOS, I.; MARTÍNEZ, D.E.; ESQUIUS S. A biological and nitrate isotopic assessment framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. **Science of the Total Environment**, 715, p.136909.

SOUTO, L.F.L.; OLIVEIRA, T.C.S.; SILVA, M.S.R.; PORFÍRIO, D.M.; PIRES, M.A.F.. Variação espacial de cátions, ânions e variáveis físico-químicas no rio Solimões-Amazonas entre Manaus e Jutai, Bacia Amazônica. **Acta Amazonica**, [S.L.], v. 45, n. 4, p. 415-424, 2015.

STERZA, J.M.; FERNANDES, L.L.. Distribution and abundance of cladocera (branchiopoda) in the Paraíba do Sul River Estuary, Rio de Janeiro, Brazil. **Brazilian Journal Of Oceanography**, [S.L.], v. 54, n. 4, p. 193-204, 2006.

SWARTZ, Michael E.; KRULL, Ira S.. **Handbook of Analytical Validation**. London: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012.

VALENTIM, M.; MONTEIRO, S.; ROLLNIC, M.. The influence of seasonality on haline zones in an Amazonian Estuary. **Journal Of Coastal Research**, Coconut Creek, Florida, v. 85, p. 76-80, 2018.

WU, H.; DONG, Y.; GAO, L.; SONG, X.; LIU, F.; PENG, X.; ZHANG, G. Identifying nitrate sources in surface water, regolith and groundwater in a subtropical red soil Critical Zone by using dual nitrate isotopes. **Catena**, 198, p. 104-994, 2021.

XIE, R.; PANG, Y.; LUO, B.; LI, J.; WHU, C.; ZHENG, Y.; SUN, Q.; ZHANG, P.; WANG, F.. Spatiotemporal variability in salinity and hydraulic relationship with salt intrusion in the tidal reaches of the Minjiang River, Fujian Province, China. **Environ Sci Pollut Res**, v. 24, p. 11847-11855, 2017.

XU, Z.; MA, J.; HU, Y.. Saltwater Intrusion Function and Preliminary Application in the Yangtze River Estuary, China. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**, v. 16, n. 1, p. 118-136, 2019.

ZHANG, Y.; LI, F.; ZHANG, Q.; LI, J.; LIU, Q. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and ground-waters using environmental isotopes. **Science Of The Total Environment**, v. 490, p. 213-222, 2014.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DA DISSERTAÇÃO

CAMERON, W. N.; PRITCHARD, D. W. Estuaries. In: GOLDBERG, E. D.; McCAVE, I. N.; O'BRIEN, J. J.; STEELE, J. H. **The Sea**. New York. 306-324p. 1963.

G1-Vale do Paraíba e Região. Com interligação, rio Paraíba do Sul passa a abastecer São Paulo. 2018. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/vale-do-paraiba-regiao/noticia/com-interligacao-rio-paraiba-do-sul-passa-a-abastecer-sao-paulo.ghtml>. Acesso em 20/07/2018.

SANTOS, M. L. V.; SANTOS, E. N.; FILHO, J.T.S. O rio Paraíba do Sul e o abastecimento no estado do Rio de Janeiro. **Semioses**. Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p 36-42, 2015.

