



RELATÓRIO TÉCNICO

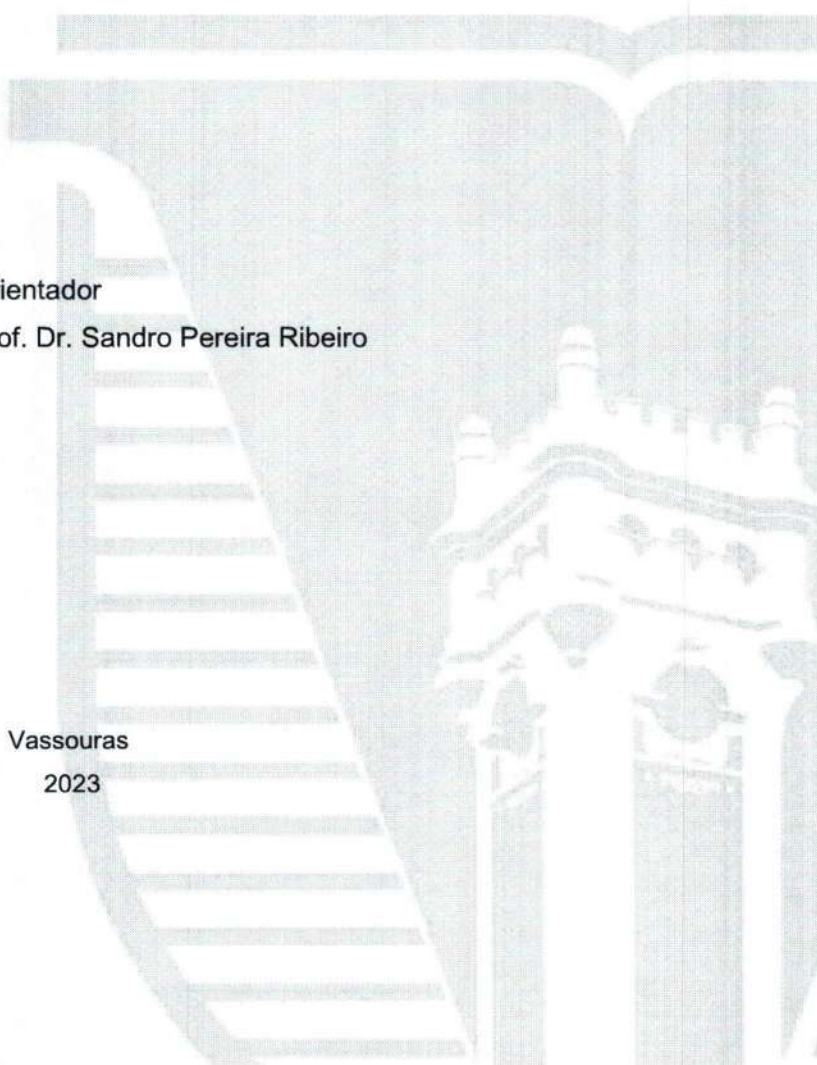
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA

**MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA E POLUENTES EMERGENTES
NA BACIA DO RIO PIRAÍ**

Orientador
Prof. Dr. Sandro Pereira Ribeiro

Vassouras
2023





PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA

**MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES
NA BACIA DO RIO PIRAÍ**

Relatório técnico/científico apresentado a Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação e Pesquisa / Coordenação do Programa de Mestrado Profissional em Ciências Ambientais da Universidade de Vassouras como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador

Prof. Dr. Sandro Pereira Ribeiro

Vassouras

2023



Souza, Luiz Felipe Leal da Cunha
MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES NA BACIA
DO RIO PIRAÍ / Luiz Felipe Leal da Cunha Souza. - Vassouras: 2023.
x, 203 f. ; 29,7 cm.

Orientador: Sandro Pereira Ribeiro.
Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Mestrado Profissional
em Ciências Ambientais - Universidade de Vassouras, 2023.
Inclui Bibliografias e Material Anexo.

I. Monitoramento. 2. água. 3. poluentes. 4. hormônios.. I. Ribeiro,
Sandro Pereira. II. Universidade de Vassouras. III. Título.

Sistema Gerador de Ficha Catalográfica On-line - Universidade de Vassouras



**Ata da Defesa de Dissertação
(Mestrado Profissional em Ciências Ambientais)**

Aos vinte e sete dias do mês de abril de 2023, às oito horas e trinta minutos, via videoconferência, reuniu-se em sessão pública a Comissão Examinadora constituída pelos(as) professores(as) Dr. Sandro Pereira Ribeiro (Universidade de Vassouras), Dr^a. Cristiane de Souza Siqueira Pereira (Universidade de Vassouras) e Dr. Leonardo Mitrano Neves (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro), sob a presidência do(a) primeiro(a), para a Defesa da Dissertação do(a) Mestrando(a) **LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA**, intitulada: **“MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES NA BACIA DO RIO PIRAI”**.

A banca deliberou pela: **Aprovação**

Vassouras, 27 de abril de 2023.

Dr. Sandro Pereira Ribeiro
Orientador

Dr^a. Cristiane de Souza Siqueira Pereira
Examinadora interna

Dr. Leonardo Mitrano Neves
Examinador Externo

RESUMO

Os poluentes emergentes são definidos como compostos químicos que apresentam potencial de causar efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres humanos. Diante da importância deste tema, o presente estudo teve como objetivo realizar o monitoramento dos poluentes emergentes (hormônios) na Bacia do Pirai a fim de se reconhecer a situação atual deste corpo hídrico com relação aos principais impactos causados por estes poluentes. A pesquisa apresentou também como proposta o desenvolvimento de um Relatório Técnico que compôs o relatório final das atividades de pesquisa de pesquisa visando contribuir para a gestão dos recursos hídricos da Região Hidrográfica II conforme chamada pública edital nº 016/2019 da AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas do Rio Paraíba do Sul. Para o desenvolvimento desta pesquisa, foi realizado um mapeamento presencialmente e por meio do aplicativo *Google maps* da área, a produção de uma Fase estacionária - FE para a posterior identificar os possíveis hormônios na região por técnicas espectrométricas e cromatográficas. Foram determinados 04 pontos amostrais para a coleta da água bruta, conforme acessibilidade para a realização das coletas, porção urbanizada da bacia e interferência antrópica relacionada à gestão inadequada dos efluentes domésticos. As amostras foram coletadas em dois momentos distintos em cada estação do ano, iniciando no Inverno/2021, onde foram classificadas em: coleta 1 e 2 (Inverno); coleta 3 e 4 (Primavera); coleta 5 e 6 (Verão) e por fim, Outono/2022 (coleta 7 e 8), totalizando 96 amostras, sendo separadas para análise físico química (prova e contra prova) realizada no laboratório da Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia Estadual de Águas e Esgoto, e 1 para análise de hormônios realizada no laboratório de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. A metodologia foi baseada em normas e técnicas padronizadas para coleta e métodos de análise de água. Para análise dos hormônios em escala nanométrica, foi realizada eletrocromatografia capilar e espectrometria de massas acoplada à cromatografia a líquido. Para análise físico química o parâmetro "Cor" apresentou valores superiores do valor médio padrão, assim como a turbidez e o fosfato. Em todos os parâmetros, os dados possuíram distribuição normal, com os dados homocedásticos, com distribuição de frequência normal sem diferença significativa entre as médias entre os pontos de coleta nas estações do ano a um nível de significância de 5%. Em se tratando da análise dos hormônios, Foi possível observar que pela eletrocromatográfica com amostras reais, não foi possível afirmar que houve a separação dos hormônios sexuais. Os picos ficaram com baixa nitidez e resolução, não apresentando indício de detecção. Na análise com a espectrometria de massas acoplada à HPLC, pode-se confirmar através da determinação com precisão e exatidão da existência dos hormônios sexuais não detectados pela FE elaborada nas amostras reais dos pontos de coleta. Ocorreram maiores picos de todos os hormônios nas diferentes estações do ano. Todavia, não podemos com garantia abordar os motivos do aparecimento de picos com maiores intensidades nos pontos e nas épocas determinadas. Serão necessárias novas análises para comparação com esses resultados para então afirmarmos o ocorrido.

Palavras chaves: Monitoramento, água, poluentes, hormônios.



ABSTRACT

Emerging pollutants are defined as chemical compounds that have the potential to cause adverse effects to the environment and human beings. Given the importance of this topic, the present study aimed to monitor emerging pollutants (hormones) in the Pirai Basin in order to recognize the current situation of this water body in relation to the main impacts caused by these pollutants. The research also presented as a proposal the development of a Technical Report that made up the final report of the research activities aiming to contribute to the management of water resources in Hydrographic Region II according to public call notice nº 016/2019 of AGEVAP - "Associação Pró- Management of the Waters of the Paraíba do Sul River". For the development of this research, a mapping was carried out in person and through the Google maps application of the area, the production of a Stationary Phase - EF for later identification of possible hormones in the region by spectrometric and chromatographic techniques. 04 sampling points were determined for the collection of raw water, according to accessibility for carrying out the collections, urbanized portion of the basin and anthropic interference related to inadequate management of domestic effluents. The samples were collected at two different times in each season of the year, starting in Winter/2021, where they were classified into: collection 1 and 2 (Winter); collection 3 and 4 (Spring); collection 5 and 6 (Summer) and finally, Autumn/2022 (collection 7 and 8), totaling 96 samples, being separated for physical chemical analysis (proof and counter-proof) carried out in the laboratory of the Sewage Treatment Station of Companhia Estadual de Water and Sewage, and 1 for hormone analysis carried out in the Chemistry laboratory of the Federal University of Juiz de Fora. The methodology was based on norms and standardized techniques for collecting and analyzing water. For the analysis of hormones on a nanometric scale, capillary electrochromatography and mass spectrometry coupled to liquid chromatography were performed. For physical chemical analysis, the parameter "Color" showed values higher than the average standard value, as well as turbidity and phosphate. In all parameters, the data had normal distribution, with homocedastic data, with normal frequency distribution without significant difference between the means between the collection points in the seasons at a significance level of 5%. With regard to the analysis of hormones, it was possible to observe that by electrochromatography with real samples, it was not possible to state that there was a separation of sex hormones. The peaks had low sharpness and resolution, showing no evidence of detection. In the analysis with mass spectrometry coupled to HPLC, it can be confirmed through the determination with precision and accuracy of the existence of sexual hormones not detected by the EF elaborated in the real samples of the collection points. Greater peaks of all hormones occurred in the different seasons of the year. However, we cannot guarantee to address the reasons for the appearance of peaks with greater intensities at certain points and times. New analyzes will be necessary to compare these results so that we can confirm what happened.

Keywords: Monitoring, water quality, pollutants, hormones.



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	08
2. IDENTIFICAÇÃO DO TEMA ESCOLHIDO E JUSTIFICATIVA	09
3. OBJETIVOS	30
3.1. Geral	10
3.2. Específicos	11
4. METODOLOGIA	11
4.1. Descrições dos Pontos de Amostragem	11
4.2. Produção de fases estacionária (FE)	12
4.3. Determinação dos Hormônios	13
4.4. Análises Cromatográficas	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
6. CONCLUSÃO	18
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19



1. INTRODUÇÃO

As técnicas analíticas cromatográficas utilizadas no monitoramento dos poluentes baseiam-se na migração diferenciada dos compostos neutros, iônicos, polares, apolares e racêmicos por entre a Fase Estacionária (FE) em meio líquido como a Cromatografia Líquida (HPLC) e a gasosa como a Cromatografia à Gás (CG). Além disso, também foi utilizado a Eletrocromatografia Capilar (ECC) acoplada a Espectrometria de Massas (MS). Esta técnica se baseia na migração diferenciada dos compostos bombeados por eletroosmose e com a determinação quantitativa da MS que é uma das melhores e mais confiáveis técnicas de análises quantitativas. A ECC acoplada a MS equaciona positivamente as características relevantes da HPLC e da Eletroforese Capilar (EC), pois utiliza a FE da HPLC e a diferença de potencial da EC acoplada com a MS que está em franco desenvolvimento (SVEC, 2006).

A FE usada em ECC foi produzida especialmente para separação de Hormônios. Vale destacar que a confecção já foi rotineiramente estudada e confeccionada pelo grupo de Química Analítica e Quimiometria da Universidade Federal de Juiz de Fora em trabalhos de Mestrado e Doutorado sob a coordenação e orientação do Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira participante do projeto (VAZ, 2007; 2008; 2012; RIBEIRO, 2015).

Para Ribeiro *et al* (2011) esses estudos em cursos de água naturais são importantes no gerenciamento dos recursos hídricos, principalmente no planejamento preventivo de medidas que visem a minimizar problemas relacionados à saúde ambiental e à saúde pública e às atividades econômicas que dependem do uso da água, ocasionados por despejos acidentais ou intencionais. Compreender a decomposição dos compostos presentes nos efluentes lançados em canais naturais é de extrema importância para a solução de vários problemas presentes no despejo de efluentes industriais nos rios (MACHADO *et al.*, 2008). Entre estes problemas, destaca-se a escolha do melhor ponto de emissão de um efluente industrial, a determinação da distância necessária para a dispersão e mistura deste efluente e a distância para que ocorra a degradação das substâncias biodegradáveis presentes neste lançamento. Porém, o mais importante é desenvolver ferramentas numéricas preditivas do impacto causado por novas emissões de efluentes em um rio e por outras situações que ponham em risco o equilíbrio do meio ambiente.

2. IDENTIFICAÇÃO DO TEMA ESCOLHIDO E JUSTIFICATIVA

O edital Nº 016/2019 apresenta como tema “Promover a obtenção de dados que possam contribuir para a gestão dos recursos hídricos da Região Hidrográfica II –através da seleção de propostas para concessão de auxílio financeiro para pesquisa científica”. Este relatório técnico de pesquisa intitulado: Monitoramento da Qualidade da Água e Poluentes Emergentes na Bacia do Rio Pirai visa contribuir com pesquisas na área propostas sobre: “Levantamentos, estudos, projetos e outras ações para o abastecimento de água” e “Levantamentos, estudos, projetos e outras ações para o esgotamento sanitário”.

Os poluentes emergentes ou contaminantes emergentes (fármacos, hormônios, entre outros) ou são definidos como compostos químicos que não são comumente monitorados nas estações de tratamento de água, mas que apresentam enorme potencial de causar efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres humanos e animais.

Os hormônios contidos em anticoncepcionais, excretados pela urina e fezes são lançados diretamente nos corpos hídricos através do lançamento de esgoto. A presença destes compostos pode causar um desequilíbrio na fauna e na flora dos ecossistemas, além dos mesmos serem ingeridos através do consumo de água potável sem tratamento adequado. Normalmente nas estações de tratamento da água não ocorrem os devidos tratamentos e controles das concentrações dos hormônios sexuais excretados.

Os recursos solicitados, em concordância com o Edital, foram utilizados para realização de análises dos contaminantes denominados emergentes visando a coleta de dados experimentais. Estes dados assumem uma posição central no contexto do relatório técnico, uma vez que são fundamentais para a criação de um banco de dados para monitoramento destes poluentes na Bacia do rio Pirai.

O desenvolvimento deste projeto é importante levando em consideração a necessidade de se estabelecer as concentrações de exposição e toxicidade destes compostos, para assim inseri-los em legislações futuras com limites de lançamento nos corpos hídricos. Além disso, há necessidade é importante estudar o comportamento destas substâncias no meio ambiente e aprimorar as técnicas analíticas, objetivando-se facilitar monitoramento destas substâncias que apresentam concentrações muito baixas.

Diante do exposto, este relatório técnico, baseia-se no desenvolvimento de uma Fase Estacionária, de baixo custo, para ser utilizada em Eletrocromatografia Capilar acoplada a Espectrometria de Massas- ECC- MS, capaz de identificar e quantificar os

hormônios, mesmo em baixas concentrações, presentes nos corpos hídricos. Vale mencionar que foi também realizado a determinação complementar da concentração dos hormônios por HPLC e CG em metodologia desenvolvida no projeto para a posterior ocorrência a criação de um banco de dados e mecanismos que combata a dispersão e o despejo desses poluentes.

Apesar da importância do tema, as informações e os estudos científicos na área e na região do estudo são escassos e/ou inexistem desta forma, os resultados obtidos apresentam bom potencial de impacto na literatura, assim como novas medidas a serem tomadas para minimizar tal problema.

Os resultados do relatório técnico foram divulgados no 19º Congresso Brasileiro Nacional de Meio Ambiente, que ocorreu entre os dias 20 a 22 de setembro de 2022 com a temática "Planeta Terra, Água e Ar - Consciência, conservação e educação", onde foi apresentado os resultados preliminares obtidos até a data do evento, e como parte da dissertação com a mesma temática do aluno Luiz Felipe Leal da Cunha Souza, matrícula 202111300, orientado pelo professor Drº Sandro Pereira Ribeiro, ao Programa de Mestrado Profissional em Ciências Ambientais da Universidade de Vassouras como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais. Vale ressaltar que o Mestrado Profissional em Ciências Ambientais da Universidade de Vassouras estabelece a cooperação técnica científica com o comitê Guandu através do Protocolo de Intenções nº 003.003.001.2018. Além, para o desenvolvimento deste relatório técnico, ocorreu também parcerias do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora e o Departamento em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro como parceiros atuantes nas pesquisas.

O interesse em quantificar e monitorar a concentração e dispersão destes poluentes emergentes na Bacia do rio Pirai é a contrapartida destas Universidades com a comunidade em geral.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

- Realizar o monitoramento dos poluentes emergentes (hormônios) da Bacia do Pirai a fim de se reconhecer a situação atual deste corpo hídrico com relação aos principais impactos negativos a saúde ambiental e humana que possam ser ocasionados por estes.

3.2. Específicos.

- Desenvolver e otimizar uma fase estacionária capaz de separar hormônios estrogênicos;
- Identificar se a presença dos hormônios de alta estrogenicidade: Estrona, Testosterona, Androstenediona, Progesterona, Hidroxprogesterona, Corticosterone, 17β -estradiol, estriol, estrogênio sintético, 17α -etinilestradiol com a FE produzida por equipamento de eletrocromatografia capilar e confirmar com o auxílio da Espectrometria de Massas acoplada à cromatografia à líquido a presença desses hormônios.

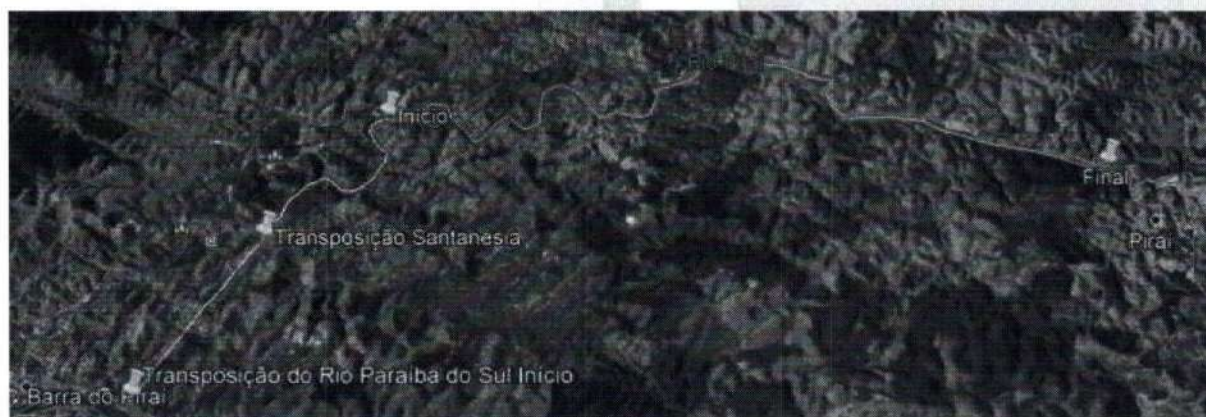
4. METODOLOGIA

Para desenvolvimento do projeto, a metodologia empregada foi desenvolvida de forma a avaliar a concentração dos poluentes emergentes, especificamente dos hormônios estrogênicos e a dispersão destes na bacia do rio Pirai. A seguir são descritas as etapas:

4.1 Descrições dos Pontos de Amostragem

É válido ressaltar que em um dos trechos da Bacia do rio Pirai ocorre mudança de curso do Rio de mesmo nome devido à chegada de águas do Rio Paraíba do Sul, o que acarreta uma modificação nas características do mesmo (Figura 2).

Figura 1. Visão Geral da Transposição do Rio Paraíba do Sul até a cidade de Pirai/RJ.



Fonte. Google Earth Pro. 2022.

* **Nota:** Amarelo: trecho da transposição do Rio Paraíba do Sul e trecho azul, parte proposta para o monitoramento.

Ressalta-se que as águas desta transposição seguem o fluxo d'água, porém, para fins de monitoramento neste projeto será considerado o fluxo até a Elevatória de Vigário – Sistema Light na cidade de Pirai/RJ.

O trecho monitorado onde ocorre a mudança de curso do Rio Pirai, com um trecho de aproximadamente 16 km de extensão é apresentado na figura abaixo, com o início e final do monitoramento proposto com as seguintes coordenadas respectivamente: Latitude 22°32'13.74"S e Longitude 43°49'1.83"O e Latitude 22°37'34.02"S e Longitude 43°53'37.41".

Figura 2. Visão Geral da Transposição do Rio Paraíba do Sul até a cidade de Pirai/RJ.



Fonte. Google Earth Pro. 2022.

4.2 Produção de Fases Estacionária (FE)

4.2.1 Preparo da solução monomérica- SOL

A primeira etapa para a produção das colunas ou Fases Estacionárias é o preparo da solução monomérica através do processo sol-gel (SCHUBERT, 2005). O reagente empregado como monômero precursor é o PTMS que é misturado com HCl (0,1 mol L⁻¹) na razão de 1/4. A mistura se mantém agitada por 10 minutos em um agitador magnético, com a ocorrência de hidrólise e a condensação do PTMS formando dímeros e trímeros e a liberação de metanol no meio reacional (KATO, 2005).

Em seguida, foi adicionada ao oligômero condensado a mistura do reagente porogênico, (Tolueno) 8 mL - que solubiliza os reagentes e tem o papel de servir como modelador dos mesos e macroporos e o fotoiniciador, óxido de fenil-bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (FMBF) 0,55 g previamente misturados durante cinco minutos em um agitador magnético.



4.2.2 Pré-tratamento do capilar

A finalidade do pré-tratamento da superfície interna do capilar de sílica é aumentar a concentração de grupos silanóis em sua parede interna, o que representa o principal sítio de ligações e permite que a FE criada esteja mais fortemente ligada ao suporte. O tratamento empregado seguiu a metodologia apresentada no trabalho de Vaz, (2008) e consisti em passagem de fluxo de hidróxido de sódio- (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ para ativação da sílica (-Si-O-Si-). Em seguida, por HCl 0,12 mol.l⁻¹ para remoção de excesso de NaOH, onde íons Na⁺ são substituídos por íons H⁺, formando-se grupos (Si-O-H) chamados de grupos silanóis, por um período de 30 minutos cada um. Por fim, foram executados limpeza, flush com metanol- (MeOH) e flush com passagem de ar por mais 30 minutos para assepsia e retirada de água do material, seguidos por secagem do material com ar pressurizado através do dispositivo manual a alta pressurização- DMPA (RIBEIRO, 2015), por um tempo igual a 30 minutos.

4.2.3 Preenchimento da coluna capilar

Com o auxílio do dispositivo DMAP a vácuo é inserida a solução monomérica denominada de sol. A injeção do sol pode ser feita por sucção do líquido contido em seu recipiente diretamente para o tubo capilar. O procedimento faz com que ocorra a formação dos poros e, a posteriori, o polímero que forma a FE, depois de inserido no capilar e exposto a luz ultravioleta em uma câmara de fotopolimerização por 20 minutos. O polímero formado apresentará características apolares, devido à estrutura da FEM, isto é, fase reversa na eletrocromatografia capilar eficiente na separação dos hormônios.

4.2.4 Pós-tratamento do capilar de sílica

Por fim, o pós-tratamento serve para remover os resíduos da polimerização, assim como, lavar os poros da FE e consiste em fazer percolar por cinco minutos metanol com o auxílio também do DMAP.

Depois desta etapa a coluna se encontra propícia a ser condicionada e testada no equipamento de EC

4.3 Determinação dos Hormônios

Para quantificação e identificação de micropoluentes em amostras ambientais existem diversas técnicas disponíveis, dentre elas, a mais utilizada é a técnica analítica de Cromatografia. Os métodos cromatográficos de separação têm se destacado pela

eficiência e versatilidade na análise de quantificação e identificação de micropoluentes (QUEIROZ, 2011). Então deve-se realizar o preparo das amostras, extração e concentração para que a substância estudada possa ser detectada pelos instrumentos (KOLE *et al.*, 2011). As extrações mais utilizadas de micropoluentes são: extração Líquido-líquido (ELL), extração em fase sólida (EFS) ou SolidPhaseExtraction (SPE), sendo que a SPE é a mais utilizada atualmente (QUEIROZ, 2011).

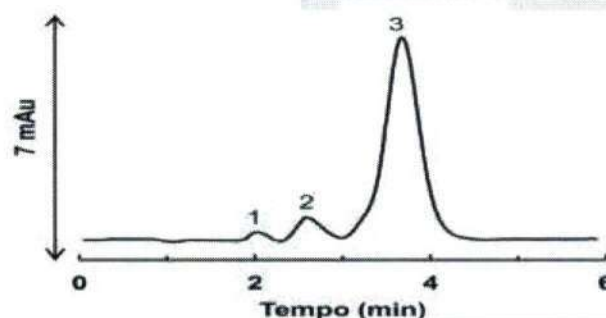
4.4 Análises Cromatográficas

Foram analisados os micropoluentes por HPLC, CG e ECC- MS, na qual apresentam potencial para determinar os hormônios em escala nanométrica. Os procedimentos foram realizados nos equipamentos disponíveis nos departamentos de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora sob a orientação do Professor Dr. Marcone Augusto Leal e no Mestrado em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, sob a supervisão da Professora Dra. Marisa Fernandes Mendes ambos colaboradores do projeto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da FE construída foi possível obter uma prévia separação, conforme figura 3, dos padrões de hormônios sexuais femininos em padrões analíticos.

Figura 3. Eletrocromatogramas obtidos na injeção de mistura de (1)- estriol $1,20 \text{ mmol L}^{-1}$, (2)- estradiol $1,52 \text{ mmol L}^{-1}$ e (3)- progesterona $1,14 \text{ mmol L}^{-1}$ em metanol. Picos: 1, 2 e 3 - analitos. FM: NH_4Ac $16,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (60% v/v) e acetonitrila (40% v/v); volts: -20 kV; temperatura: 20°C ; injeção: -25 mbar por 5 s; detecção: 247 nm. Capilar TSU.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Foi possível observar que os hormônios estudados são compostos complexos. Apesar dos esteróides possuírem um núcleo cíclico semelhante ao do fenantreno com três

anéis de seis carbonos, além de um anel ciclopentano, eles possuem grupos em sua estrutura que lhes permitem ter uma interação maior com a FM. Assim, a mesma proporção de acetonitrila utilizada na análise de HPAs (40% v/v) não permite o mesmo nível de retenção.

A ordem de eluição, comprovada pela análise de solução padrão individual de cada esteroide aponta para a natureza hidrofóbica da Fase Estacionária Monolítica e para a atuação do sistema como fase reversa, em que o analito mais apolar, a progesterona, elui (separação uma mistura de partículas) por último. No caso dos outros dois analitos, a presença de um grupo OH (hidroxila) a mais faz com que o estriol seja o mais hidrofílico e elua primeiro por interagir mais com a fase móvel aquosa. Cabe ressaltar que o pKa do estriol e do estradiol são 10,4 e 10,7; respectivamente, e no pH da fase móvel (pH 7,0) essas substâncias encontram-se não ionizadas, bem como a progesterona, naturalmente neutra. Assim, a separação ocorre estritamente pela interação da Fase Estacionária Monolítica com os analitos, não sendo necessária a ionização desses.

Mesmo com a prévia separação alcançada, necessita-se de mais tempo de pesquisa para a otimização do método utilizado para conseguir a reprodutibilidade e repetibilidade do uso e análise com a FE produzida. Vale destacar que essa elaboração da fase estacionária permite um avanço significativo nessa linha de estudo para grupos de pesquisas que trabalham com eletrocromatografia capilar no Brasil e no mundo. Além disso, proporciona a análise de poluentes emergentes cada vez mais necessários para o monitoramento de nossos corpos hídricos.

Diante do potencial da FE nessa separação, demonstrada com padrões analíticos, a posteriori foi realizada análise em amostra real da água coletada nos pontos determinados de estudo da bacia do rio Pirai.

Na corrida eletrocromatográfica com amostras reais, não foi possível afirmar que houve a separação dos hormônios sexuais. Os picos ficaram com baixa nitidez e resolução, não apresentando indício de detecção.

Será necessário elaborar um planejamento de variações dos reagentes utilizados, da temperatura de funcionamento, das soluções tampões e da metodologia de concentração da amostra, assim como da metodologia instrumental de início empregada no equipamento de EC.

Portanto faz-se necessário mais tempo para execução dessas tarefas. Vale mencionar os contra tempos ocorridos no desenvolvimento do projeto, tais como **danificação de equipamentos**, necessários para análises, falta de reagentes para compra,

período pandêmico e o laborioso estudo de produção e entendimento de funcionamento das FE.

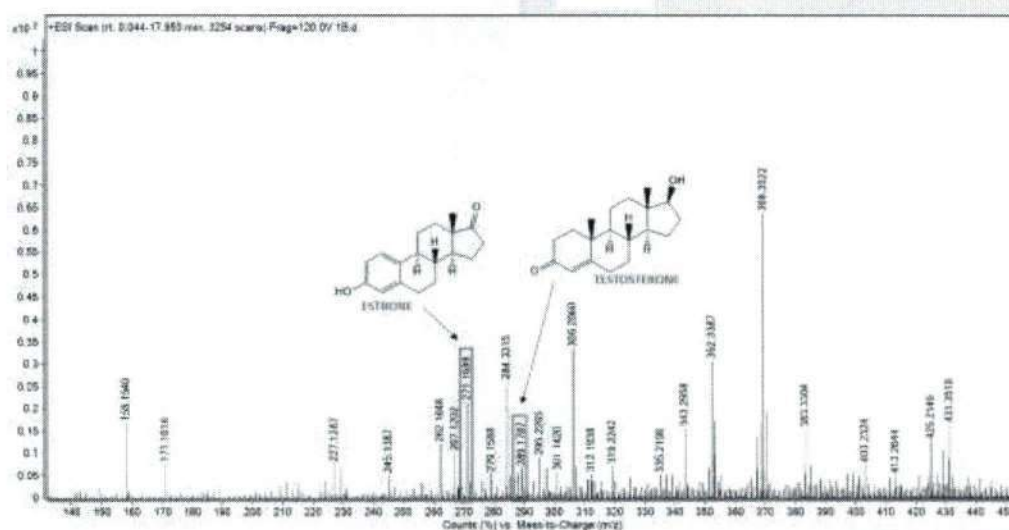
Na análise com a espectrometria de massas acoplada à HPLC, pode-se confirmar através da determinação com precisão e exatidão da existência dos hormônios sexuais não detectados pela FE elaborada nas amostras reais dos pontos de coleta.

Os resultados gerados foram analisados utilizando o software “*Mass Hunter Qualitative Analysis*” B.10.0 (*Agilent Technologies*, Palo Alto, EUA). Os espectros de massa total de cada cromatograma foram extraídos e recalibrados de acordo com a massa de referência de cada modo. A identificação de cada sinal de interesse foi feita com base em valores de m/z de referência disponíveis em banco de dados gratuitos: *ChemSpider*, *MassBank* e *NIST Mass Spectrometry Data Center*.

Foram registrados nos espectros totais de o cromatograma total (*Total Ion Chromatogram - TIC*) algumas espécies químicas, classificadas como hormônios esteroides, identificadas a partir da comparação de dados experimentais e teóricos encontrados em bancos de dados especializados (Figuras 4 e 5, Tabela 1).

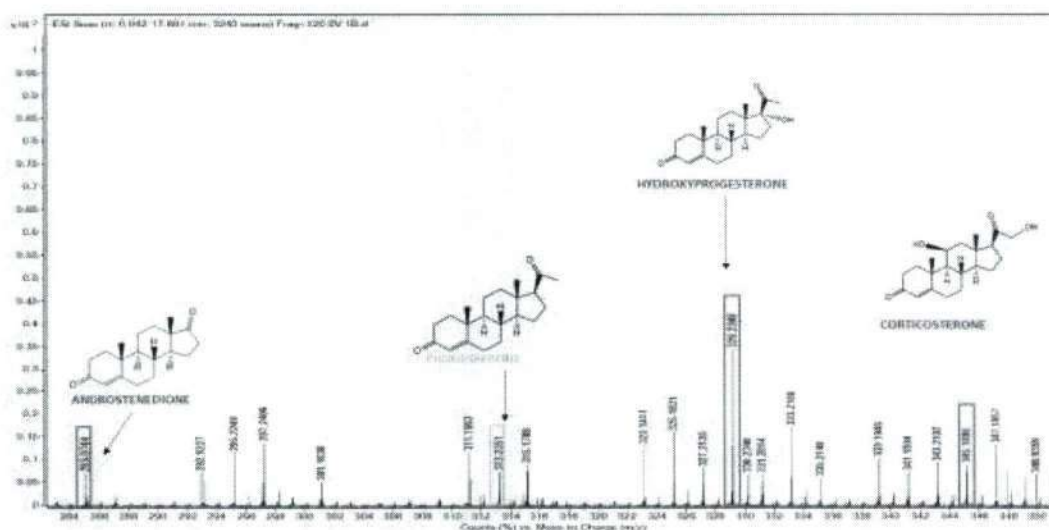
As figuras 4 e 5 são referentes à análise do espectro da amostra do ponto 1, cujo perfil manteve-se similar às demais amostras de outros pontos. Na tabela 1 podem-se observar os valores experimentais encontrados para a relação de carga-massa referente aos hormônios sexuais detectados.

Figura 4. Espectro de massas total da amostra 1 registrado no modo ESI (+).



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 5. Espectro de massas total da amostra 1 registrado no modo ESI (-).



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Tabela 1. Valores de m/z encontrados experimentalmente.

Hormônio	MM ¹⁻³	[M+H] ⁺	[M-H] ⁻
Estrona	270.1619	271.1689	-
Testosterona	288.2089	289.1787	-
Androstenediona	286.1932	-	285.0744
Progesterona	314.2246	-	313.2531
Hidroprogesterona	330.2194	-	329.2308
Corticosterone	346.2144	-	345.1896

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Após identificação, foi feita uma tentativa de avaliar a área do pico referente a cada composto e relacionar comparativamente o valor dessas áreas entre as amostras, com a intenção de monitorar a variação da incidência de cada uma dessas espécies entre as diferentes coletas. No entanto, uma vez que a intensidade dos sinais ainda se encontra muito baixa (próxima a regiões de ruído), não foi possível seguir com essa abordagem.

O desenvolvimento deste projeto é importante levando em consideração a necessidade de se estabelecer as concentrações de exposição e toxicidade destes compostos, com isso a criação da fase estacionária otimizada para analisar os hormônios estrogênicos, que apresentou potencial para esse fim, conforme separação apresentada nas figuras 4., 5. e tabela 1., é um produto de suma importância para inseri-lo em técnicas analíticas futuras que visam o monitoramento de hormônios nos corpos hídricos.

6. CONCLUSÃO

Foi possível observar a presença dos hormônios sexuais femininos nos pontos analisados, demonstrando uma atividade dos mesmos nas regiões onde foram realizadas as coletas, nas quais os mesmos podem acabar retornando para residências sem nenhum sistema de tratamento. Além, possível observar que os hormônios estudados são compostos complexos, com isso, ressalta-se há necessidade de se estudar o comportamento desses compostos emergentes no meio ambiente assim como aprimorar as técnicas analíticas para suas análise, objetivando-se facilitar o monitoramento destas substâncias.

Espera-se que os resultados da recente pesquisa, possam contribuir para a compreensão da evolução e do comportamento dos poluentes emergentes (hormônios) e assim possam subsidiar órgãos gestores para ações de manejo visando à melhoria da qualidade da água tanto da bacia hidrográfica do rio Pirai quanto de outras.

Baseado nessa abordagem, sugere-se a continuidade do monitoramento do trecho da pesquisa realizada para complementação das informações pertinentes ao trecho monitorado.

7. REFERÊNCIAS

KATO, M.; SAKAI-KATO, K.; TOYO'OKA, T. Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications. **Journal of Separation Science**, vol. 28, p. 1893 - 1908, 2005.

KOLE, P.L. Recent advances in sample preparation techniques for effective bioanalytical methods. **Biomedical Chromatography**, vol. 25 n. 199 – 217, 2011.

MACHADO, M.B.; *et al.* Software para modelagem de dispersão de efluentes em rios. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 13, n. 3, pp.291-297, 2008.

QUEIROZ, F.B. Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Mestrado em Engenharia Ambiental, 2011. Disponível em: <<https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3267>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2023.

RIBEIRO S. P., VAZ S. A, OLIVEIRA. M.A.L.; construção de um dispositivo de pressurização a vácuo para a preparação de fases estacionárias monolíticas via processo sol-gel. **Química Nova**, vol. 38, n. 1, p.132 - 135, 2015.

RIBEIRO, C.B.M.; SILVA, D.D.; SOARES, J.H.P.; GUEDES, H.A.S. Warning system based on theoretical-experimental study of dispersion of soluble pollutants in rivers. **Engenharia Agrícola**, vol. 31, n. 5, p. 985-997, 2011.

SVEC, F.; HUBER, C.G. Monolithic materials: promises, challenges, achievements. **Analytical Chemistry**, vol. 78, p. 2101 - 2107, 2006.

VAZ, F.A.S. Preparação de Fases Estacionárias Monolíticas em Capilares Revestidos com Poliacrilato para Aplicação em Eletrocromatografia Capilar. 2007. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora. 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufjf.br/jspui/handle/ufjf/3287>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2023.

VAZ, F.A.; CASTRO, P.; MOLINA, C. External polyacrylate-coating as alternative material for preparation of photopolymerized sol-gel monolithic column. **Talanta**, vo. 76, p. 226 - 229, 2008.

VAZ, F.; MOUTINHO, A.; MENDONÇA, J. Optimization of photopolymerized sol-gel monolithic stationary phases prepared in polyacrylate-coated fused-silica capillaries for capillary electrochromatography. **Microchemical Journal**, vol. 100, p. 21 - 26, 2012.



Termo de Autorização para Publicação Eletrônica na Biblioteca Digital da Universidade de Vassouras

1. Identificação do material bibliográfico: () TCC / () TCCP / (X) Dissertação / () Tese

2. Identificação do documento/autor:

Área de concentração (Tabela CNPO): Sociologias Ambientais

Título: Monitoramento de Poluentes Emergentes na Bacia do Rio Paraíba

Autor: Sauy Felipe Leal da Cunha Saigo

RG: 12649872-9 CPF: 122862837-99

e-mail: nutribulo@gmail.com

Orientador: Sandro Pereira Ribeiro

RG: 100943729 CPF: 05476014764

e-mail: sandropereira@yolox.com.br

Co-Orientador: _____

RG: _____ CPF: _____

e-mail: _____

Número total de páginas: 203

Data de defesa: 27/04/2013 Data de entrega do arquivo à Coordenação: 10/08/2013

3. Informações de acesso ao documento

Pode ser liberado para publicação na Biblioteca Digital? (X) Sim / () Não

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação supracitada, de acordo com a Lei nº 9610/98, autorizo a Universidade de Vassouras, a disponibilizar gratuitamente, sem ressarcimento dos direitos autorais, conforme permissões assinadas acima, do documento, em meio eletrônico, na Rede Mundial de Computadores, no formato especificado¹, para fins de leitura, impressão e/ou download pela internet, a título de divulgação da produção científica gerada pela Universidade, a partir desta data.

Vassouras-RJ, 10 de agosto de 2013

Sauy Felipe Leal da Cunha Saigo
Autor

[Assinatura]
Dr. Sandro Pereira Ribeiro
Orientador

Co-Orientador



Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

Termo de encaminhamento de Versão Final de Dissertação

Encaminho a versão final, em meio impresso (01 exemplares) e arquivo PDF gravado no CD, do trabalho intitulado Monitoramento de Poluentes Emergentes na Bacia do Rio Paraíba elaborado pelo(a) mestrando(a) Luiz Felipe Lual de Barros Siqueira no curso de Mestrado Profissional em Ciências Ambientais, após realizadas todas as correções determinadas pela Banca Examinadora, estando o mesmo tecnicamente correto em sua forma e estrutura de apresentação e de acordo com as normas do programa.



Assinatura do Aluno



Dr. Sandro Pereira Ribeiro

Assinatura do Orientador

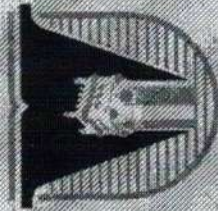
Data: 10/08/2023

(x) 1 exemplares impressos () 1 CD

Observações: _____

Recebido por: _____ Data: ___/___/____

Responsável da Secretaria da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação



UNIVERSIDADE DE
vassouras

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

O Reitor da Universidade de Vassouras, mantida pela Fundação Educacional Severino Sombra (FUSVE), no uso de suas atribuições e tendo em vista a conclusão do Curso de Mestrado Profissional em Ciências Ambientais, em 27 de abril de 2023, confere

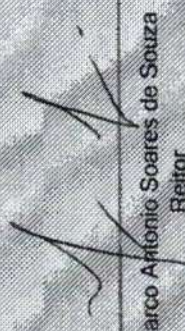
o título de Mestre em Ciências Ambientais a

Luiz Felipe Leal da Cunha Souza

brasileiro, natural do Estado de Minas Gerais, nascido a 3 de outubro de 1988.
Doc. Ident. nº 126448729 - Detran / RJ.

e outorga-lhe o presente Diploma, a fim de que possa gozar de todos os direitos e prerrogativas legais.

Vassouras, 26 de maio de 2023.


Marco Antonio Soares de Souza
Reitor


Gustavo Oliveira do Amaral
Presidente da FUSVE

Diplomado





Universidade de Vassouras
32.410.037/0013-18
Credenciada pelo Decreto de 03 de julho de 1997
D.O.U. nº 126, Seção 1, p. 14095, de 04/07/1997

**CURSO DE MESTRADO PROFISSIONAL EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS**

Reconhecido pelo Parecer CES nº 162/2011 e Portaria MEC nº
1325/11 de 21/09/2011, publicada no D.O.U. de 22/09/2011.



Margareth Maria de Carvalho Queiroz

Coordenadora do Curso



Carlos Eduardo Cardoso

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Diploma registrado sob o nº 522, no livro 02, folha nº 80,
Processo nº SS-019/2023/CRRD, por delegação de
competência do Ministério da Educação, nos termos da Lei
9394/96, Art. 48, § 1º D.O.U. de 23/12/1996 e do Decreto nº
9235, de 15 de dezembro de 2017.

Coordenação de Registro e Revalidação de Diplomas,

1 de junho de 2023



Ângela de Fátima Pinheiro de Souza

CPF: 569.109.087-91

Coordenadora



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Programa de Mestrado Profissional em Ciências Ambientais
HISTÓRICO ESCOLAR

Reconhecido pelo Parecer CES nº 162/2011 e Portaria MEC nº 1325/11 de 21/09/2011, publicada no D. O. U. de 22/09/2011.

Nome: Luiz Felipe Leal da Cunha Souza ✓

Matrícula: 202111300

Nacionalidade: Brasileira ✓

Naturalidade: Juiz de Fora - MG ✓

Data de Nascimento: 03/10/1988 ✓

Curso: Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

Proficiência em Língua Estrangeira: Inglês

Data de Início: 29/03/2021

Data de conclusão: 27/04/2023 ✓

Data de Expedição: 26/05/2023

Ano/Sem.	DISCIPLINAS	Docente	Titulação	Média	Resultado	Créditos	H / A
20211	Ecologia Teórica e de Campo	Margareth Maria de Carvalho Queiroz	Doutora	10, ✓	Aprovado	3	45
20211	Estatística Aplicada ao Meio Ambiente	Marco Antonio Pereira Araújo	Doutor	9,0, ✓	Aprovado	3	45
20211	Métodos Alternativos no Controle de Vetores e Pragas	Vinicius Marins Carraro	Doutor	9,8, ✓	Aprovado	3	45
20211	Poluição Ambiental	Sandro Pereira Ribeiro	Doutor	10, ✓	Aprovado	3	45
20211	Seminários de Acompanhamento de Projetos de Dissertação I	Margareth Maria de Carvalho Queiroz	Doutora	8,0, ✓	Aprovado	1	15
20211	Seminários de Acompanhamento de Projetos de Dissertação II	Margareth Maria de Carvalho Queiroz	Doutora	8,0, ✓	Aprovado	1	15
20212	Bioética e Meio Ambiente	Marise Maleck de Oliveira	Doutora	9,5, ✓	Aprovado	3	45
20212	Laboratório de Química Analítica Ambiental	Sandro Pereira Ribeiro	Doutor	10, ✓	Aprovado	3	45
20212	Química Verde	Sandro Pereira Ribeiro	Doutor	10, ✓	Aprovado	3	45
20212	Metodologia Científica	Margareth Maria de Carvalho Queiroz	Doutora	10, ✓	Aprovado	3	45
20212	Seminários de Acompanhamento de Projetos de Dissertação III	Margareth Maria de Carvalho Queiroz	Doutora	10, ✓	Aprovado	1	15
20212	Reaproveitamento de Resíduos Agroindustriais	Cristiane de Souza Siqueira Pereira	Doutora	10, ✓	Aprovado	3	45
20231	Pesquisa de Dissertação I	Sandro Pereira Ribeiro	Doutor	Aprovado	Aprovado	7	105
20231	Pesquisa de Dissertação II	Sandro Pereira Ribeiro	Doutor	Aprovado	Aprovado	7	105
	TOTAL					44	660 ✓



Luiz Felipe

M. Queiroz



UNIVERSIDADE DE
VASSOURAS

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO	"Monitoramento de poluentes emergentes na bacia do Rio Pirai"
ORIENTADOR	Prof. Dr. Sandro Pereira Ribeiro (Universidade de Vassouras)
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA / IES DE ORIGEM	Prof. Drª. Cristiane de Souza Siqueira Pereira (Universidade de Vassouras) Prof. Dr. Leonardo Mitrano Neves (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro)
INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES	- O índice de aprovação para a conclusão do programa é de 75% de frequência por disciplina. - Cada Crédito corresponde a 15 horas.
OBSERVAÇÕES:	



M. Queiroz

Margareth Maria de Carvalho Queiroz

Coordenadora do Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

C. Cardoso

Carlos Eduardo Cardoso

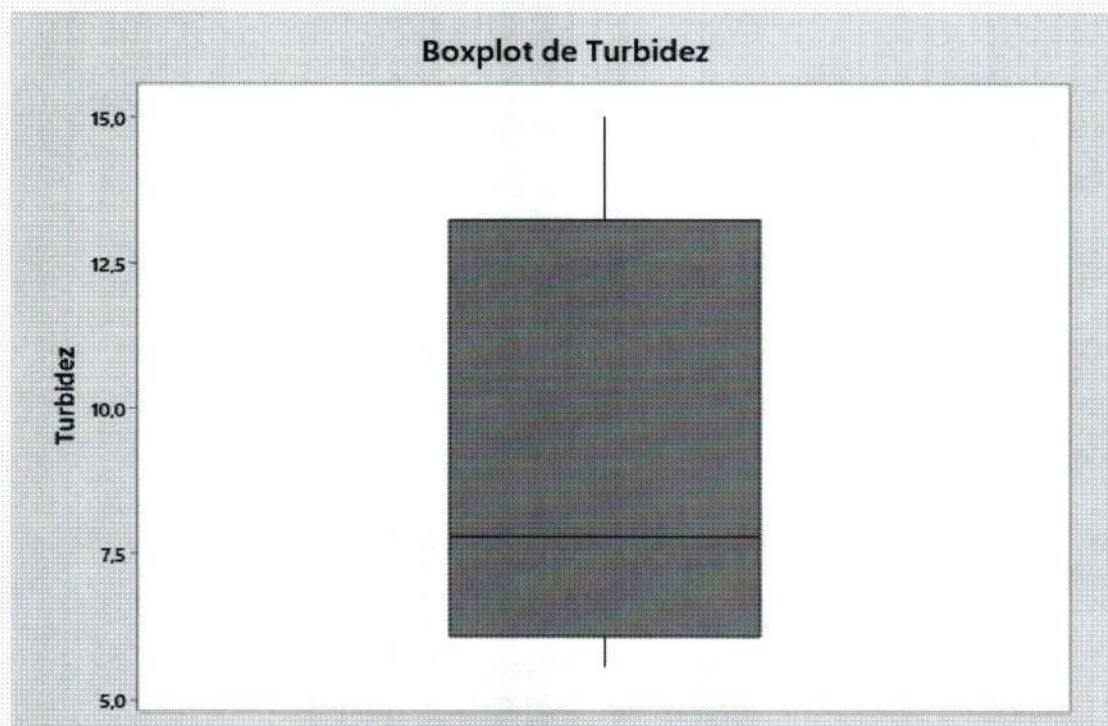
Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

7.3. Análise da Variável Turbidez

Tabela 84. Estatísticas básicas descritivas da variável Turbidez na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Turbidez	1	1	0	15,000	*	*	15,000	*	15,000	*	15,000
	2	1	0	5,6000	*	*	5,6000	*	5,6000	*	5,6000
	3	1	0	7,9900	*	*	7,9900	*	7,9900	*	7,9900
	4	1	0	7,6300	*	*	7,6300	*	7,6300	*	7,6300

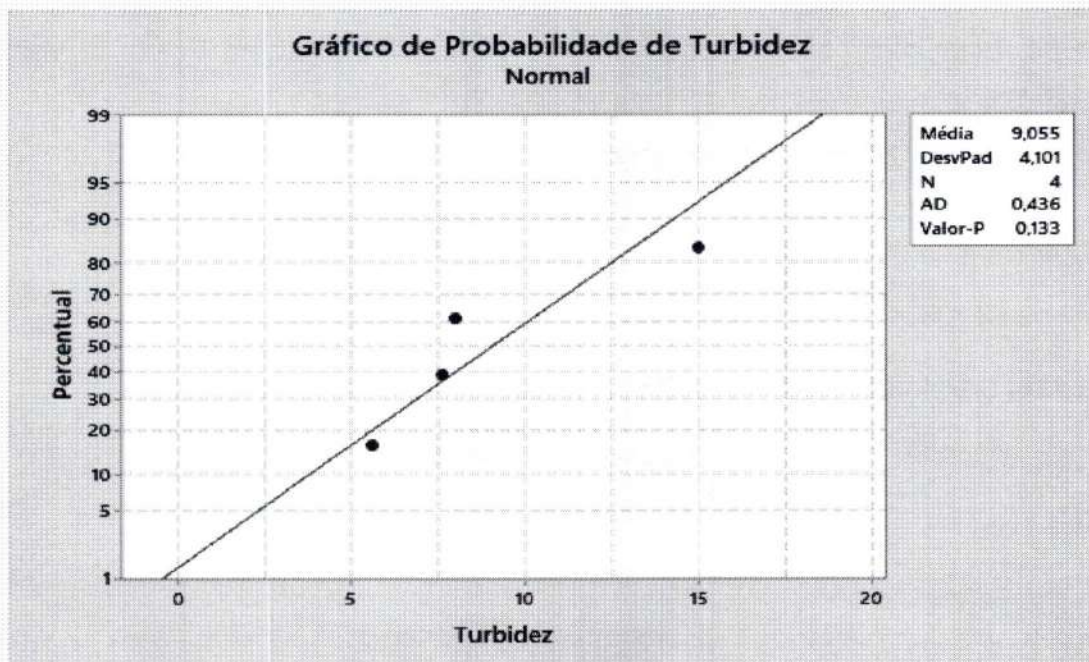
Figura 128. Boxplot da variável Turbidez na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,133$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 129.).

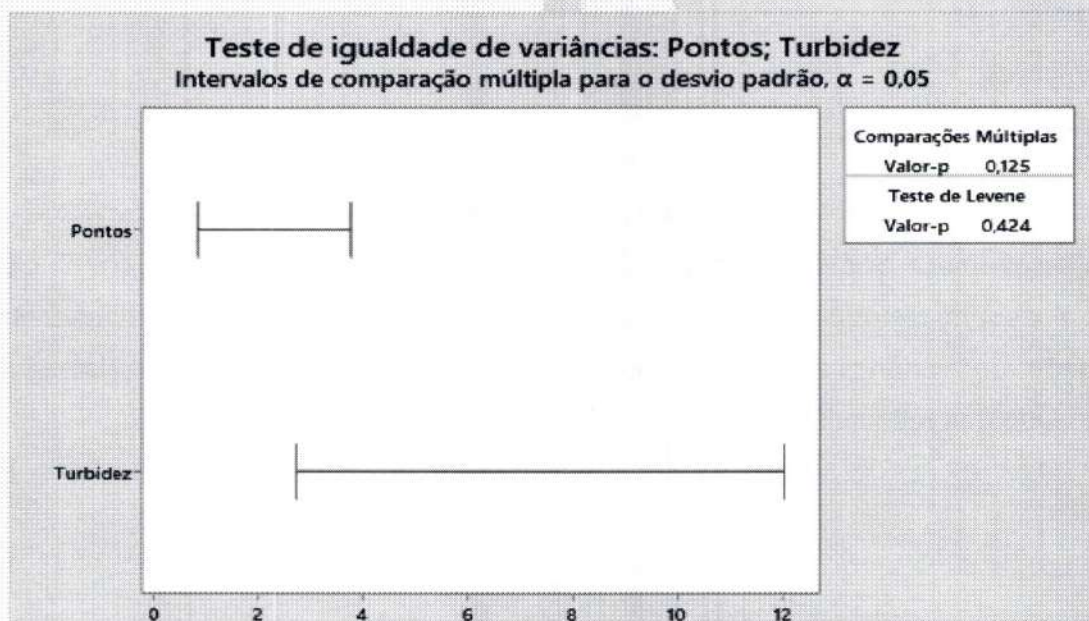
Figura 129. Teste normalidade da variável Turbidez na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,424 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 130.).

Figura 130. Teste de igualdade das variâncias da variável Turbidez na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Se os intervalos não se sobrepuserem, os desvios padrão correspondentes serão significativamente diferente:

Av. Expediente nº280, CxP 0170988-180, 13241-470, 2022
 Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
 universidade.vassouras.edu.br

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 85.).

Tabela 85. Análise da variância (ANOVA) da variável Turbidez na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Turbidez	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Turbidez entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

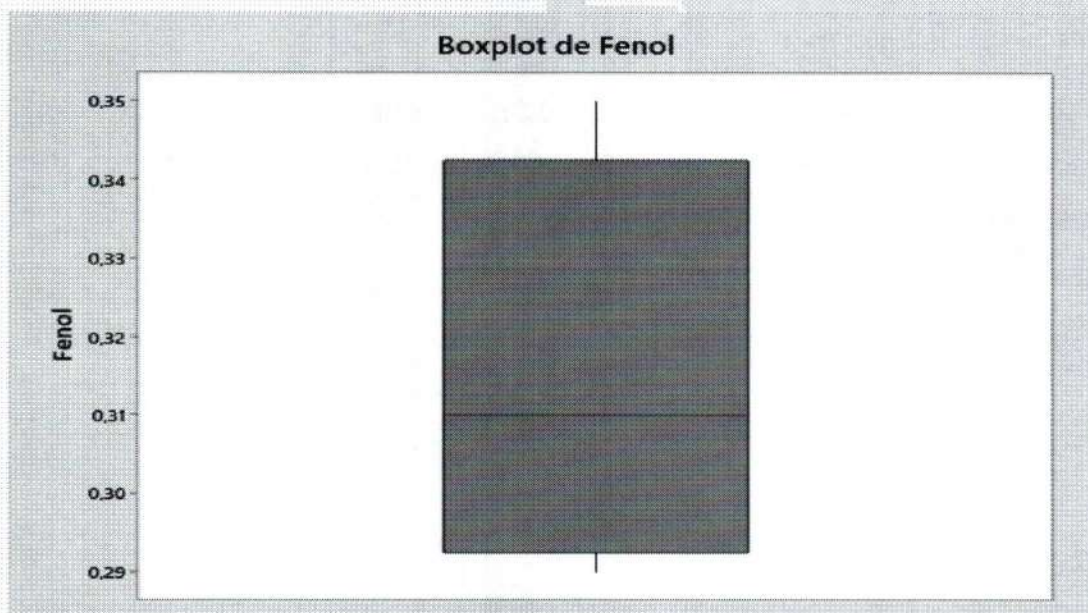
7.4. Análise da Variável Fenol

Tabela 86. Estatísticas básicas descritivas da variável Fenol na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Fenol	1	1	0	0,32000	*	*	0,32000	*	0,32000	*	0,32000
	2	1	0	0,35000	*	*	0,35000	*	0,35000	*	0,35000
	3	1	0	0,30000	*	*	0,30000	*	0,30000	*	0,30000
	4	1	0	0,29000	*	*	0,29000	*	0,29000	*	0,29000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

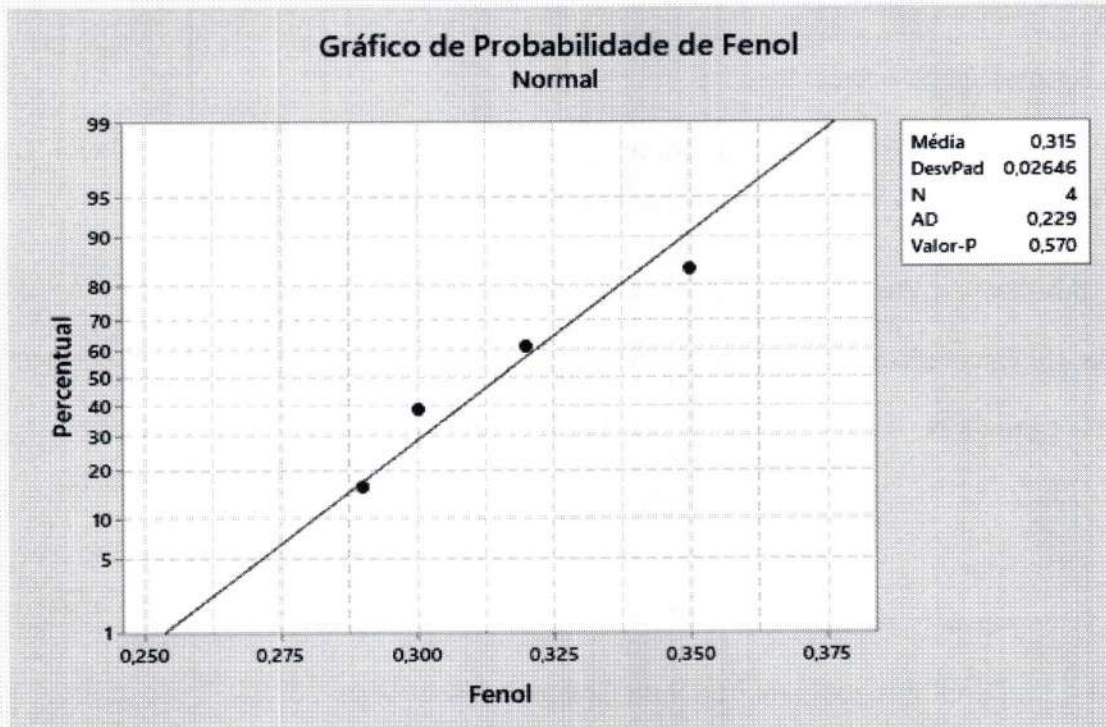
Figura 131. Boxplot da variável Fenol na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
 n° 280, Centro, Vassouras - RJ | CEP 27700-000
 CNPJ 32.410.037/0013-18 | tel (24) 2471-8200
 universidadevassouras.edu.br

Como $p\text{-value} > 0,570$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 132.).

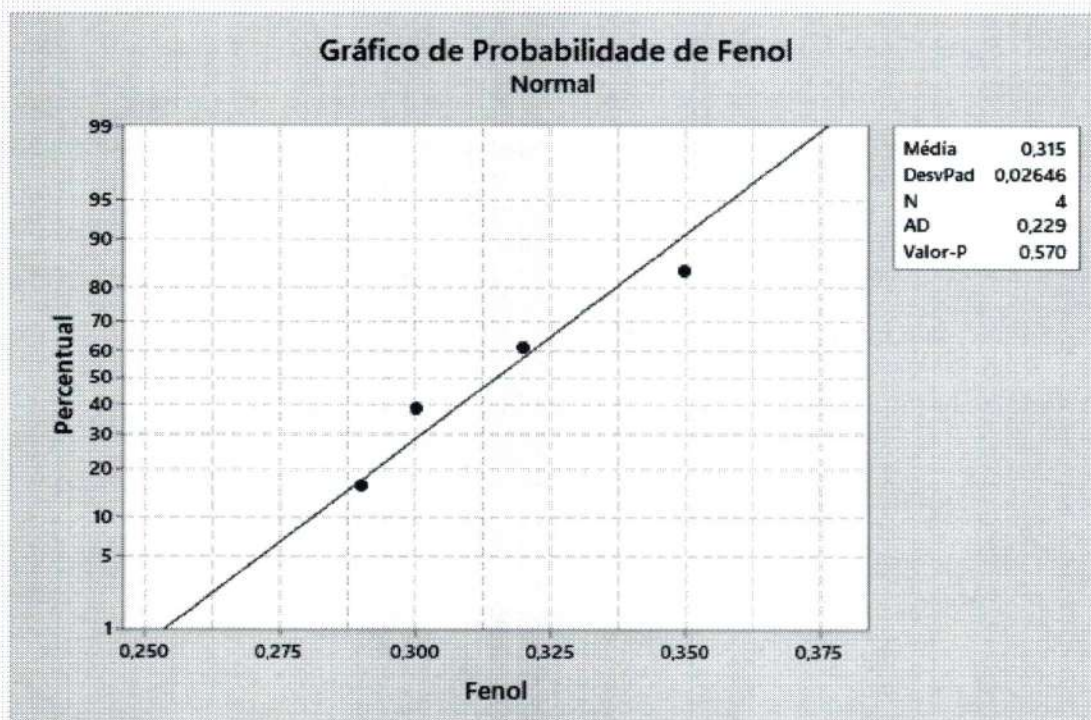
Figura 132. Teste normalidade da variável Fenol na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,570$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (133.).

Figura 133. Teste de igualdade das variâncias da variável Fenol na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula.

Tabela 87. Análise da variância (ANOVA) da variável Fenol na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fenol	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fenol entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

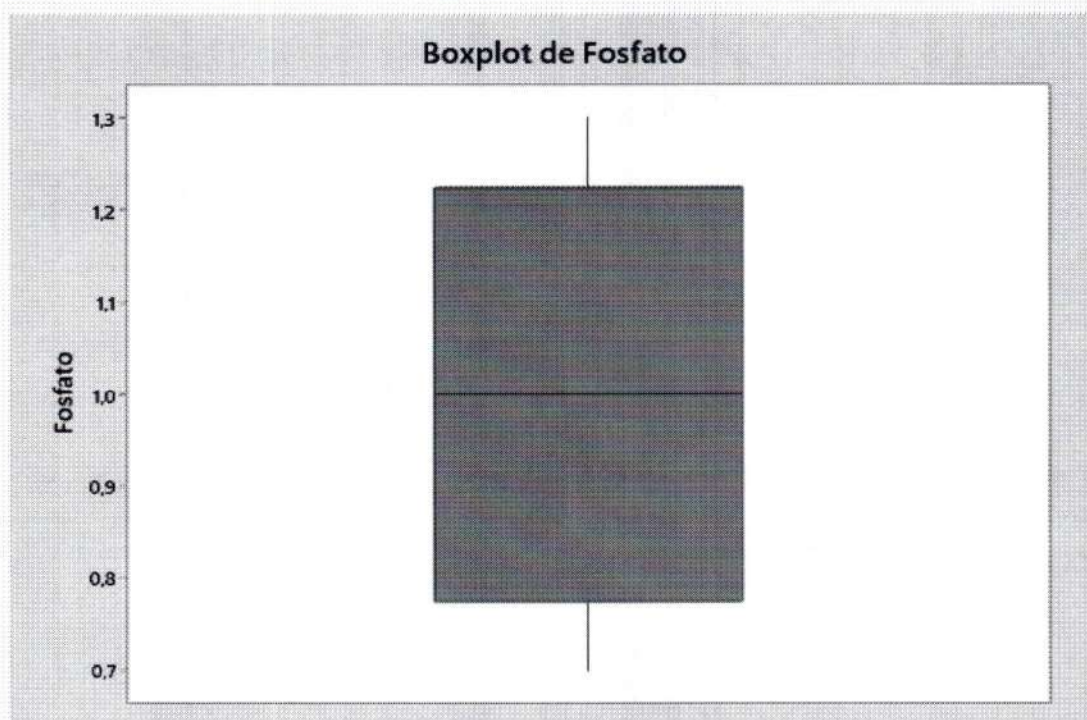
7.5. Análise da Variável Fosfato

Tabela 88. Estatísticas básicas descritivas da variável Fosfato na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	EP		Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
				Média	DesvPad							
Fosfato	1	1	0	1,3000	*	*	*	1,3000	*	1,3000	*	1,3000
	2	1	0	1,0000	*	*	*	1,0000	*	1,0000	*	1,0000
	3	1	0	0,70000	*	*	*	0,70000	*	0,70000	*	0,70000
	4	1	0	1,0000	*	*	*	1,0000	*	1,0000	*	1,0000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

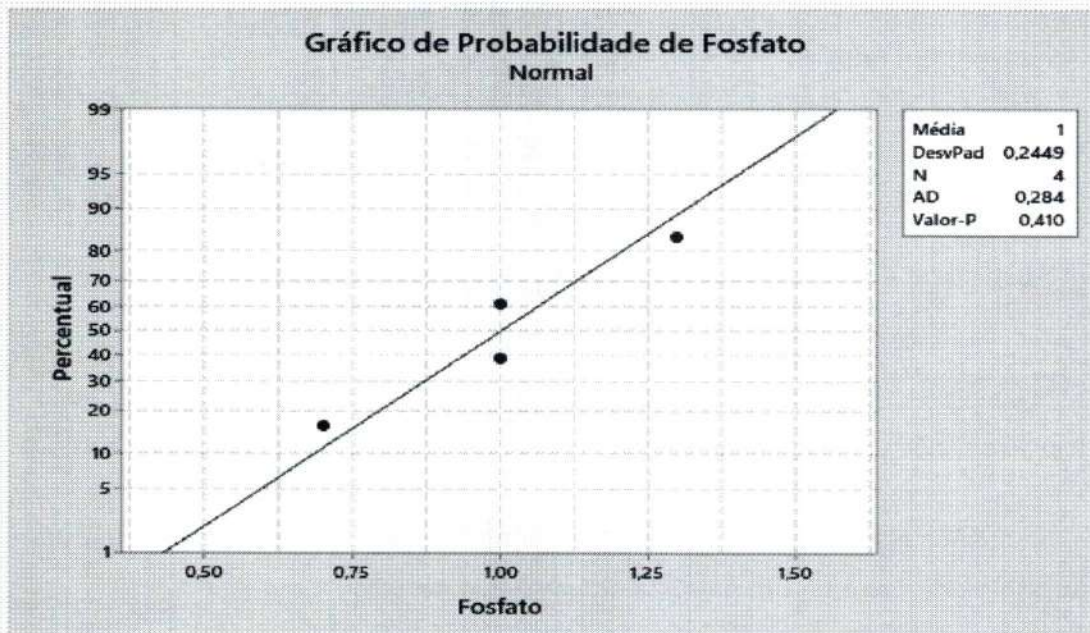
Figura 134. Boxplot da variável Fosfato na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,410$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 135.).

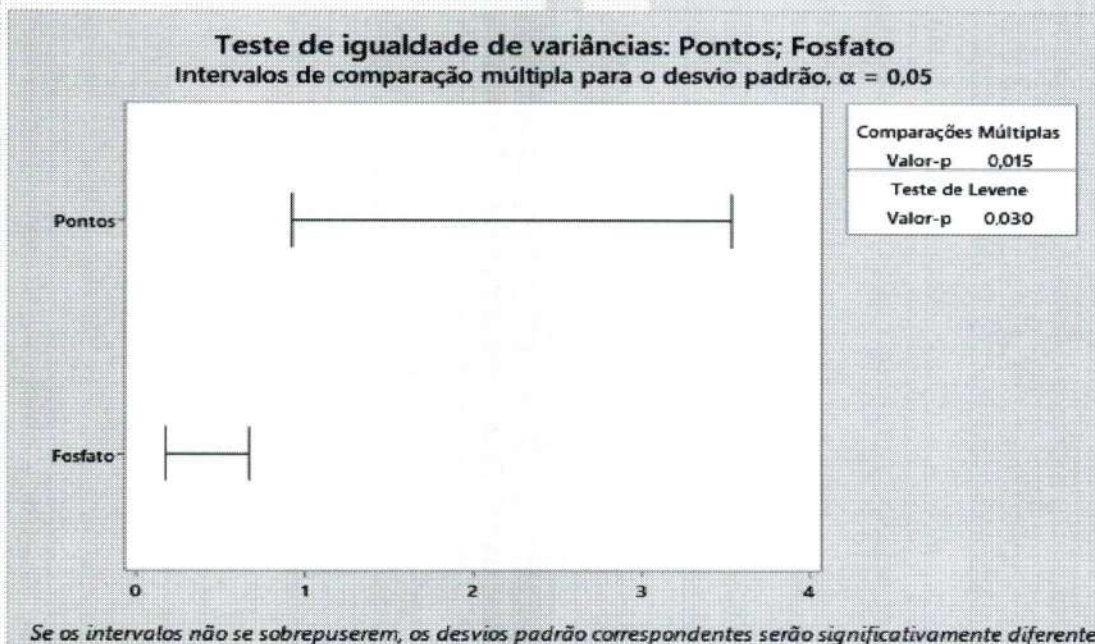
Figura 135. Teste normalidade da variável Fosfato na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,030$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 136.).

Figura 136. Teste de igualdade das variâncias da variável Fosfato na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.



Como $p\text{-value} = 0,632$ é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais.

Tabela 89. Análise da variância (ANOVA) da variável Fosfato na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fosfato	2	3,000	1,500	0,75	0,632
Erro	1	2,000	2,000		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fosfato entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

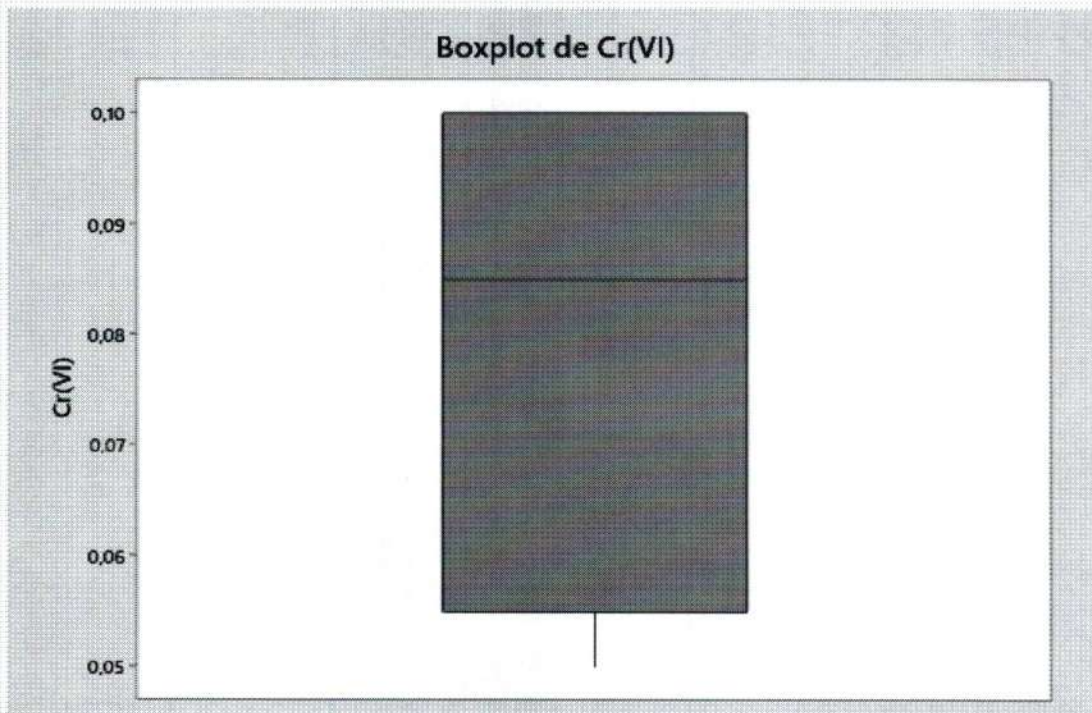
7.6. Análise da Variável Cr(VI)

Tabela 90. Estatísticas básicas descritivas da variável Cr(VI) na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	EP		DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
				Média	Média						
Cr(VI)	1	1	0	0,10000	*	*	0,10000	*	0,10000	*	0,10000
	2	1	0	0,050000	*	*	0,050000	*	0,050000	*	0,050000
	3	1	0	0,070000	*	*	0,070000	*	0,070000	*	0,070000
	4	1	0	0,10000	*	*	0,10000	*	0,10000	*	0,10000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

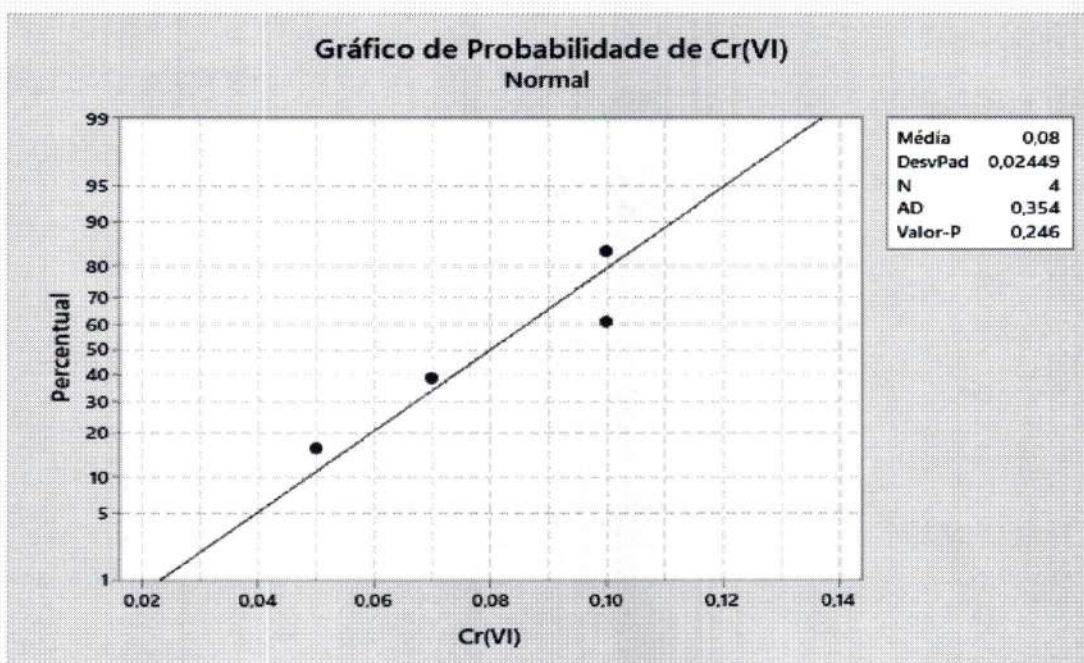
Figura 137. Boxplot da variável Cr(VI) na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,246$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 138.).

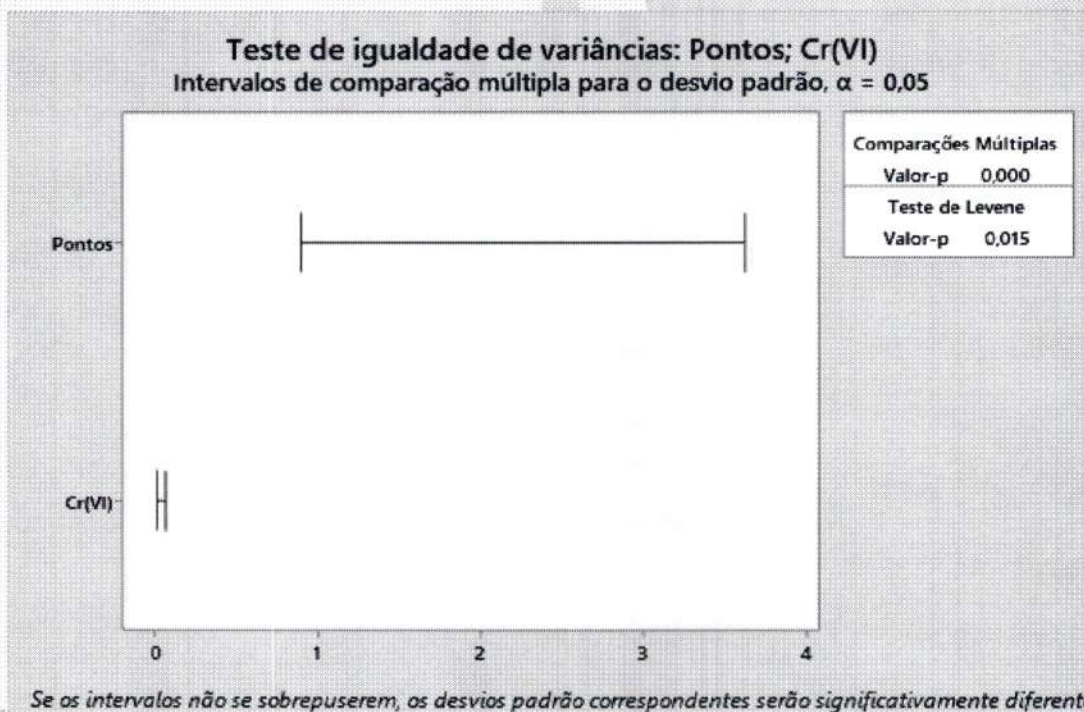
Figura 138. Teste normalidade da variável Cr(VI) na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,015$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 139.).

Figura 139. Teste de igualdade das variâncias da variável Cr(VI) na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Se os intervalos não se sobrepuserem, os desvios padrão correspondentes serão significativamente diferentes.

Como $p\text{-value} = 0,949$ é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais.

Tabela 91. Análise da variância (ANOVA) da variável Cr(VI) na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cr(VI)	2	0,5000	0,2500	0,06	0,949
Erro	1	4,5000	4,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cr(VI) entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

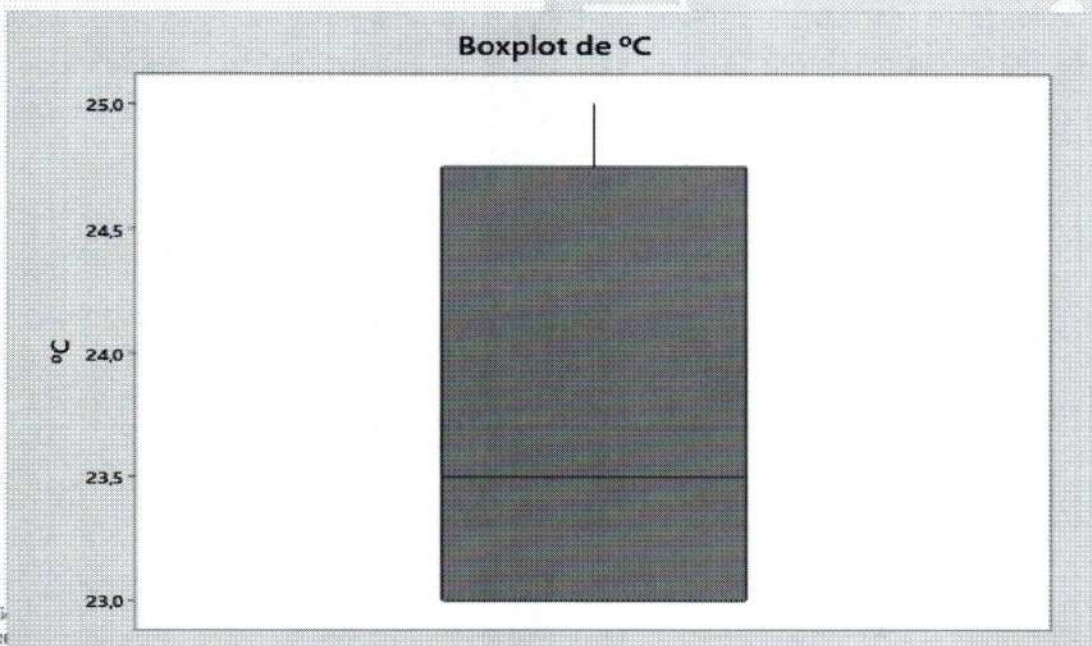
7.7. Análise da Variável °C

Tabela 92. Estatísticas básicas descritivas da variável °C na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
°C	1	1	0	23,000	*	*	23,000	*	23,000	*	23,000
	2	1	0	25,000	*	*	25,000	*	25,000	*	25,000
	3	1	0	24,000	*	*	24,000	*	24,000	*	24,000
	4	1	0	23,000	*	*	23,000	*	23,000	*	23,000

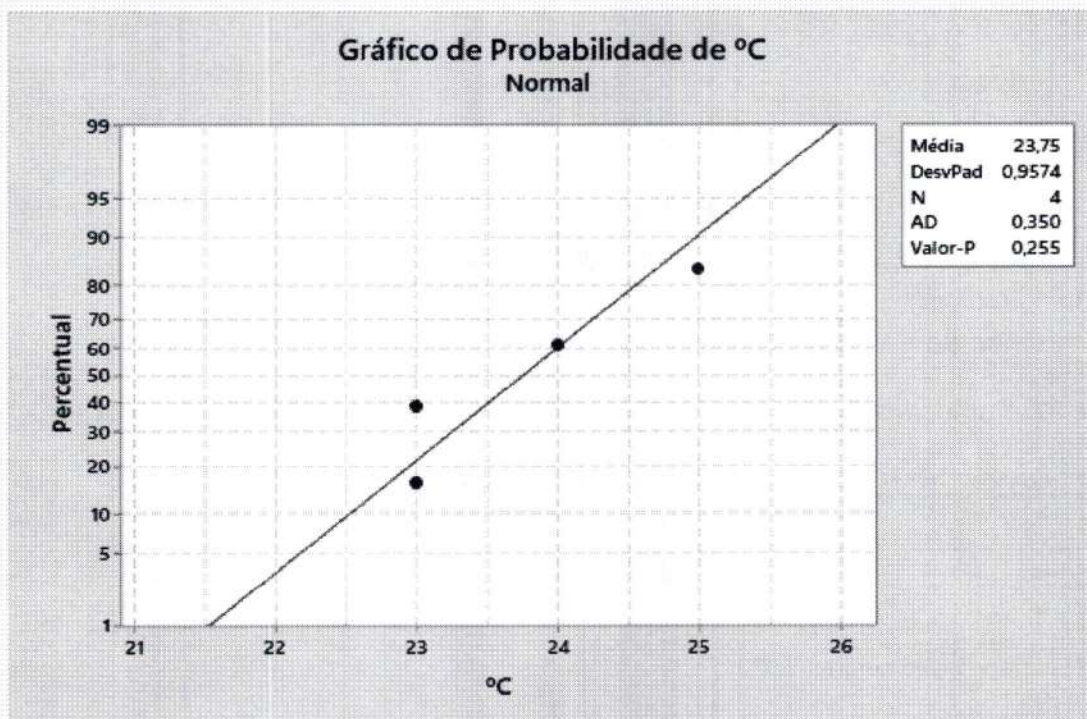
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 140. Boxplot da variável °C na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Como $p\text{-value} > 0,255$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 141.).

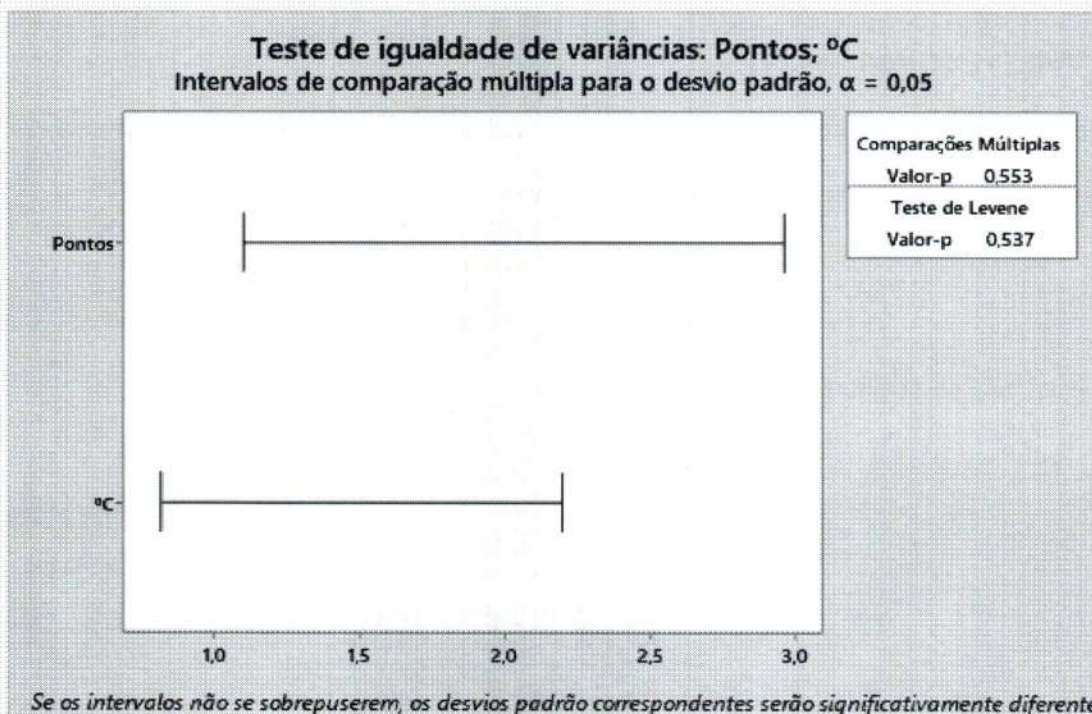
Figura 141. Teste normalidade da variável °C na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,537$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 142.).

Figura 142. Teste de igualdade das variâncias da variável °C na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como p-value = 0,949 é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 93.).

Tabela 93. Análise da variância (ANOVA) da variável °C na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
°C	2	0,5000	0,2500	0,06	0,949
Erro	1	4,5000	4,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cr(VI) entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

8. Coleta 8

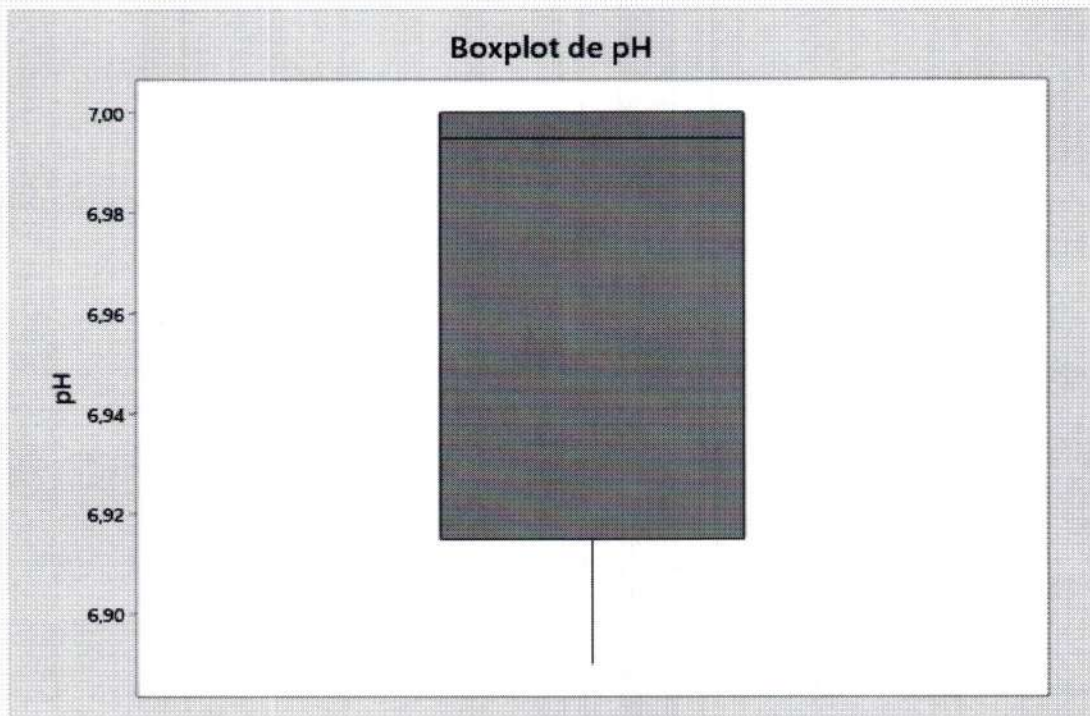
8.1. Análise da Variável pH

Tabela 94. Estatísticas básicas descritivas da variável pH na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
pH	1	1	0	7,0000	*	*	7,0000	*	7,0000	*	7,0000
	2	1	0	6,8900	*	*	6,8900	*	6,8900	*	6,8900
	3	1	0	7,0000	*	*	7,0000	*	7,0000	*	7,0000
	4	1	0	6,9900	*	*	6,9900	*	6,9900	*	6,9900

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

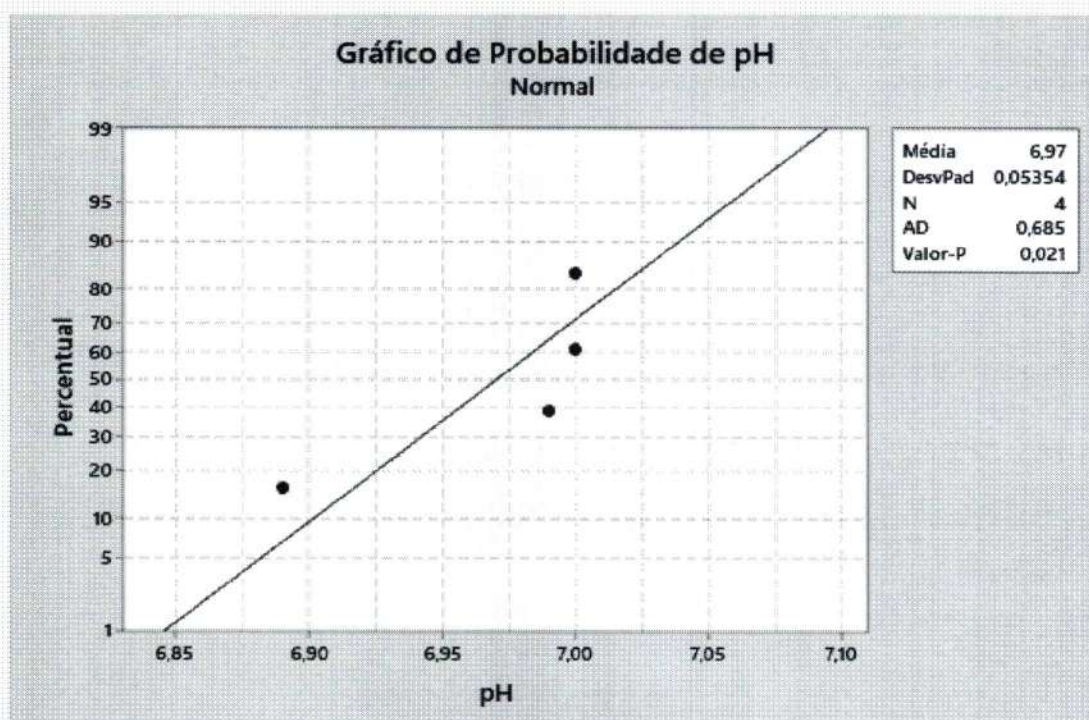
Figura 143. Boxplot da variável pH na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,021$ é menor que o nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) então aceita-se a hipótese alternativa de que os dados não possuem distribuição normal. Como os dados não possuem distribuição normal, não é necessário fazer o teste de homocedasticidade (Figura 144.).

Figura 144. Teste normalidade da variável Ph na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como p-value = 0,632 é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 95.).

Tabela 95. Análise da variância (ANOVA) da variável pH na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
pH	2	3,000	1,500	0,75	0,632
Erro	1	2,000	2,000		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fosfato entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

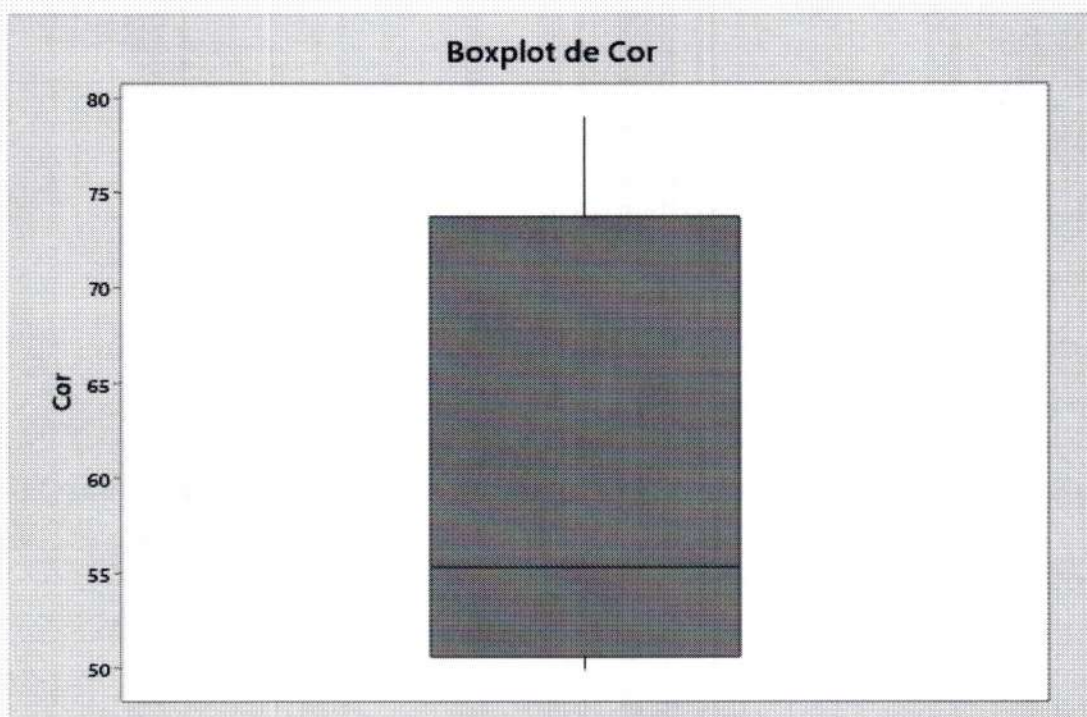
8.2. Análise da Variável Cor

Tabela 96. Estatísticas básicas descritivas da variável Cor na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Cor	1	1	0	52,700	*	*	52,700	*	52,700	*	52,700
	2	1	0	50,000	*	*	50,000	*	50,000	*	50,000
	3	1	0	79,000	*	*	79,000	*	79,000	*	79,000
	4	1	0	58,000	*	*	58,000	*	58,000	*	58,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

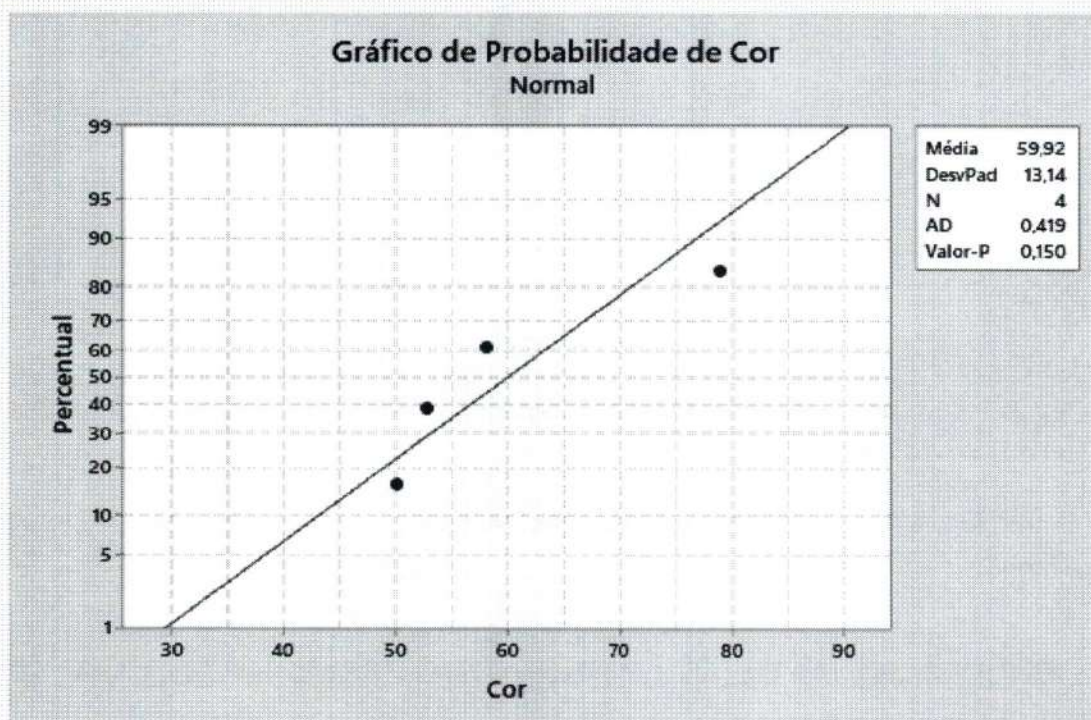
Figura 145. Boxplot da variável Cor na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 146.).

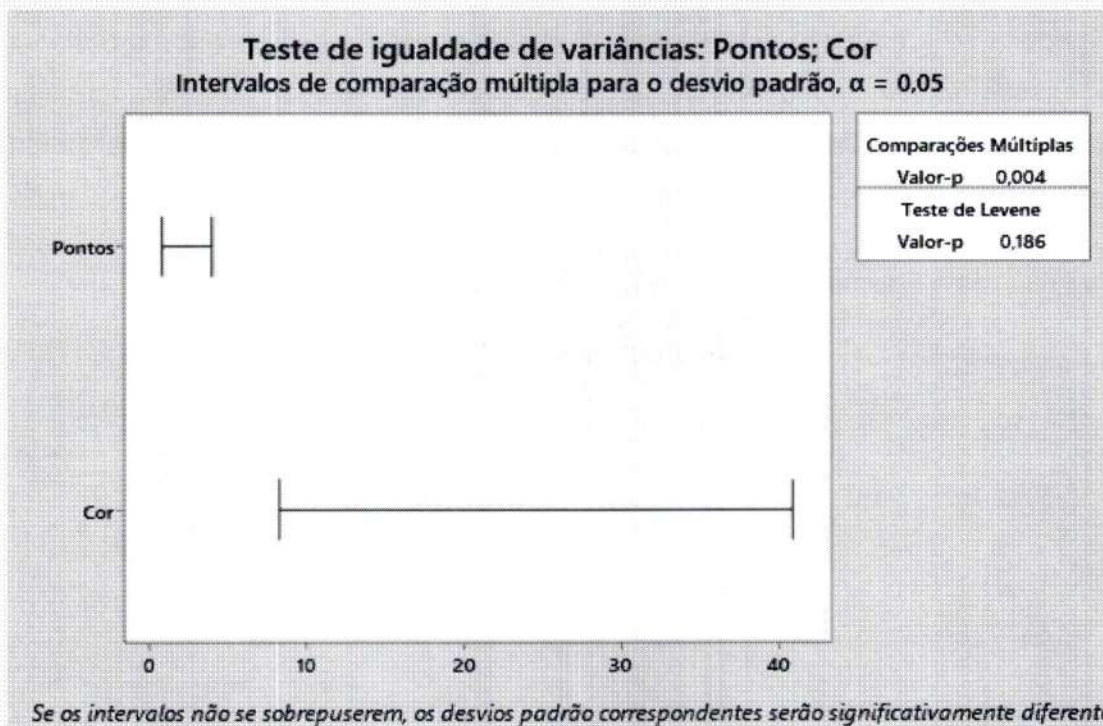
Figura 146. Teste normalidade da variável Cor na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,186$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 147.).

Figura 147. Teste de igualdade das variâncias da variável Cor na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 97).

Tabela 97. Análise da variância (ANOVA) da variável Cor na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cor	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fenol entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

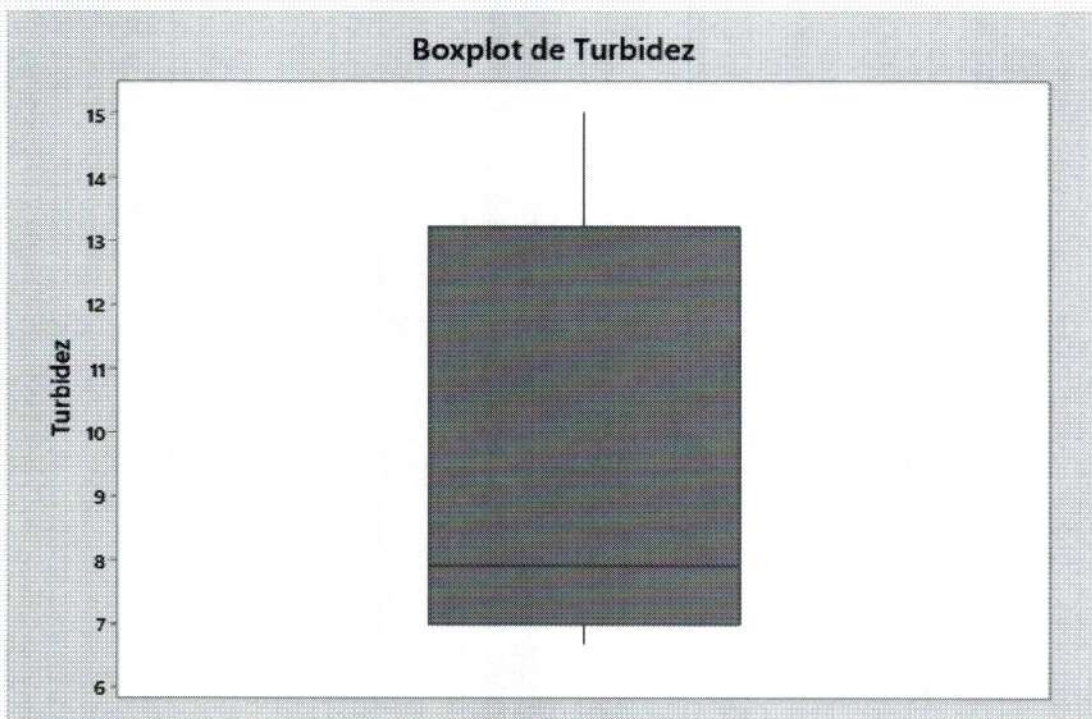
8.3. Análise da Variável Turbidez

Tabela 98. Estatísticas básicas descritivas da variável Turbidez na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Turbidez	1	1	0	15,000	*	*	15,000	*	15,000	*	15,000
	2	1	0	6,7000	*	*	6,7000	*	6,7000	*	6,7000
	3	1	0	7,9000	*	*	7,9000	*	7,9000	*	7,9000
	4	1	0	7,9500	*	*	7,9500	*	7,9500	*	7,9500

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

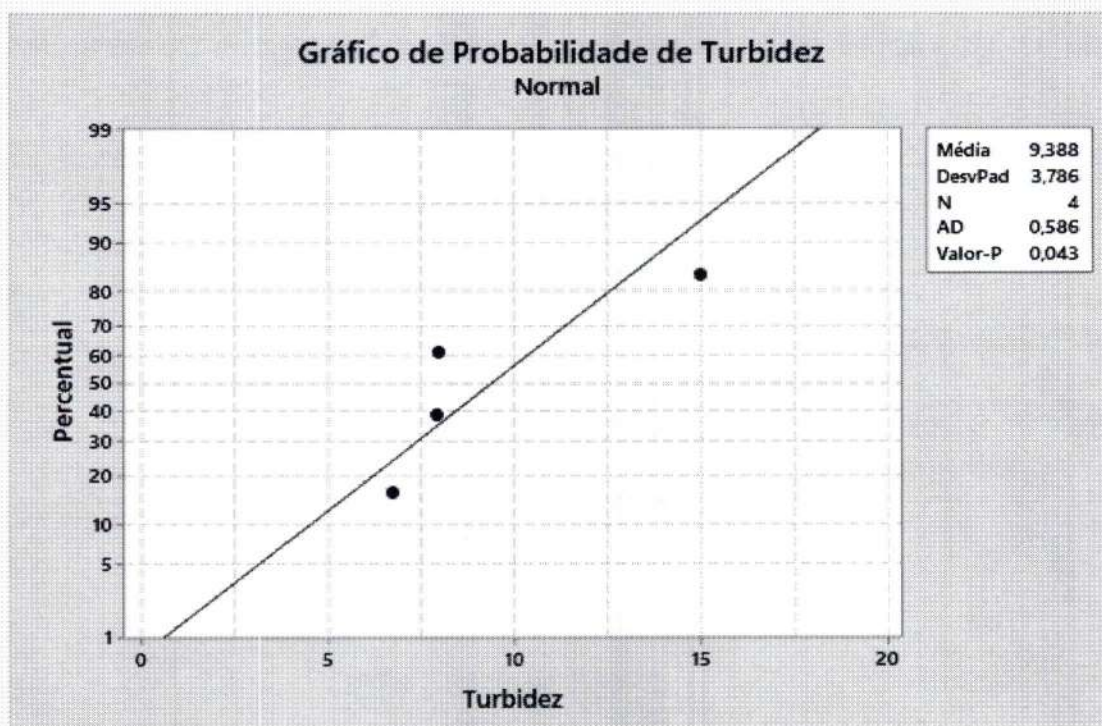
Figura 148. Boxplot da variável Turbidez na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,043$ é menor que o nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) então aceita-se a hipótese alternativa de que os dados não possuem distribuição normal. Como os dados não possuem distribuição normal, não é necessário fazer o teste de homocedasticidade (Figura 149.).

Figura 149. Teste normalidade da variável Turbidez na Coleta 8. Vassouras. 2022.



O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 99.).

Tabela 99. Análise da variância (ANOVA) da variável Turbidez na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Turbidez	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fenol entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

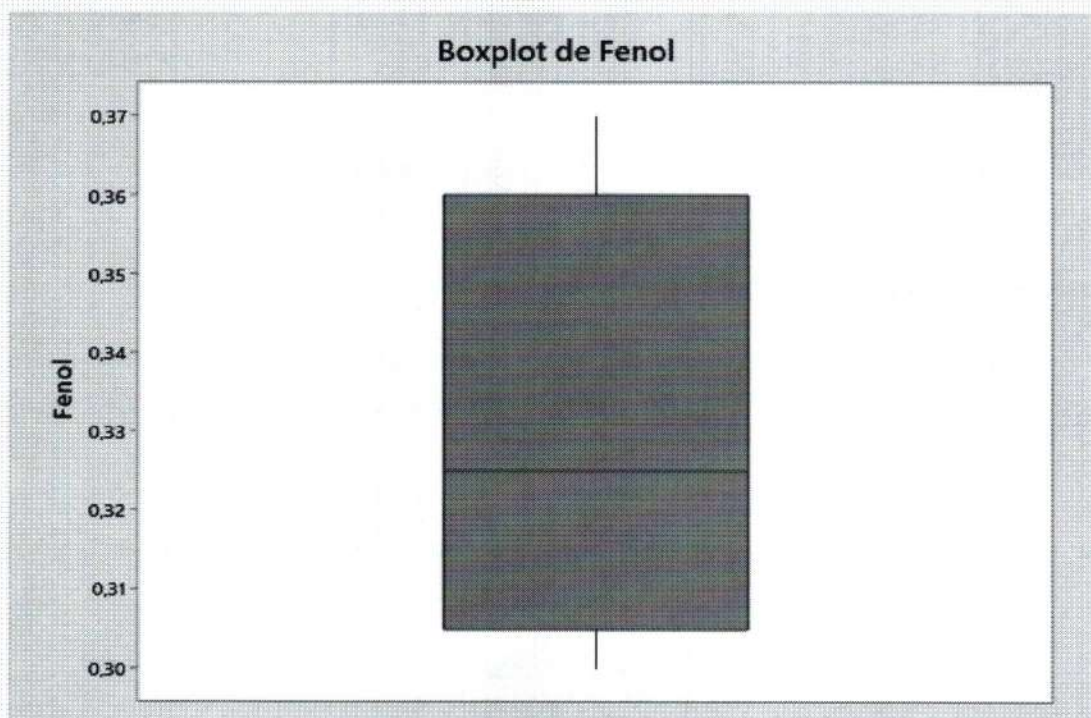
8.4. Análise da Variável Fenol

Tabela 100. Estatísticas básicas descritivas da variável Fenol na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Fenol	1	1	0	0,32000	*	*	0,32000	*	0,32000	*	0,32000
	2	1	0	0,37000	*	*	0,37000	*	0,37000	*	0,37000
	3	1	0	0,33000	*	*	0,33000	*	0,33000	*	0,33000
	4	1	0	0,30000	*	*	0,30000	*	0,30000	*	0,30000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

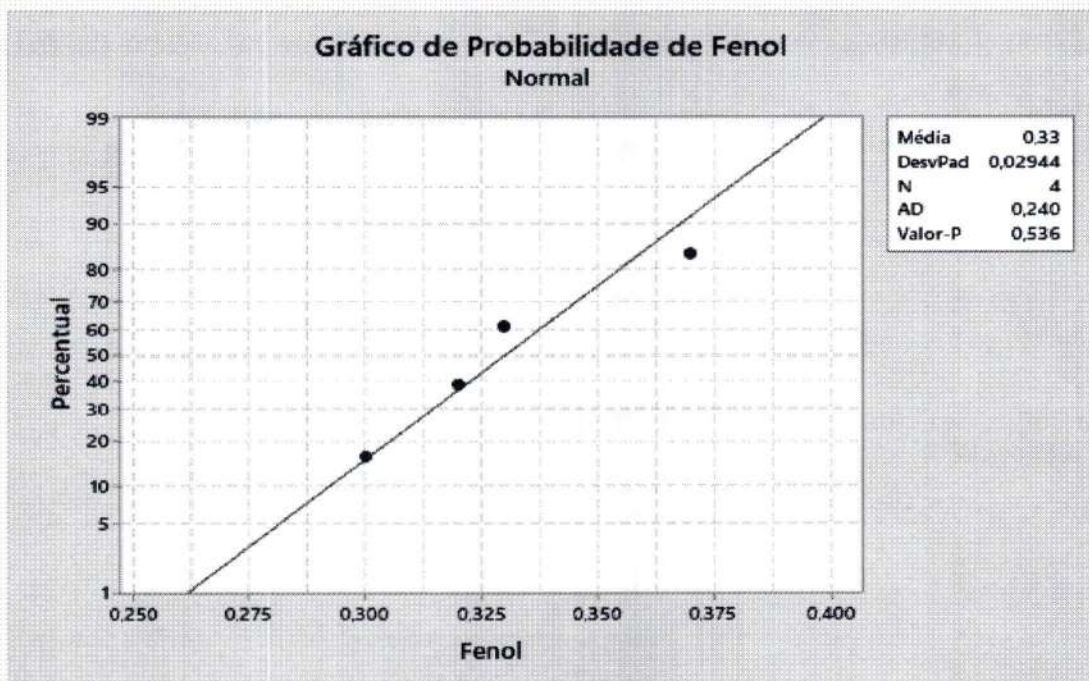
Figura 150. Boxplot da variável pH na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,536$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 151.).

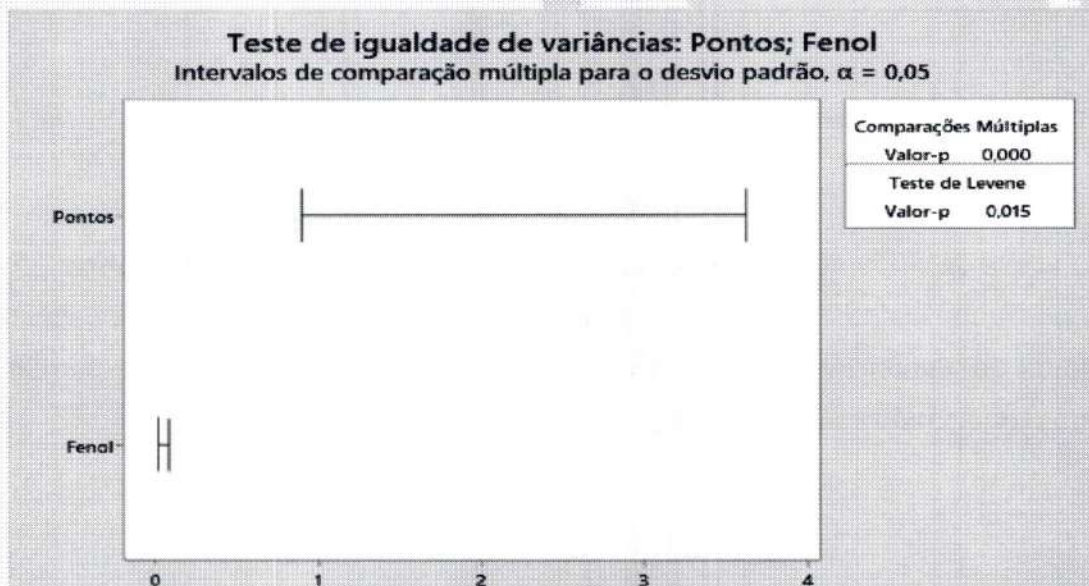
Figura 151. Teste normalidade da variável Fenol na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,015 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 152.).

Figura 152. Teste de igualdade das variâncias da variável Fenol na Coleta 8. Vassouras. 2022.



O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 101).

Tabela 101. Análise da variância (ANOVA) da variável Fenol na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fenol	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fenol entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

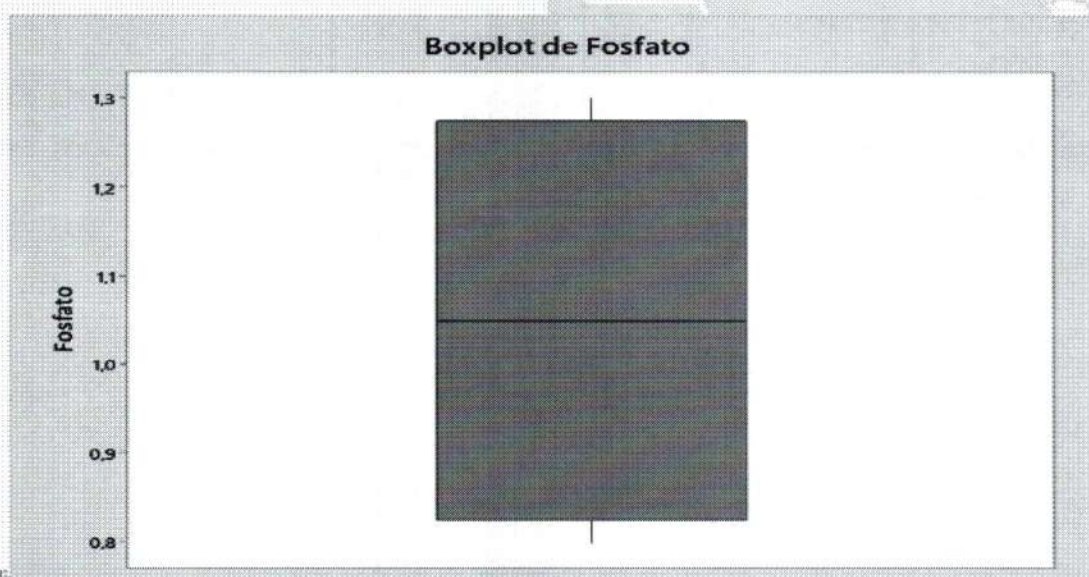
8.5. Análise da Variável Fosfato

Tabela 102. Estatísticas básicas descritivas da variável Fosfato na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Fosfato	1	1	0	1,3000	*	*	1,3000	*	1,3000	*	1,3000
	2	1	0	1,2000	*	*	1,2000	*	1,2000	*	1,2000
	3	1	0	0,80000	*	*	0,80000	*	0,80000	*	0,80000
	4	1	0	0,90000	*	*	0,90000	*	0,90000	*	0,90000

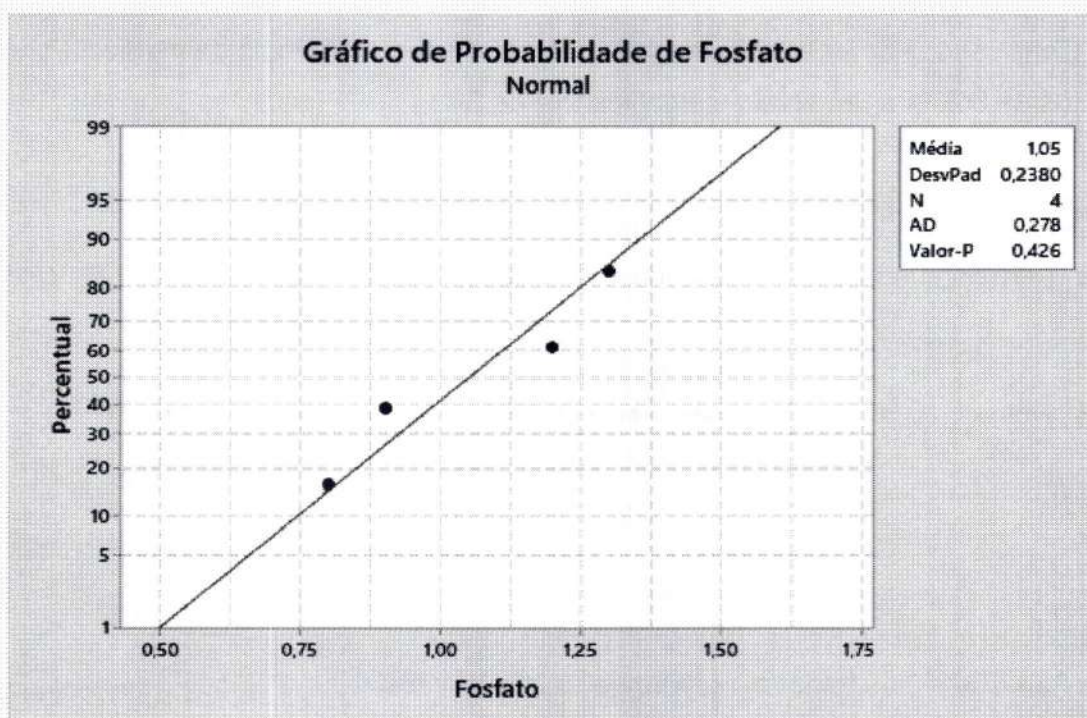
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 153. Boxplot da variável Fosfato na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Como $p\text{-value} > 0,426$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 154.).

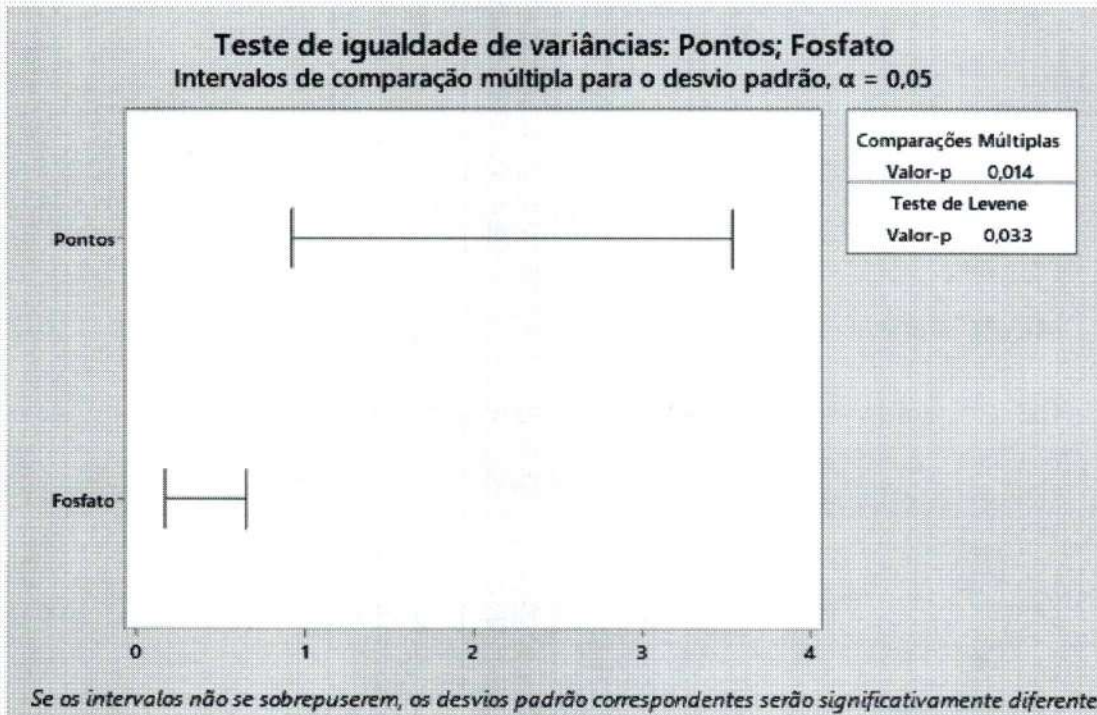
Figura 154. Teste normalidade da variável Fosfato na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,033$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 155.).

Figura 155. Teste de igualdade das variâncias da variável Fosfato na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 103).

Tabela 103. Análise da variância (ANOVA) da variável Fosfato na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fosfato	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fosfato entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

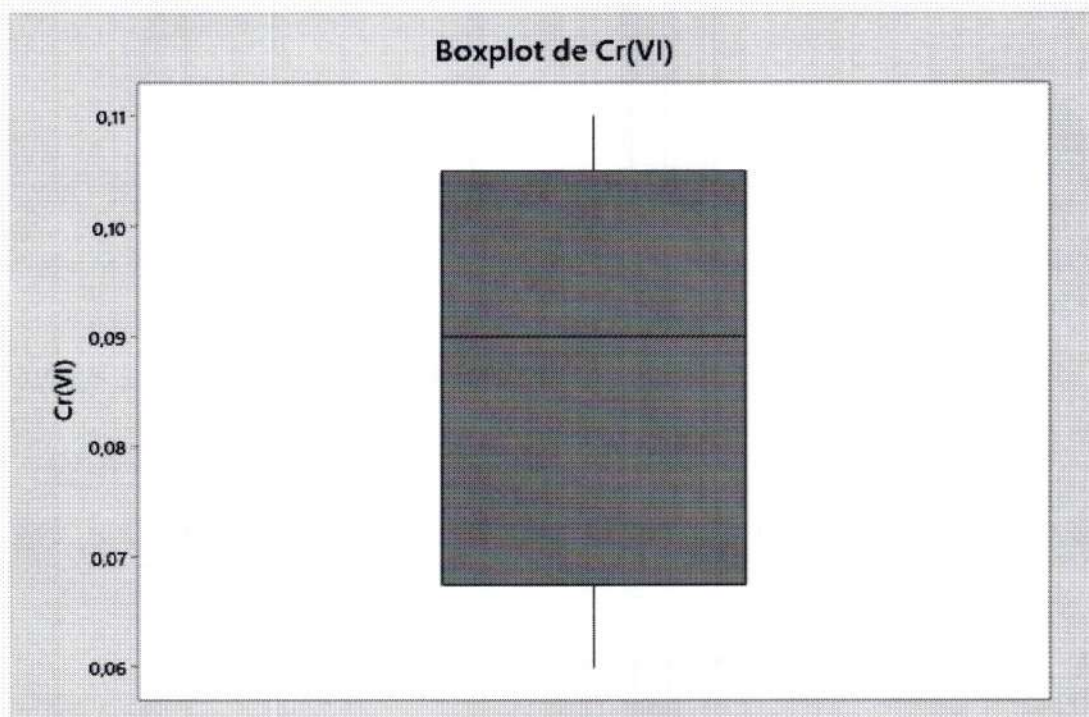
8.6. Análise da Variável Cr(VI)

Tabela 104. Estatísticas básicas descritivas da variável Cr(VI) na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Cr(VI)	1	1	0	0,11000	*	*	0,11000	*	0,11000	*	0,11000
	2	1	0	0,060000	*	*	0,060000	*	0,060000	*	0,060000
	3	1	0	0,090000	*	*	0,090000	*	0,090000	*	0,090000
	4	1	0	0,090000	*	*	0,090000	*	0,090000	*	0,090000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

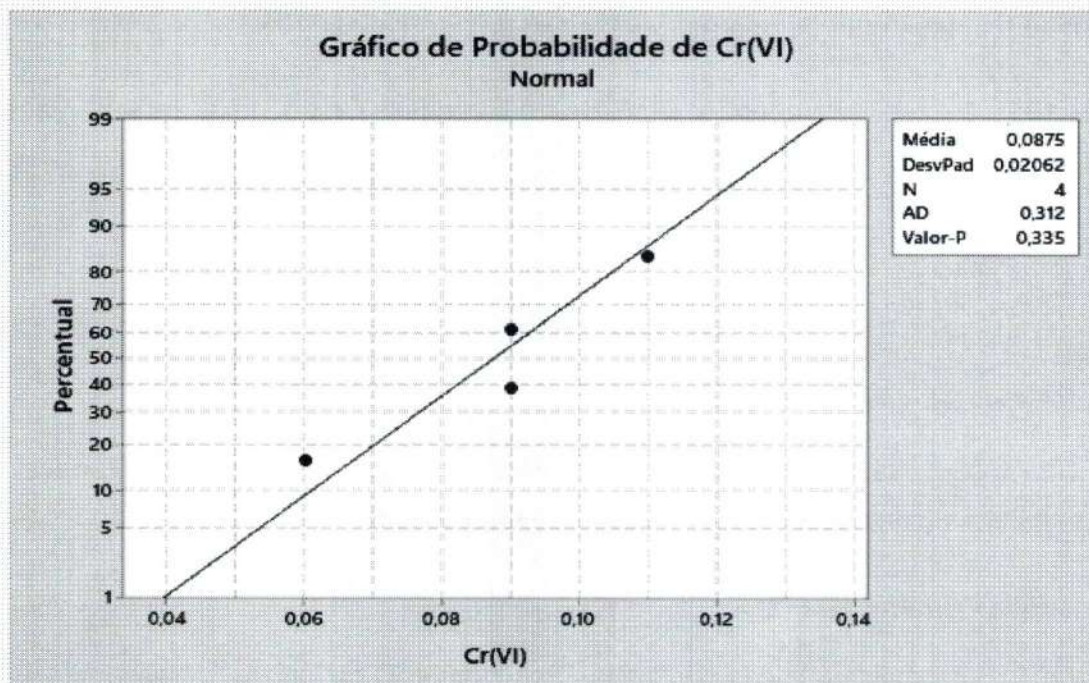
Figura 156. Boxplot da variável Cr(VI) na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,335$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 157.).

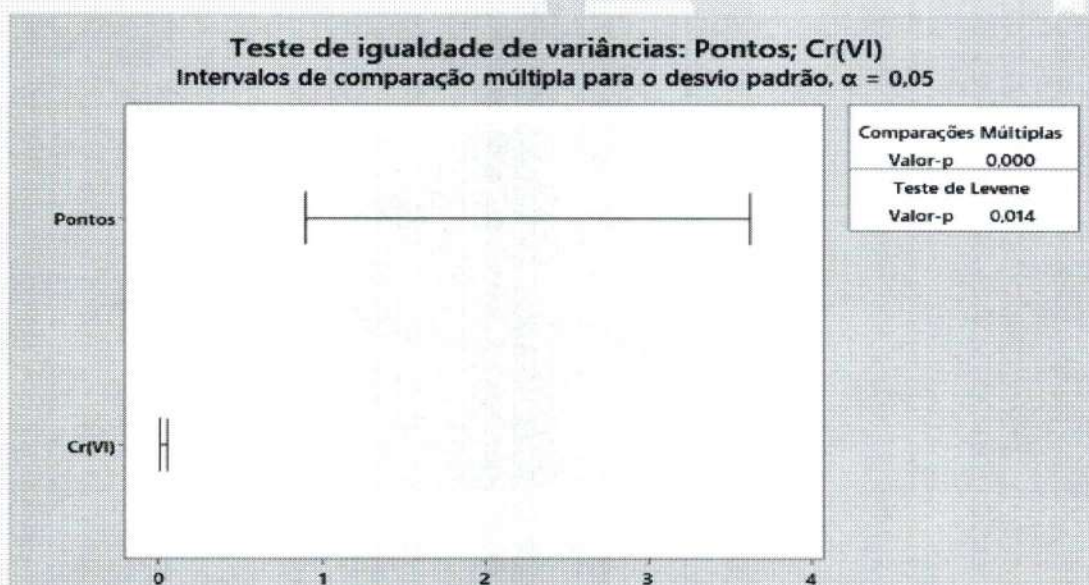
Figura 157. Teste normalidade da variável Cr(VI) na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,014 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 158.).

Figura 158. Teste de igualdade das variâncias da variável Cr(VI) na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Av. Expediente nº280, Centro, Vassouras, RJ, 28113-410, Brasil. Tel: (24) 3471-8700
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
 universidadevassouras.edu.br

Como $p\text{-value} = 0,316$ é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 105.).

Tabela 105. Análise da variância (ANOVA) da variável Cr(VI) na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cr(VI)	2	4,5000	2,2500	4,50	0,316
Erro	1	0,5000	0,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cr(VI) entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

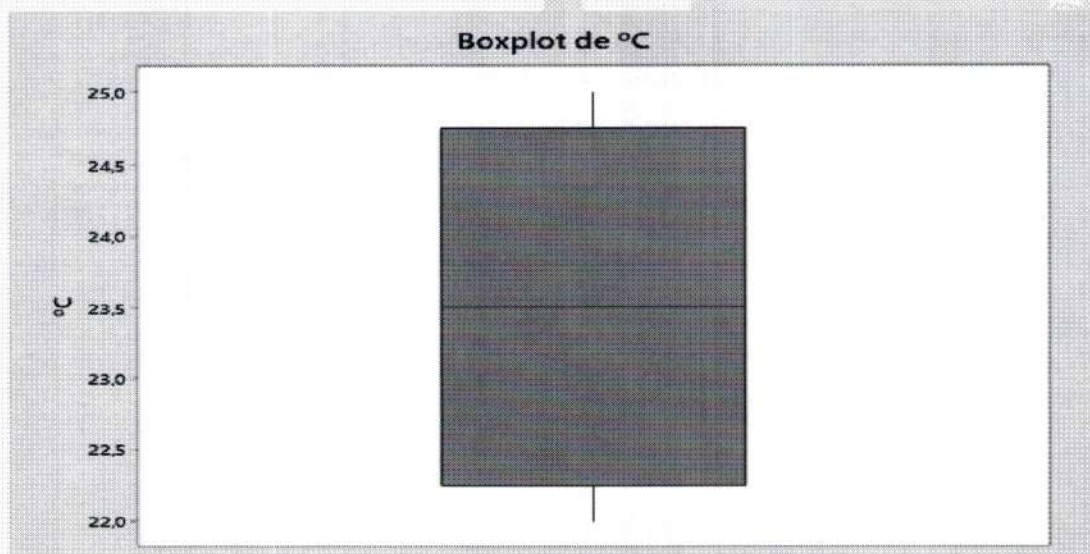
8.7. Análise da Variável °C

Tabela 106. Estatísticas básicas descritivas da variável °C na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
°C	1	1	0	22,000	*	*	22,000	*	22,000	*	22,000
	2	1	0	25,000	*	*	25,000	*	25,000	*	25,000
	3	1	0	24,000	*	*	24,000	*	24,000	*	24,000
	4	1	0	23,000	*	*	23,000	*	23,000	*	23,000

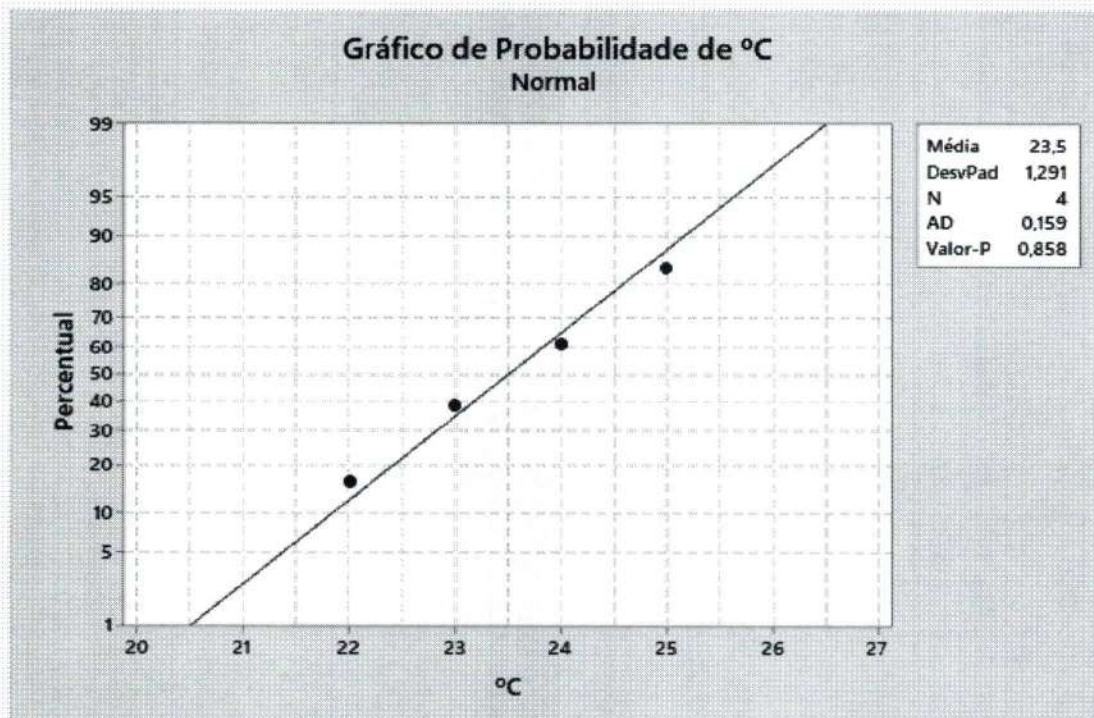
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 159. Boxplot da variável °C na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Como $p\text{-value} > 0,858$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 160.).

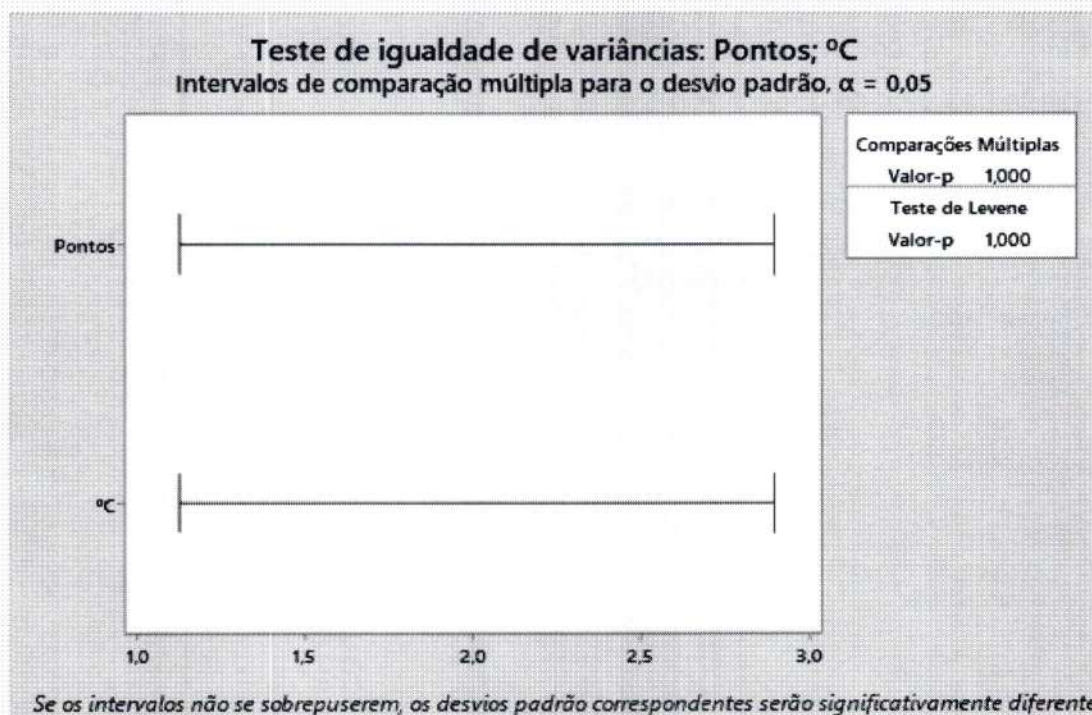
Figura 160. Teste normalidade da variável °C na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 1,000$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 161.).

Figura 161. Teste de igualdade das variâncias da variável °C na Coleta 8. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 107.).

Tabela 107. Análise da variância (ANOVA) da variável °C na Coleta 8. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
°C	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fosfato entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.



ANEXO II

RELATÓRIO TÉCNICO

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA

**MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA E POLUENTES EMERGENTES
NA BACIA DO RIO PIRAI**

Orientador

Prof. Dr. Sandro Pereira Ribeiro

Vassouras

2023



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA

**MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES
NA BACIA DO RIO PIRAÍ**

Relatório técnico/científico apresentado a Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação e Pesquisa / Coordenação do Programa de Mestrado Profissional em Ciências Ambientais da Universidade de Vassouras como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador

Prof. Dr. Sandro Pereira Ribeiro

1. INTRODUÇÃO

As técnicas analíticas cromatográficas utilizadas no monitoramento dos poluentes baseiam-se na migração diferenciada dos compostos neutros, iônicos, polares, apolares e racêmicos por entre a Fase Estacionária (FE) em meio líquido como a Cromatografia Líquida (HPLC) e a gasosa como a Cromatografia à Gás (CG). Além disso, também foi utilizado a Eletrocromatografia Capilar (ECC) acoplada a Espectrometria de Massas (MS). Esta técnica se baseia na migração diferenciada dos compostos bombeados por eletroosmose e com a determinação quantitativa da MS que é uma das melhores e mais confiáveis técnicas de análises quantitativas. A ECC acoplada a MS equaciona positivamente as características relevantes da HPLC e da Eletroforese Capilar (EC), pois utiliza a FE da HPLC e a diferença de potencial da EC acoplada com a MS que está em franco desenvolvimento (SVEC, 2006).

A FE usada em ECC foi produzida especialmente para separação de Hormônios. Vale destacar que a confecção já foi rotineiramente estudada e confeccionada pelo grupo de Química Analítica e Quimiometria da Universidade Federal de Juiz de Fora em trabalhos de Mestrado e Doutorado sob a coordenação e orientação do Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira participante do projeto (VAZ, 2007; 2008; 2012; RIBEIRO, 2015).

Para Ribeiro *et al* (2011) esses estudos em cursos de água naturais são importantes no gerenciamento dos recursos hídricos, principalmente no planejamento preventivo de medidas que visem a minimizar problemas relacionados à saúde ambiental e à saúde pública e às atividades econômicas que dependem do uso da água, ocasionados por despejos acidentais ou intencionais. Compreender a decomposição dos compostos presentes nos efluentes lançados em canais naturais é de extrema importância para a solução de vários problemas presentes no despejo de efluentes industriais nos rios (MACHADO *et al.*, 2008). Entre estes problemas, destaca-se a escolha do melhor ponto de emissão de um efluente industrial, a determinação da distância necessária para a dispersão e mistura deste efluente e a distância para que ocorra a degradação das substâncias biodegradáveis presentes neste lançamento. Porém, o mais importante é desenvolver ferramentas numéricas preditivas do impacto causado por novas emissões de efluentes em um rio e por outras situações que ponham em risco o equilíbrio do meio ambiente.

2. IDENTIFICAÇÃO DO TEMA ESCOLHIDO E JUSTIFICATIVA

O edital N° 016/2019 apresenta como tema “Promover a obtenção de dados que possam contribuir para a gestão dos recursos hídricos da Região Hidrográfica II –através da seleção de propostas para concessão de auxílio financeiro para pesquisa científica”. Este relatório técnico de pesquisa intitulado: Monitoramento da Qualidade da Água e Poluentes Emergentes na Bacia do Rio Pirai visa contribuir com pesquisas na área propostas sobre: “Levantamentos, estudos, projetos e outras ações para o abastecimento de água” e “Levantamentos, estudos, projetos e outras ações para o esgotamento sanitário”.

Os poluentes emergentes ou contaminantes emergentes (fármacos, hormônios, entre outros) ou são definidos como compostos químicos que não são comumente monitorados nas estações de tratamento de água, mas que apresentam enorme potencial de causar efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres humanos e animais.

Os hormônios contidos em anticoncepcionais, excretados pela urina e fezes são lançados diretamente nos corpos hídricos através do lançamento de esgoto. A presença destes compostos pode causar um desequilíbrio na fauna e na flora dos ecossistemas, além dos mesmos serem ingeridos através do consumo de água potável sem tratamento adequado. Normalmente nas estações de tratamento da água não ocorrem os devidos tratamentos e controles das concentrações dos hormônios sexuais excretados.

Os recursos solicitados, em concordância com o Edital, foram utilizados para realização de análises dos contaminantes denominados emergentes visando a coleta de dados experimentais. Estes dados assumem uma posição central no contexto do relatório técnico, uma vez que são fundamentais para a criação de um banco de dados para monitoramento destes poluentes na Bacia do rio Pirai.

O desenvolvimento deste projeto é importante levando em consideração a necessidade de se estabelecer as concentrações de exposição e toxicidade destes compostos, para assim inseri-los em legislações futuras com limites de lançamento nos corpos hídricos. Além disso, há necessidade é importante estudar o comportamento destas substâncias no meio ambiente e aprimorar as técnicas analíticas, objetivando-se facilitar monitoramento destas substâncias que apresentam concentrações muito baixas.

Diante do exposto, este relatório técnico, baseia-se no desenvolvimento de uma Fase Estacionária, de baixo custo, para ser utilizada em Eletrocromatografia Capilar acoplada a Espectrometria de Massas- ECC- MS, capaz de identificar e quantificar os

hormônios, mesmo em baixas concentrações, presentes nos corpos hídricos. Vale mencionar que foi também realizado a determinação complementar da concentração dos hormônios por HPLC e CG em metodologia desenvolvida no projeto para a posterior ocorrência a criação de um banco de dados e mecanismos que combata a dispersão e o despejo desses poluentes.

Apesar da importância do tema, as informações e os estudos científicos na área e na região do estudo são escassos e/ou inexistem desta forma, os resultados obtidos apresentam bom potencial de impacto na literatura, assim como novas medidas a serem tomadas para minimizar tal problema.

Os resultados do relatório técnico foram divulgados no 19º Congresso Brasileiro Nacional de Meio Ambiente, que ocorreu entre os dias 20 a 22 de setembro de 2022 com a temática "Planeta Terra, Água e Ar - Consciência, conservação e educação", onde foi apresentado os resultados preliminares obtidos até a data do evento, e como parte da dissertação com a mesma temática do aluno Luiz Felipe Leal da Cunha Souza, matrícula 202111300, orientado pelo professor Drº Sandro Pereira Ribeiro, ao Programa de Mestrado Profissional em Ciências Ambientais da Universidade de Vassouras como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais. Vale ressaltar que o Mestrado Profissional em Ciências Ambientais da Universidade de Vassouras estabelece a cooperação técnica científica com o comitê Guandu através do Protocolo de Intenções nº 003.003.001.2018. Além, para o desenvolvimento deste relatório técnico, ocorreu também parcerias do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora e o Departamento em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro como parceiros atuantes nas pesquisas.

O interesse em quantificar e monitorar a concentração e dispersão destes poluentes emergentes na Bacia do rio Pirai é a contrapartida destas Universidades com a comunidade em geral.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

- Realizar o monitoramento dos poluentes emergentes (hormônios) da Bacia do Pirai a fim de se reconhecer a situação atual deste corpo hídrico com relação aos principais impactos negativos a saúde ambiental e humana que possam ser ocasionados por estes.

3.2. Específicos.

- Desenvolver e otimizar uma fase estacionária capaz de separar hormônios estrogênicos;
- Identificar se a presença dos hormônios de alta estrogenicidade: Estrona, Testosterona, Androstenediona, Progesterona, Hidroxprogesterona, Corticosterone, 17β -estradiol, estriol, estrogênio sintético, 17α -etinilestradiol com a FE produzida por equipamento de eletrocromatografia capilar e confirmar com o auxílio da Espectrometria de Massas acoplada à cromatografia à líquido a presença desses hormônios.

4. METODOLOGIA

Para desenvolvimento do projeto, a metodologia empregada foi desenvolvida de forma a avaliar a concentração dos poluentes emergentes, especificamente dos hormônios estrogênicos e a dispersão destes na bacia do rio Pirai. A seguir são descritas as etapas:

4.1 Descrições dos Pontos de Amostragem

É válido ressaltar que em um dos trechos da Bacia do rio Pirai ocorre mudança de curso do Rio de mesmo nome devido à chegada de águas do Rio Paraíba do Sul, o que acarreta uma modificação nas características do mesmo (Figura 2).

Figura 1. Visão Geral da Transposição do Rio Paraíba do Sul até a cidade de Pirai/RJ.



Fonte. Google Earth Pro. 2022.

* **Nota:** Amarelo: trecho da transposição do Rio Paraíba do Sul e trecho azul, parte proposta para o monitoramento.

Ressalta-se que as águas desta transposição seguem o fluxo d'água, porém, para fins de monitoramento neste projeto será considerado o fluxo até a Elevatória de Vigário – Sistema Light na cidade de Pirai/RJ.

O trecho monitorado onde ocorre a mudança de curso do Rio Pirai, com um trecho de aproximadamente 16 km de extensão é apresentado na figura abaixo, com o início e final do monitoramento proposto com as seguintes coordenadas respectivamente: Latitude $22^{\circ}32'13.74''S$ e Longitude $43^{\circ}49'1.83''O$ e Latitude $22^{\circ}37'34.02''S$ e Longitude $43^{\circ}53'37.41''$.

Figura 2. Visão Geral da Transposição do Rio Paraíba do Sul até a cidade de Pirai/RJ.



Fonte. Google Earth Pro. 2022.

4.2 Produção de fases estacionária (FE):

4.2.1 Preparo da solução monomérica- SOL

A primeira etapa para a produção das colunas ou Fases Estacionárias é o preparo da solução monomérica através do processo sol-gel (SCHUBERT, 2005). O reagente empregado como monômero precursor é o PTMS que é misturado com HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na razão de 1/4. A mistura se mantém agitada por 10 minutos em um agitador magnético, com a ocorrência de hidrólise e a condensação do PTMS formando dímeros e trímeros e a liberação de metanol no meio reacional (KATO, 2005).

Em seguida, foi adicionada ao oligômero condensado a mistura do reagente porogênico, (Tolueno) 8 mL - que solubiliza os reagentes e tem o papel de servir como modelador dos mesos e macroporos e o fotoiniciador, óxido de fenil-bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (FMBF) 0,55 g previamente misturados durante cinco minutos em um agitador magnético.



4.2.2 Pré-tratamento do capilar

A finalidade do pré-tratamento da superfície interna do capilar de sílica é aumentar a concentração de grupos silanóis em sua parede interna, o que representa o principal sítio de ligações e permite que a FE criada esteja mais fortemente ligada ao suporte. O tratamento empregado seguiu a metodologia apresentada no trabalho de Vaz, (2008) e consisti em passagem de fluxo de hidróxido de sódio- (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ para ativação da sílica (-Si-O-Si-). Em seguida, por HCl 0,12 mol.l⁻¹ para remoção de excesso de NaOH, onde íons Na⁺ são substituídos por íons H⁺, formando-se grupos (Si-O-H) chamados de grupos silanóis, por um período de 30 minutos cada um. Por fim, foram executados limpeza, flush com metanol- (MeOH) e flush com passagem de ar por mais 30 minutos para assepsia e retirada de água do material, seguidos por secagem do material com ar pressurizado através do dispositivo manual a alta pressurização- DMPA (RIBEIRO, 2015), por um tempo igual a 30 minutos.

4.2.3 Preenchimento da coluna capilar

Com o auxílio do dispositivo DMAP a vácuo é inserida a solução monomérica denominada de sol. A injeção do sol pode ser feita por sucção do líquido contido em seu recipiente diretamente para o tubo capilar. O procedimento faz com que ocorra a formação dos poros e, a posteriori, o polímero que forma a FE, depois de inserido no capilar e exposto a luz ultravioleta em uma câmara de fotopolimerização por 20 minutos. O polímero formado apresentará características apolares, devido à estrutura da FEM, isto é, fase reversa na eletrocromatografia capilar eficiente na separação dos hormônios.

4.2.4 Pós-tratamento do capilar de sílica

Por fim, o pós-tratamento serve para remover os resíduos da polimerização, assim como, lavar os poros da FE e consiste em fazer percolar por cinco minutos metanol com o auxílio também do DMAP.

Depois desta etapa a coluna se encontra propícia a ser condicionada e testada no equipamento de EC

4.3 Determinação dos Hormônios

Para quantificação e identificação de micropoluentes em amostras ambientais existem diversas técnicas disponíveis, dentre elas, a mais utilizada é a técnica analítica de Cromatografia. Os métodos cromatográficos de separação têm se destacado pela

eficiência e versatilidade na análise de quantificação e identificação de micropoluentes (QUEIROZ, 2011). Então deve-se realizar o preparo das amostras, extração e concentração para que a substância estudada possa ser detectada pelos instrumentos (KOLE *et al.*, 2011). As extrações mais utilizadas de micropoluentes são: extração Líquido-líquido (ELL), extração em fase sólida (EFS) ou SolidPhaseExtraction (SPE), sendo que a SPE é a mais utilizada atualmente (QUEIROZ, 2011).

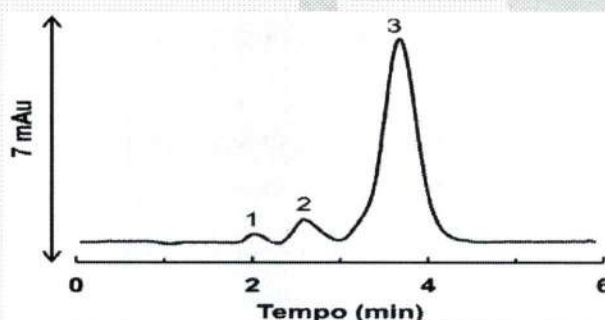
4.4 Análises Cromatográficas

Foram analisados os micropoluentes por HPLC, CG e ECC- MS, na qual apresentam potencial para determinar os hormônios em escala nanométrica. Os procedimentos foram realizados nos equipamentos disponíveis nos departamentos de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora sob a orientação do Professor Dr. Marcone Augusto Leal e no Mestrado em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, sob a supervisão da Professora Dra. Marisa Fernandes Mendes ambos colaboradores do projeto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da FE construída foi possível obter uma prévia separação, conforme figura 3, dos padrões de hormônios sexuais femininos em padrões analíticos.

Figura 3. Eletrocromatogramas obtidos na injeção de mistura de (1)- estriol $1,20 \text{ mmol L}^{-1}$, (2)- estradiol $1,52 \text{ mmol L}^{-1}$ e (3)- progesterona $1,14 \text{ mmol L}^{-1}$ em metanol. Picos: 1, 2 e 3 - analitos. FM: $\text{NH}_4\text{Ac } 16,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (60% v/v) e acetonitrila (40% v/v); volts: -20 kV; temperatura: 20°C ; injeção: -25 mbar por 5 s; detecção: 247 nm. Capilar TSU.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Foi possível observar que os hormônios estudados são compostos complexos. Apesar dos esteróides possuírem um núcleo cíclico semelhante ao do fenantreno com três

anéis de seis carbonos, além de um anel ciclopentano, eles possuem grupos em sua estrutura que lhes permitem ter uma interação maior com a FM. Assim, a mesma proporção de acetonitrila utilizada na análise de HPAs (40% v/v) não permite o mesmo nível de retenção.

A ordem de eluição, comprovada pela análise de solução padrão individual de cada esteroide aponta para a natureza hidrofóbica da Fase Estacionária Monolítica e para a atuação do sistema como fase reversa, em que o analito mais apolar, a progesterona, elui (separação uma mistura de partículas) por último. No caso dos outros dois analitos, a presença de um grupo OH (hidroxila) a mais faz com que o estriol seja o mais hidrofílico e elua primeiro por interagir mais com a fase móvel aquosa. Cabe ressaltar que o pKa do estriol e do estradiol são 10,4 e 10,7; respectivamente, e no pH da fase móvel (pH 7,0) essas substâncias encontram-se não ionizadas, bem como a progesterona, naturalmente neutra. Assim, a separação ocorre estritamente pela interação da Fase Estacionária Monolítica com os analitos, não sendo necessária a ionização desses.

Mesmo com a prévia separação alcançada, necessita-se de mais tempo de pesquisa para a otimização do método utilizado para conseguir a reprodutibilidade e repetibilidade do uso e análise com a FE produzida. Vale destacar que essa elaboração da fase estacionária permite um avanço significativo nessa linha de estudo para grupos de pesquisas que trabalham com eletrocromatografia capilar no Brasil e no mundo. Além disso, proporciona a análise de poluentes emergentes cada vez mais necessários para o monitoramento de nossos corpos hídricos.

Diante do potencial da FE nessa separação, demonstrada com padrões analíticos, a posteriori foi realizada análise em amostra real da água coletada nos pontos determinados de estudo da bacia do rio Pirai.

Na corrida eletrocromatográfica com amostras reais, não foi possível afirmar que houve a separação dos hormônios sexuais. Os picos ficaram com baixa nitidez e resolução, não apresentando indício de detecção.

Será necessário elaborar um planejamento de variações dos reagentes utilizados, da temperatura de funcionamento, das soluções tampões e da metodologia de concentração da amostra, assim como da metodologia instrumental de início empregada no equipamento de EC.

Portanto faz-se necessário mais tempo para execução dessas tarefas. Vale mencionar os contra tempos ocorridos no desenvolvimento do projeto, tais como **danificação de equipamentos necessários para análises, falta de reagentes para compra,**

período pandêmico e o laborioso estudo de produção e entendimento de funcionamento das FE.

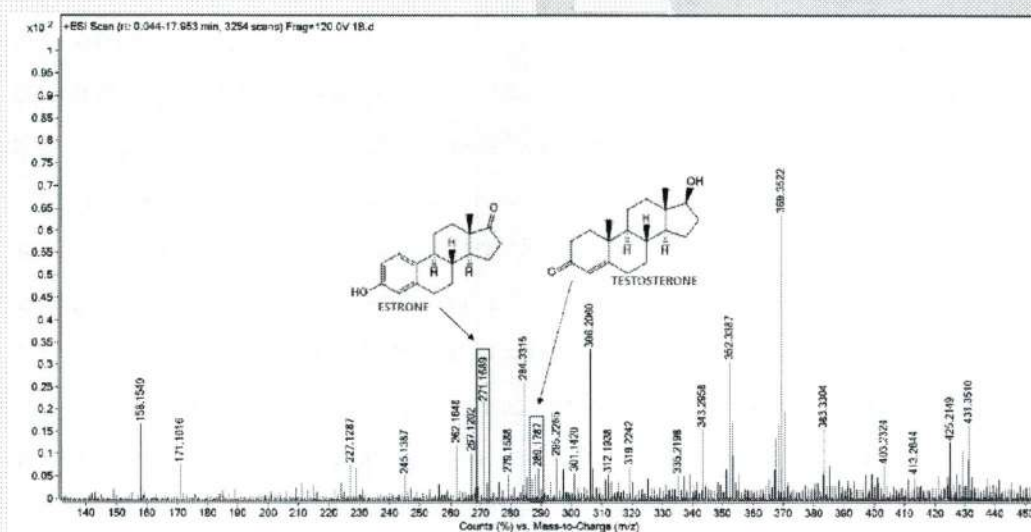
Na análise com a espectrometria de massas acoplada à HPLC, pode-se confirmar através da determinação com precisão e exatidão da existência dos hormônios sexuais não detectados pela FE elaborada nas amostras reais dos pontos de coleta.

Os resultados gerados foram analisados utilizando o software “*Mass Hunter Qualitative Analysis*” B.10.0 (Agilent Technologies, Palo Alto, EUA). Os espectros de massa total de cada cromatograma foram extraídos e recalibrados de acordo com a massa de referência de cada modo. A identificação de cada sinal de interesse foi feita com base em valores de m/z de referência disponíveis em banco de dados gratuitos: *ChemSpider*, *MassBank* e *NIST Mass Spectrometry Data Center*.

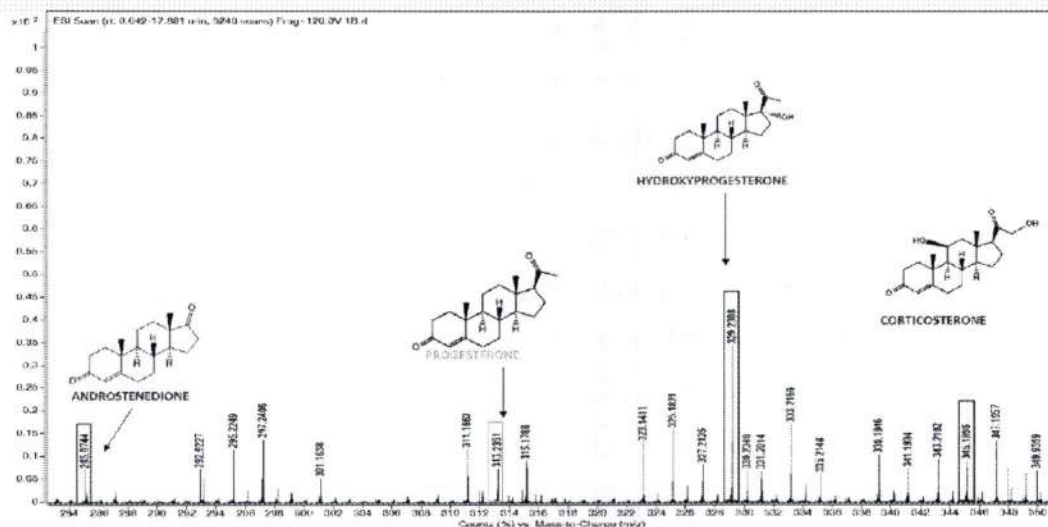
Foram registrados nos espectros totais de o cromatograma total (*Total Ion Chromatogram - TIC*) algumas espécies químicas, classificadas como hormônios esteroides, identificadas a partir da comparação de dados experimentais e teóricos encontrados em bancos de dados especializados (Figuras 4 e 5, Tabela 1).

As figuras 4 e 5 são referentes à análise do espectro da amostra do ponto 1, cujo perfil manteve-se similar às demais amostras de outros pontos. Na tabela 1 podem-se observar os valores experimentais encontrados para a relação de carga-massa referente aos hormônios sexuais detectados.

Figura 4. Espectro de massas total da amostra 1 registrado no modo ESI (+).



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 5. Espectro de massas total da amostra 1 registrado no modo ESI (-).


Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Tabela 1. Valores de m/z encontrados experimentalmente.

Hormônio	MM^{1-3}	$[M+H]^+$	$[M-H]^-$
Estrona	270.1619	271.1689	-
Testosterona	288.2089	289.1787	-
Androstenediona	286.1932	-	285.0744
Progesterona	314.2246	-	313.2531
Hidroxprogesterona	330.2194	-	329.2308
Corticosterone	346.2144	-	345.1896

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Após identificação, foi feita uma tentativa de avaliar a área do pico referente a cada composto e relacionar comparativamente o valor dessas áreas entre as amostras, com a intenção de monitorar a variação da incidência de cada uma dessas espécies entre as diferentes coletas. No entanto, uma vez que a intensidade dos sinais ainda se encontra muito baixa (próxima a regiões de ruído), não foi possível seguir com essa abordagem.

O desenvolvimento deste projeto é importante levando em consideração a necessidade de se estabelecer as concentrações de exposição e toxicidade destes compostos, com isso a criação da fase estacionária otimizada para analisar os hormônios estrogênicos, que apresentou potencial para esse fim, conforme separação apresentada nas figuras 4., 5. e tabela 1., é um produto de suma importância para inseri-lo em técnicas analíticas futuras que visam o monitoramento de hormônios nos corpos hídricos.

6. CONCLUSÃO

Foi possível observar a presença dos hormônios sexuais femininos nos pontos analisados, demonstrando uma atividade dos mesmos nas regiões onde foram realizadas as coletas, nas quais os mesmos podem acabar retornando para residências sem nenhum sistema de tratamento. Além, possível observar que os hormônios estudados são compostos complexos, com isso, ressalta-se há necessidade de se estudar o comportamento desses compostos emergentes no meio ambiente assim como aprimorar as técnicas analíticas para suas análise, objetivando-se facilitar o monitoramento destas substâncias.

Espera-se que os resultados da recente pesquisa, possam contribuir para a compreensão da evolução e do comportamento dos poluentes emergentes (hormônios) e assim possam subsidiar órgãos gestores para ações de manejo visando à melhoria da qualidade da água tanto da bacia hidrográfica do rio Pirai quanto de outras.

Baseado nessa abordagem, sugere-se a continuidade do monitoramento do trecho da pesquisa realizada para complementação das informações pertinentes ao trecho monitorado.

7. REFERÊNCIAS

KATO, M.; SAKAI-KATO, K.; TOYO'OKA, T. Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications. *Journal of Separation Science*, vol. 28, p. 1893 - 1908, 2005.

KOLE, P.L. Recent advances in sample preparation techniques for effective bioanalytical methods. *Biomedical Chromatography*, vol. 25 n. 199 – 217, 2011.

MACHADO, M.B.; *et al.* Software para modelagem de dispersão de efluentes em rios. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 13, n. 3, pp.291-297, 2008.

QUEIROZ, F.B. Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Mestrado em Engenharia Ambiental, 2011. Disponível em: <<https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3267>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2023.

RIBEIRO S. P., VAZ S. A, OLIVEIRA. M.A.L.; construção de um dispositivo de pressurização a vácuo para a preparação de fases estacionárias monolíticas via processo sol-gel. *Química Nova*, vol. 38, n. 1, p.132 - 135, 2015.

RIBEIRO, C.B.M.; SILVA, D.D.; SOARES, J.H.P.; GUEDES, H.A.S. Warning system based on theoretical-experimental study of dispersion of soluble pollutants in rivers. *Engenharia Agrícola*, vol. 31, n. 5, p. 985-997, 2011.



SVEC, F.; HUBER, C.G. Monolithic materials: promises, challenges, achievements. **Analytical Chemistry**, vol. 78, p. 2101 - 2107, 2006.

VAZ, F.A.S. Preparação de Fases Estacionárias Monolíticas em Capilares Revestidos com Poliacrilato para Aplicação em Eletrocromatografia Capilar. 2007. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora. 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufjf.br/jspui/handle/ufjf/3287>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2023.

VAZ, F.A.; CASTRO, P.; MOLINA, C. External polyacrylate-coating as alternative material for preparation of photopolymerized sol-gel monolithic column. **Talanta**, vo. 76, p. 226 - 229, 2008.

VAZ, F.; MOUTINHO, A.; MENDONÇA, J. Optimization of photopolymerized sol-gel monolithic stationary phases prepared in polyacrylate-coated fused-silica capillaries for capillary electrochromatography. **Microchemical Journal**, vol. 100, p. 21 - 26, 2012.





ANEXO III

EDITAL Nº 016/2019 DA AGEVAP – PRESTAÇÃO DE CONTAS



ASSOCIAÇÃO PRÓ-GESTÃO DAS ÁGUAS DO RIO PARAÍBA DO SUL
Rua Elza da Silva Duarte, nº48, loja 1A - Bairro Manejo
Resende/RJ - CEP 27520-005
Tel: (24) 3355-8389

ENCAMINHAMENTO DE PRESTAÇÃO DE CONTAS				
IDENTIFICAÇÃO DO BENEFICIÁRIO				
Proponente: Sandro Pereira Ribeiro			CPF: 05476014764	
Endereço Rua Fernando Barros Franco 71			Telefone 24-988137471	
CEP 25850000	Cidade Paraíba do Sul	UF RJ	E-MAIL sandropribeiro@yahoo.com.br	
Tema do Projeto MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA E POLUENTES EMERGENTES NA BACIA DO RIO PIRAI			N.º Termo de Concessão 016/2019	
Período de utilização dos recursos:		2019-2022		

MOVIMENTAÇÃO FINANCEIRA				
Descrição da Despesa	Saldo Anterior - A -	Valor Recebido pela AGEVAP - B -	Valor Utilizado (= Total Apêndice II) - C -	Saldo (D = A + B - C) - D -
Consumo	0,0	15.000,00	11.632,84	3.367,16
Serviço				
Totais	0,0	15.000,00	11.632,84	3.367,16

Saldo	<input type="checkbox"/> Devolvido conf. Comprovante de depósito anexo.
	4.613,58

DECLARAÇÃO DO SOLICITANTE	
<p>Declaro que a aplicação dos recursos foi feita, de acordo com o Orçamento e Cronograma de Execução aprovados pela AGEVAP, na realização dos objetivos a que se propunha o auxílio financeiro recebido, responsabilizando-me pelas informações contidas nesta prestação de contas.</p>	
<p>____/____/____ Data</p>	<p>_____ Assinatura do Proponente</p>

Edital de Chamamento Público nº 016/2019
Diretoria: DIGEA
Data de criação: 26/08/2019

Revisão 01 - CSG DO-0037



ANEXO IV

EDITAL Nº 016/2019 DA AGEVAP – RELATÓRIO DE PARTICIPAÇÃO EM EVENTO

RELATÓRIO DE PARTICIPAÇÃO EM EVENTO



ASSOCIAÇÃO PRÓ-GESTÃO DAS ÁGUAS DO RIO PARAÍBA DO SUL
Rua Elza da Silva Duarte, nº48, loja 1A - Bairro Manejo
Resende/RJ - CEP 27520-005
Tel: (24) 3355-8389

Nome do evento: 19º Congresso Internacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas

Data: 20, 21 e 22 de setembro de 2022.

Local: *Hotel Nacional Inn, Poços de Caldas - MG*

Participantes: Sandro Pereira Ribeiro - Prof. Dr. Universidade de Vassouras – Mestrado Profissional em Ciências Ambientais, sandropribeiro@yahoo.com.br.

Luiz Felipe Leal da Cunha Souza - Aluno do Curso (mestrado profissional em ciências ambientais.), Universidade de Vassouras, Mestrado Profissional em Ciências Ambientais, nutrileal@gmail.com

Justificativa de participação: A considerar a relevância da conservação dos recursos hídricos, *torna-se de suma importância proporcionar discussões em eventos de caráter científico, com público voltado para as causas ambientais, que possam disseminar propostas e compartilhar ações que gerem conhecimentos estratégicos para o alcance de resultados no requisito da proteção ambiental, tanto em benefício de ecossistemas como dos seres humanos. Com isso, torna-se plausível a oportunidade em se discutir em grupos as práticas voltadas à proteção ambiental, principalmente em eventos como congressos, apresentando nestes, relatos e dados relacionados diretamente a realidade em que se encontra um determinado ambiente.*

Viabilizando a relevância descrita acima, os presentes autores participaram do *19º Congresso Internacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas em setembro de 2022 com a inscrição em publicação científica com o tema: "Tratamento de efluentes de indústrias e impactos nos recursos naturais" no projeto inscrito, com o título "Monitoramento da Qualidade da Água e Poluentes Emergentes na Bacia do Rio Pirai".*

A inscrição da pesquisa desenvolvida foi relevante pela sua importância levando em consideração a necessidade de se verificar a exposição e toxicidade dos poluentes emergentes, além de destacar a importância de se estudar o comportamento destas substâncias em ecossistemas e apresentar as técnicas analíticas em cromatografia e espectrometria no monitoramento destas substâncias. Com isso, a apresentação do projeto científico inscrito pelos autores e eventual participação no congresso foi de relevância para a elucidação da temática do monitoramento de parâmetros físico químicos e efluentes em bacias hidrográficas. Ressalta-se ainda que, são poucos os congressos que focam nessa temática aberto a inscrição de projetos científicos, com isso, a participação no mesmo foi considerada uma oportunidade de suma relevância para divulgar os resultados obtidos no projeto inscrito e potencializar novas medidas a serem tomadas para minimizar tal problema.



Resumo do evento: O 19^a Congresso Internacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas ocorreu entre os dias 20 e 22 de setembro de 2022, no centro de convenções do Hotel Nacional Inn (8^o andar) em Poço de Caldas.

Seguindo a proposta da consciência ambiental, embasada na temática "*Planeta Terra, Água e Ar - Consciência, conservação e educação*", o Congresso mostrou-se um evento de destaque e relevância na área ambiental, buscando ser referência de encontro científico para docentes, acadêmicos e profissionais dessa área.

A diversidade de temas e assuntos distribuídos ao longo dos três dias de evento, com a participação de profissionais e acadêmicos da área ambiental em palestras, mesa redonda, minicursos e apresentação de trabalhos científicos, expôs o interesse de congressistas nas discussões e soluções ambientais.

Um dos assuntos abordados que se relacionou com a proposta do projeto científico apresentado pelos presentes autores foi a mesa redonda com o tema "*Tratamento de efluentes de indústrias e impactos nos recursos naturais*" que debateu a eficácia de métodos de sistemas de tratamento de efluentes de indústrias dos mais diferentes ramos produtivos.

A apresentação do projeto inscrito "*Monitoramento da Qualidade da Água e Poluentes Emergentes na Bacia do Rio Pirai*" no evento ocorreu em forma de *banner* e buscou apresentar ao público o desenvolvimento e principalmente os resultados e conclusões obtidos no monitoramento da qualidade da água da Bacia do Pirai, a fim de se reconhecer a situação atual deste corpo hídrico com relação a presença de hormônios sexuais femininos nos pontos analisados e das alterações dos parâmetros físico-químicos naquele ecossistema. Além do exposto, foi possível esclarecer para o público a importância das análises químicas por técnicas espectrométricas e cromatográficas de hormônios em água bruta.

Foi elucidado para os ouvintes na apresentação do conteúdo do *banner* que o desenvolvimento da pesquisa inscrita é de suma importância e relevância de se verificar a exposição e a toxicidade dos poluentes emergentes e a necessidade de se estudar o comportamento destas substâncias no meio ambiente, além do aprimoramento das técnicas analíticas, objetivando facilitar o monitoramento destas substâncias.

Destaca-se também no evento o plantio de mudas de árvores frutíferas de várias espécies em um local denominado "Pomar Comunitário" e a entrega da placa de "Carbono Neutro" ao evento, celebrando a importância das questões ambientais abordadas, principalmente no que abrange a manutenção e a preservação ambiental, compensando a emissão de carbono, através de ações de educação ambiental.

No dia 22 de setembro foi encerrado o evento com uma **conferência de encerramento e o lançamento do Congresso para o ano de 2023.**

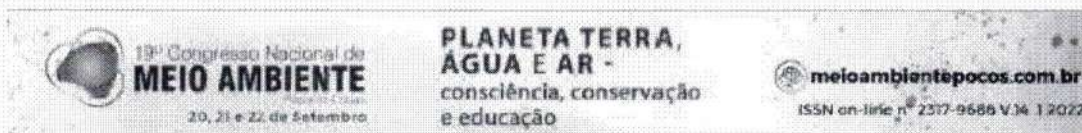
Edital de Chamamento Público nº 016/2019
Diretoria: DIGEA
Data de criação: 26/08/2019

Revisão 01 - CSG DO-0037



ANEXO V

ARTIGO APRESENTADO CONGRESSO



**MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA E POLUENTES EMERGENTES
NA BACIA DO RIO PIRAI**

Sandro Pereira Ribeiro¹
Luiz Felipe Leal da Cunha Souza²

Ações Antrópicas sobre o Meio Ambiente

Resumo

Os poluentes emergentes (hormônios, pesticidas entre outros) são definidos como compostos químicos que apresentam potencial de causar efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres humanos. Diante da importância deste tema, objetiva-se realizar o monitoramento da qualidade da água da Bacia do Pirai a fim de se reconhecer a situação atual deste corpo hídrico com relação aos principais impactos causados por estes poluentes. Para o desenvolvimento desta pesquisa, foi realizado um mapeamento presencialmente e por meio do aplicativo *Google maps* da área para identificar possíveis hormônios contaminantes na região por técnicas espectrométricas e cromatográficas, além de verificar parâmetros físico-químicos de potabilidade da água. Para os parâmetros físico-químicos, a Cor apresentou valores superiores do valor médio padrão, assim como a turbidez e o fosfato. Todavia, ressalta-se que a análise da água foi realizada de sua forma bruta, ou seja, não ocorreu procedimento de tratamento. Como as coletas foram realizadas e avaliadas em diferentes momentos, a sazonalidade pluviométrica, bem como as diferentes estações do ano podem ter ocasionado as variações nos resultados. Na análise por técnicas espectrométricas e cromatográficas, observou-se a presença e a similaridade em dois hormônios na água bruta. A ordem de eluição, comprovada pela análise de solução padrão individual de cada esteroide aponta para a natureza hidrofóbica da Fase Estacionária Monolítica e o analito mais apolar foi a progesterona.

Palavras-chave: qualidade da água, parâmetros físico-químicos, emergentes, hormônios sexuais, água bruta.



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA

**MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES
NA BACIA DO RIO PIRAÍ**

Orientador

Prof. Dr. Sandro Pereira Ribeiro

Vassouras

2023



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA

**MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES
NA BACIA DO RIO PIRAÍ**

Dissertação apresentada a
Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-
graduação e Pesquisa / Coordenação
do Programa de Mestrado Profissional
em Ciências Ambientais da
Universidade de Vassouras como
requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador

Prof. Dr. Sandro Pereira Ribeiro

Vassouras

2023



Souza, Luiz Felipe Leal da Cunha
**MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES NA BACIA
DO RIO PIRAÍ / Luiz Felipe Leal da Cunha Souza. - Vassouras: 2023.**
x, 203 f. ; 29,7 cm.

Orientador: Sandro Pereira Ribeiro.
Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Mestrado Profissional
em Ciências Ambientais - Universidade de Vassouras, 2023.
Inclui Bibliografias e Material Anexo.

I. Monitoramento. 2. água. 3. poluentes. 4. hormônios.. I. Ribeiro,
Sandro Pereira. II. Universidade de Vassouras. III. Título.


Sistema Gerador de Ficha Catalográfica On-line - Universidade de Vassouras

**Ata da Defesa de Dissertação
(Mestrado Profissional em Ciências Ambientais)**

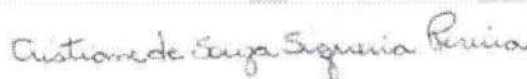
Aos vinte e sete dias do mês de abril de 2023, às oito horas e trinta minutos, via videoconferência, reuniu-se em sessão pública a Comissão Examinadora constituída pelos(as) professores(as) Dr. Sandro Pereira Ribeiro (Universidade de Vassouras), Dr^a. Cristiane de Souza Siqueira Pereira (Universidade de Vassouras) e Dr. Leonardo Mitrano Neves (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro), sob a presidência do(a) primeiro(a), para a Defesa da Dissertação do(a) Mestrando(a) **LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA**, intitulada: **“MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES NA BACIA DO RIO PIRAI”**.

A banca deliberou pela: **Aprovação**

Vassouras, 27 de abril de 2023.



Dr. Sandro Pereira Ribeiro
Orientador



Dr^a. Cristiane de Souza Siqueira Pereira
Examinadora interna



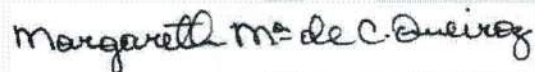
Dr. Leonardo Mitrano Neves
Examinador Externo



DECLARAÇÃO

Declaro para os devidos fins, que **Dr. Sandro Pereira Ribeiro** integrou e presidiu nesta data, a Banca do Exame de Defesa da Dissertação do(a) Mestrando(a) **LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA**, composta pelos(as) Professores(as): Dr^a. Cristiane de Souza Siqueira Pereira e Dr. Leonardo Mitrano Neves, intitulada: "**MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES NA BACIA DO RIO PIRAI**".

Vassouras, 27 de abril de 2023.



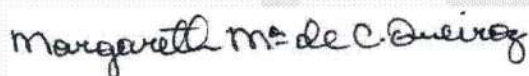
Profa. Dra. Margareth Maria de Carvalho Queiroz
Coordenadora do Mestrado Profissional em Ciências Ambientais



DECLARAÇÃO

Declaro para os devidos fins, que **Dr^a. Cristiane de Souza Siqueira Pereira** integrou nesta data, a Banca do Exame de Defesa da Dissertação do(a) Mestrando(a) **LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA**, composta pelos(as) Professores(as): Dr. Sandro Pereira Ribeiro e Dr. Leonardo Mitrano Neves, intitulada: **“MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES NA BACIA DO RIO PIRAI”**.

Vassouras, 27 de abril de 2023.



Profa. Dra. Margareth Maria de Carvalho Queiroz
Coordenadora do Mestrado Profissional em Ciências Ambientais



DECLARAÇÃO

Declaro para os devidos fins, que **Dr. Leonardo Mitrano Neves** integrou nesta data, a Banca do Exame de Defesa da Dissertação do(a) Mestrando(a) **LUIZ FELIPE LEAL DA CUNHA SOUZA**, composta pelos(as) Professores(as): Dr. Sandro Pereira Ribeiro e Dr^a. Cristiane de Souza Siqueira Pereira, intitulada: "**MONITORAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES NA BACIA DO RIO PIRAI**".

Vassouras, 27 de abril de 2023.

Margareth M. de C. Queiroz

Profa. Dra. Margareth Maria de Carvalho Queiroz
Coordenadora do Mestrado Profissional em Ciências Ambientais

RESUMO

Os poluentes emergentes são definidos como compostos químicos que apresentam potencial de causar efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres humanos. Diante da importância deste tema, o presente estudo teve como objetivo realizar o monitoramento dos poluentes emergentes (hormônios) na Bacia do Pirai a fim de se reconhecer a situação atual deste corpo hídrico com relação aos principais impactos causados por estes poluentes. A pesquisa apresentou também como proposta o desenvolvimento de um Relatório Técnico que compôs o relatório final das atividades do pesquisa de pesquisa visando contribuir para a gestão dos recursos hídricos da Região Hidrográfica II conforme chamada pública edital nº 016/2019 da AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas do Rio Paraíba do Sul. Para o desenvolvimento desta pesquisa, foi realizado um mapeamento presencialmente e por meio do aplicativo *Google maps* da área, a produção de uma Fase estacionária - FE para a posterior identificar os possíveis hormônios na região por técnicas espectrométricas e cromatográficas. Foram determinados 04 pontos amostrais para a coleta da água bruta, conforme acessibilidade para a realização das coletas, porção urbanizada da bacia e interferência antrópica relacionada à gestão inadequada dos efluentes domésticos. As amostras foram coletadas em dois momentos distintos em cada estação do ano, iniciando no Inverno/2021, onde foram classificadas em: coleta 1 e 2 (Inverno); coleta 3 e 4 (Primavera); coleta 5 e 6 (Verão) e por fim, Outono/2022 (coleta 7 e 8), totalizando 96 amostras, sendo separadas para análise físico química (prova e contra prova) realizada no laboratório da Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia Estadual de Águas e Esgoto, e 1 para análise de hormônios realizada no laboratório de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. A metodologia foi baseada em normas e técnicas padronizadas para coleta e métodos de análise de água. Para análise dos hormônios em escala nanométrica, foi realizada eletrocromatografia capilar e espectrometria de massas acoplada à cromatografia a líquido. Para análise físico química o parâmetro "Cor" apresentou valores superiores do valor médio padrão, assim como a turbidez e o fósforo. Em todos os parâmetros, os dados possuíram distribuição normal, com os dados homocedásticos, com distribuição de frequência normal sem diferença significativa entre as médias entre os pontos de coleta nas estações do ano a um nível de significância de 5%. Em se tratando da análise dos hormônios, Foi possível observar que pela eletrocromatográfica com amostras reais, não foi possível afirmar que houve a separação dos hormônios sexuais. Os picos ficaram com baixa nitidez e resolução, não apresentando indício de detecção. Na análise com a espectrometria de massas acoplada à HPLC, pode-se confirmar através da determinação com precisão e exatidão da existência dos hormônios sexuais não detectados pela FE elaborada nas amostras reais dos pontos de coleta. Ocorreram maiores picos de todos os hormônios nas diferentes estações do ano. Todavia, não podemos com garantia abordar os motivos do aparecimento de picos com maiores intensidades nos pontos e nas épocas determinadas. Serão necessárias novas análises para comparação com esses resultados para então afirmarmos o ocorrido.

Palavras chaves: Monitoramento, água, poluentes, hormônios.

ABSTRACT

Emerging pollutants are defined as chemical compounds that have the potential to cause adverse effects to the environment and human beings. Given the importance of this topic, the present study aimed to monitor emerging pollutants (hormones) in the Paraíba Basin in order to recognize the current situation of this water body in relation to the main impacts caused by these pollutants. The research also presented as a proposal the development of a Technical Report that made up the final report of the research activities aiming to contribute to the management of water resources in Hydrographic Region II according to public call notice nº 016/2019 of AGEVAP - "Associação Pró- Management of the Waters of the Paraíba do Sul River". For the development of this research, a mapping was carried out in person and through the Google maps application of the area, the production of a Stationary Phase - EF for later identification of possible hormones in the region by spectrometric and chromatographic techniques. 04 sampling points were determined for the collection of raw water, according to accessibility for carrying out the collections, urbanized portion of the basin and anthropic interference related to inadequate management of domestic effluents. The samples were collected at two different times in each season of the year, starting in Winter/2021, where they were classified into: collection 1 and 2 (Winter); collection 3 and 4 (Spring); collection 5 and 6 (Summer) and finally, Autumn/2022 (collection 7 and 8), totaling 96 samples, being separated for physical chemical analysis (proof and counter-proof) carried out in the laboratory of the Sewage Treatment Station of Companhia Estadual de Water and Sewage, and 1 for hormone analysis carried out in the Chemistry laboratory of the Federal University of Juiz de Fora. The methodology was based on norms and standardized techniques for collecting and analyzing water. For the analysis of hormones on a nanometric scale, capillary electrochromatography and mass spectrometry coupled to liquid chromatography were performed. For physical chemical analysis, the parameter "Color" showed values higher than the average standard value, as well as turbidity and phosphate. In all parameters, the data had normal distribution, with homocedastic data, with normal frequency distribution without significant difference between the means between the collection points in the seasons at a significance level of 5%. With regard to the analysis of hormones, it was possible to observe that by electrochromatography with real samples, it was not possible to state that there was a separation of sex hormones. The peaks had low sharpness and resolution, showing no evidence of detection. In the analysis with mass spectrometry coupled to HPLC, it can be confirmed through the determination with precision and accuracy of the existence of sexual hormones not detected by the EF elaborated in the real samples of the collection points. Greater peaks of all hormones occurred in the different seasons of the year. However, we cannot guarantee to address the reasons for the appearance of peaks with greater intensities at certain points and times. New analyzes will be necessary to compare these results so that we can confirm what happened.

Keywords: Monitoring, water quality, pollutants, hormones.



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. JUSTIFICATIVA	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. Descrição da Bacia Hidrográfica do Rio Pirai	13
3.2. Parâmetros físico-químicos de qualidade da água	16
3.2.1. Cor	17
3.2.2. Turbidez	17
3.2.3. Temperatura	18
3.2.4. pH	19
3.2.5. Fenol	20
3.2.6. Fosfato	20
3.2.7. Cromo Hexavalente	21
3.3. Temporalidade climática	21
3.4. Contaminação por efluentes	22
3.5. Contaminantes emergentes: hormônios estrogênicos	23
3.6. Técnicas Cromatográficas e da Espectrometria de Massas	27
3.7. Eletrocromatografia capilar	28
4. OBJETIVOS	30
4.1. Geral	30
4.2. Específicos	30
5. METODOLOGIA	31
5.1. Descrições dos Pontos de Amostragem	31
5.2. Coleta das Amostras	33
5.3. Análises Físico-químicas	35
5.4. Análises Cromatográficas	37
5.5. Produção de Fases Estacionária (FE)	39
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
6.1. Análises Físico-químicas	41
6.2. Análises Cromatográficas	45
7. CONCLUSÃO	49
8. PRODUTO	50
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
ANEXOS	59



1. INTRODUÇÃO

Brasil é dotado de uma vasta e densa rede hidrográfica, e os recursos naturais têm importância decisiva no plano econômico. De acordo com o Relatório do Plano Estratégico de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Guandu, da Guarda e Guandu-Mirim, a Área de Estudo do PERH-Guandu está localizada na Região Hidrográfica Atlântico Sudeste, conforme a Divisão Hidrográfica Nacional instituída pela Resolução nº 32/2003 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), ocupando 1,7% da unidade nacional (BRASIL, 2003).

Destacando-se a problemática a ser analisada, os poluentes emergentes na água são constituídos, principalmente, por resíduos de pesticidas, hormônios e fármacos, e estes afetam os corpos hídricos de todo o planeta. O termo emergente se deve ao fato de que as pesquisas na área são recentes e não há legislação específica que regule a presença destes compostos nos corpos d'água, na qual estão presentes em concentrações extremamente baixas na água (na ordem de microgramas ou nanogramas por litro). Apesar de estas concentrações serem consideradas baixas para humanos, elas podem ter efeitos tóxicos para a fauna e a flora aquáticas (MONTAGNER *et al.*, 2017).

No Brasil, os parâmetros de potabilidade da água são determinados pela portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 publicada pelo Ministério da Saúde. Essa norma prevê, entre outras questões, as características aceitáveis da água para consumo humano, porém, não existe regulamentação específica para fármacos ou hormônios (BRASIL, 2011a).

Vale ressaltar que os parâmetros de potabilidade nos corpos d'água podem apresentar variações naturais sazonais associadas com as estações do ano (BUCCI *et al.*, 2015).

O rio Piraí nasce no distrito de Lídice (município de Rio Claro-RJ) percorrendo as cidades de Rio Claro, Piraí e Barra do Piraí até desaguar no Rio Paraíba do Sul. Apresenta uma área de drenagem de 1.034km² inserida na região do bioma Mata Atlântica. Entre seus afluentes cita-se o Rio das Pedras, Parado, Braço, Claro e o Rio das Canoas. O curso deste rio possui duas alterações significativas no seu percurso, sendo a primeira, o desvio de suas águas por uma barragem construída em Tócos (município de Rio Claro-RJ) para alimentar a represa de Ribeirão das Lajes; e a segunda, uma inversão do curso do rio seguida da transposição de parte das águas do Rio Piraí (CABRAL, 2006).

Com ocupação urbana desordenada, as cidades dos trechos dessa bacia foram construídas, em sua maioria, às margens dos rios, gerando, conseqüentemente, uma alta



carga de esgoto *in natura* sendo despejada, nos leitos dos rios afluentes e no próprio rio Pirai (SERRICCHIO *et al.*, 2017).

De acordo com o Plano Municipal de Saneamento Básico do Município de Pirai (2014), um fato importante que ocorre na região desta bacia é a existência da elevatória de Santa Cecília, localizada no Rio Paraíba do Sul em Barra do Pirai, responsável pela derivação de uma vazão de até 160 m³/s para geração de energia pelo Sistema Light. Esta vazão, posteriormente, atinge a Bacia do Rio Guandu e é utilizada pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (CEDAE), para o abastecimento de cerca de 10 milhões de pessoas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (PMSB. PIRAI, 2014).

2. JUSTIFICATIVA

Os poluentes emergentes ou contaminantes emergentes (hormônios, entre outros) ou são definidos como compostos químicos que não são comumente monitorados nas estações de tratamento de água, mas que apresentam enorme potencial de causar efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres humanos e animais. A presença destes pode ocasionar um desequilíbrio na fauna e na flora dos ecossistemas, além dos mesmos serem ingeridos através do consumo de água potável sem tratamento adequado. Normalmente nas estações de tratamento da água não ocorrem os devidos tratamentos e controles das concentrações dos hormônios sexuais excretados.

A escassez e o uso intensivo da água resultam na necessidade do gerenciamento dos recursos hídricos com o controle ambiental, de forma a impedir que problemas decorrentes de poluição da água venham comprometer seu aproveitamento múltiplo e integrado. Dessa forma os dados obtidos em atividades de monitoramento, por meio da utilização de indicadores de qualidade da água bruta podem indicar quanto os ecossistemas aquáticos podem estar sendo afetados, além do risco ao desenvolvimento de doenças para a saúde humana por meio do consumo dessa água.

Apesar da importância do tema, as informações e os estudos científicos na área e na região de estudo são escassos e/ou inexistentes desta forma, pode-se esperar que os resultados a serem obtidos apresentem bom potencial de impacto na literatura, assim como novas medidas a serem tomadas para minimizar tal problema. O desenvolvimento desta pesquisa é importante levando em consideração a necessidade de se estabelecer a **exposição e toxicidade destes compostos.**

Diante do exposto, a proposta da pesquisa, baseia-se no desenvolvimento de uma



Fase Estacionária (FE), de baixo custo, para ser utilizada em Eletrocromatografia Capilar, capaz de identificar poluentes emergentes (hormônios), mesmo em baixas concentrações, presentes nos corpos hídricos. Vale mencionar que correrá também a comparação da potencialidade da FE com a eficiência da espectrometria de massas acoplada à cromatografia à Líquido para apoio e confirmação a determinação dos possíveis hormônios presentes nas amostras.

Esta pesquisa intitulada: “Monitoramento de Poluentes Emergentes na Bacia do Rio Pirai” visa contribuir com pesquisas na área propostas sobre: “Levantamentos, estudos, pesquisas e outras ações para o abastecimento de água” e “Levantamentos, estudos, pesquisas e outras ações para o esgotamento sanitário”.

O desenvolvimento desta pesquisa é importante levando em consideração a necessidade de se estabelecer concentrações de exposição e toxicidade dos poluentes emergentes, para assim inseri-los em legislações futuras com limites de lançamento nos corpos hídricos. Além disso, há necessidade de se estudar o comportamento destas substâncias no meio ambiente e aprimorar as técnicas analíticas, objetivando-se facilitar monitoramento destas substâncias que apresentam concentrações muito baixas.

Além do exposto acima, o desenvolvimento da pesquisa resultou na geração de um relatório técnico para compor o relatório final das atividades da pesquisa visando contribuir para a gestão dos recursos hídricos da Região Hidrográfica II conforme chamada pública edital nº 016/2019 da AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas do Rio Paraíba do Sul, sendo apresentado ao Comitê da Associação ao final das atividades da pesquisa. Além disso, por meio da defesa de Mestrado Profissional, assessorar grupos de pesquisas que trabalham com o assunto abordado no Brasil e no Mundo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Descrição da Bacia Hidrográfica do Rio Pirai

A água potável é de grande importância para diversos segmentos, com influência direta na qualidade sanitária do produto final. Sendo assim, ela deve apresentar dois requisitos importantes: qualidade e quantidade. A qualidade faz referência à sua carga microbiológica e às características físico-químicas (BRASIL, 2011a).

O abastecimento público de água em termos de quantidade e qualidade é uma preocupação crescente, devido a escassez desse recurso natural e da deterioração da qualidade dos mananciais. De fato, as atividades humanas, respaldadas em um estilo de

vida e desenvolvimento, tendem a determinar, direta ou indiretamente, modificações significativas no meio ambiente, com isso, acabam por influenciar a qualidade dos recursos hídricos. Ressalta esses fatores extrínsecos, de influência humana: os crescentes desmatamentos, os processos de erosão/assoreamento dos mananciais superficiais e os lançamentos de efluentes e detritos industriais e domésticos nos recursos hídricos (BRASIL, 2006).

No Brasil, os potenciais de água doce são extremamente favoráveis para os diversos usos; no entanto, as características de recurso natural renovável, em várias regiões do país, tem sido drasticamente afetadas (KOGA, 2019).

O rio Pirai, um dos principais afluentes da margem direita do Rio Paraíba do Sul, é um rio cujas características hidráulicas e sedimentológicas encontram-se bastante modificadas. A bacia do rio Pirai apresenta área de drenagem de 1.034km² inserida na região do bioma Mata Atlântica. Desde o século XIX, nos trechos da bacia do rio, ocorrem alterações expressivas no solo e na cobertura vegetal em consequência da urbanização e intensa erosão influenciada fortemente pela declividade, por altos índices pluviométricos e desmatamento. Além disso, o rio Pirai apresenta problemas de qualidade da água em períodos de estiagem e a população ribeirinha sofre com inundações durante as cheias mais expressivas do rio Paraíba do Sul (TEIXEIRA, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2009; AGEVAP, 2011).

A bacia do rio Pirai cede em média o total de 20m³/s para a bacia do rio Guandu, através de seu afluente em ribeirão das Lajes que recebe em média 12m³/s águas do reservatório de Tócos no rio Pirai e águas retiradas do reservatório de Vigário que recebe águas do reservatório de Santana, na bacia do rio Pirai, que por sua vez, recebe águas do Paraíba do Sul (ARAÚJO *et al.*, 2009).

O funcionamento desse sistema começa represando e revertendo o curso do Rio Pirai na altura do município de Barra do Pirai, através da Barragem de Santana e da Usina Elevatória de Santa Cecília. O volume de águas Rio Pirai, ampliado por meio da transposição de águas do Paraíba do Sul, somadas as contribuições de águas das nascentes do Rio Pirai, no município de Rio Claro, é bombeado pela Estação Elevatória de Vigário, no centro do município de Pirai, para lagos artificial, onde através de um canal, as águas alcançam um conduto forçado que desce as encostas da Serra das Araras indo movimentar as turbinas das usinas de Nilo Peçanha e Fontes Nova (OLIVEIRA, 2013).



fora dela. Uma delas tem a finalidade de aumentar a capacidade de produção de energia elétrica da população Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro e a geração de energia elétrica por meio da usina de Fontes, através de grande túnel, por onde passam as águas do rio Piraí, que caem no leito do Rosário e desaguam no rio Araras. Esse túnel com extensão de 8.429 m, traçado em linha reta, foi aberto em rocha granítica perfurada por meio de brocas (ESTILIANO e ARAÚJO - 2010).

As mudanças de regime no rio Piraí em consequência de obras de reversão foram significativas, com implicações também na qualidade de suas águas nos trechos junto às cidades de Piraí e Barra do Piraí (ARAÚJO *et al.*, 2009).

De acordo com registros de lançamentos obtidos, efluentes sanitários apresentam descarte nos cursos de água do rio Piraí, com atividades verificadas de maior carga lançada por concentrações de indústrias químicas e alimentícias instaladas nas proximidades do rio (GONÇALVES, 2016).

Os padrões de qualidade para a água dependem de como ela será aplicada. Deve ter um elevado grau de pureza, em qualquer fase do processo e/ou por ser parte integrante de um produto final. Caso ocorra uma não conformidade nesse processo, pelo uso de uma água que não seja potável, graves consequências podem ocorrer na saúde humana e ambiental, como casos de doenças de origem alimentar e modificações do ambiente aquático (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

Quanto maior for à eficácia do padrão de potabilidade da água para o consumo humano, maior o nível de confiança nos parâmetros de qualidade monitorados, além de valores máximos permitidos mais rigorosos (BRASIL, 2006).

A água pode veicular um elevado número de enfermidades e essa transmissão pode se dar por diferentes mecanismos, sendo o seu consumo, o mais relacionado à qualidade, onde um indivíduo sadio ingere água que contenha componente nocivo à saúde (BRASIL, 2006).

O Manual Prático de Análise da Água da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), entidade vinculada ao Ministério da Saúde do governo do Brasil encarregada de promover saneamento básico à população destaca o monitoramento desses parâmetros físico-químicos para a água utilizada para consumo humano e produção de insumos (BRASIL, 2013). Assim, o controle de qualidade da água em seus aspectos físico-químicos, é fundamental como ferramenta da garantia da qualidade do produto final em que a água esteja envolvida, evitando danos a saúde ao consumidor e prejuízos aos estabelecimentos

3.2. Parâmetros físico-químicos de qualidade da água

O conceito de qualidade da água sempre tem relação com o uso que se faz dessa água. Uma água de qualidade adequada para uso industrial, navegação ou geração hidrelétrica pode não ter qualidade adequada para o abastecimento humano, a recreação ou a preservação da vida aquática (BRASIL, 2014).

A água bruta, é classificada como a água sem tratamento oriunda de rios, lagos, represas, córregos, mananciais, minas, córregos (BAIRD *et al.*, 2017).

As características físicas, químicas e biológicas da água estão associadas a uma série de processos que ocorrem no corpo hídrico e em sua bacia de drenagem. Vale ressaltar que, as substâncias dissolvidas e as partículas presentes no seio da massa líquida são transportadas pelos cursos d'água, mudando continuamente de posição e estabelecendo um caráter fortemente dinâmico para a questão da qualidade da água (BRASIL, 2014).

Outro aspecto bastante relevante refere-se as comunidades de organismos que habitam o ambiente aquático. Em sua atividade metabólica, alguns organismos provocam alterações físicas e químicas na água, enquanto outros sofrem os efeitos dessas alterações (BRASIL, 2006).

Por se tratar de um recurso de fundamental importância à vida, Birkheuer *et al* (2017), advertem que é indispensável controlar e exigir a qualidade da água, por meio de regulamentos técnicos específicos e legislações que garantam saúde e bem-estar à população humana e animal.

A Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, determina que deve-se realizar o controle e a vigilância da qualidade da água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2017).

Este controle pode ser realizado por meio de indicadores que expressam aspectos parciais da qualidade das águas e se constituem não conformes quando alcançam valores superiores aos estabelecidos para determinado uso.

As resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430/2011 (BRASIL, 2011b), 396/2008 (BRASIL, 2008) e a 357/2005 (BRASIL, 2005), e a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2021) estabelecem tais parâmetros para a potabilidade da água para a avaliação da sua qualidade, tendo como determinante principal a utilização das mesmas para abastecimento



De modo geral, as águas doces são distribuídas em classes segundo a sua qualidade e destino. A Resolução CONAMA 357/05 apresenta em seu Capítulo II, Seção I, artigo 4º, a distribuição dessas águas doces em quatro classes: Classes I, II e III, podem ser destinadas ao abastecimento humano após algum tipo de tratamento. Classe IV, podendo ser destinadas apenas para navegação e harmonia paisagística (BRASIL, 2005).

De acordo com o Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS (Estação de Tratamento de Águas) (BRASIL, 2014) e o Manual Prático de Análise da Água da FUNASA (BRASIL, 2013), pode se considerar os seguintes parâmetros físicos de qualidade da água: cor; turbidez e temperatura. Quanto aos parâmetros químicos: potencial hidrogeniônico (pH), fenol; fosfato e cromo hexavalente.

3.2.1. Cor

A cor da água é proveniente da matéria orgânica como, por exemplo, substâncias húmicas, taninos e também por metais como ferro e manganês e resíduos industriais fortemente coloridos. Corpos d'água de cores naturalmente escuras são encontrados em regiões ricas em vegetação, em decorrência da maior produção de ácidos húmicos (BRASIL, 2006).

A determinação da intensidade da cor da água é feita comparando-se a amostra com um padrão de cobalto-platina, escala padronizada de avaliação da cor da água especificamente concebida para detectar os tons de amarelo típicos de efluentes urbanos e de águas contendo matéria orgânica, sendo o resultado fornecido em unidades de cor, especificada em uH (unidade Hazen). As águas naturais apresentam, em geral, intensidades de cor variando de 0 a 200 unidades (BRASIL, 2014; BRASIL 2013).

Para efeito de caracterização de águas para abastecimento, distingue-se a cor aparente, na qual se consideram as partículas suspensas, da cor verdadeira. A determinação da segunda realiza-se após centrifugação da amostra. Para atender o padrão de potabilidade, a água deve apresentar intensidade de cor aparente inferior a 5 uH (BRASIL, 2006).

3.2.2. Turbidez

Do ponto de vista dos processos erosivos superficiais ou de canal fluvial, assim como a cor, este parâmetro pode ser afetado de forma mais específica, tratando-se então, de um parâmetro físico visível (LUIZ *et al.*, 2012).



pela amostra em condições definidas, em comparação com a intensidade de luz atravessada por uma suspensão que contém um padrão de referência, com os mesmos critérios e condições, somado a isso percebe-se que, quanto maior for a intensidade da luz espalhada maior será a turbidez da amostra. A alteração à penetração da luz na água decorre na suspensão, sendo expressa por meio de unidades de turbidez, NTU (Unidade de Turbidez Nefelométrica) (SILVA, 2017).

Para Raposo, Barros e Magalhães Júnior (2009) um dos principais parâmetros de qualidade das águas capaz de demonstrar alterações na dinâmica hidrossedimentar de uma bacia como consequência de erosões é a turbidez. Nesse sentido, a turbidez é muito útil em análises ambientais em bacias hidrográficas, uma vez que é possível associar o uso e cobertura do solo a este parâmetro, a fim de se detectar danos nos cursos d'água relacionados a atividades humanas por exemplo.

Altas taxas de turbidez na água indicam a presença de flocos pesados que decantam mais rapidamente quando comparados com as amostras que apresentam baixa turbidez (ARAÚJO e ANDRADE, 2020).

A turbidez dos corpos d'água é particularmente alta em regiões com solos erosivos, onde a precipitação pluviométrica pode carrear partículas de argila, silte, areia, fragmentos de rocha e óxidos metálicos do solo. Grande parte das águas de rios brasileiros é naturalmente turva em decorrência das características geológicas das bacias de drenagem, ocorrência de altos índices pluviométricos. Além da ocorrência de origem natural, a turbidez da água também pode ser ocasionada por lançamentos de esgotos domésticos ou industriais e/ou práticas agrícolas inadequadas (BRASIL, 2014).

A turbidez natural das águas está, geralmente, compreendida na faixa de 3 a 500 NTU para fins de potabilidade, devendo ser inferior a 1 NTU. Tal restrição fundamenta-se na influência da turbidez nos processos usuais de desinfecção (BRASIL, 2006).

3.2.3. Temperatura

A temperatura exprime a medida da intensidade de calor, e a sua alteração em um corpo hídrico acontece de forma natural, sendo decorrente das variações sazonais e mudanças climáticas, principalmente pela energia solar ou por fontes antropogênicas, sendo essas acentuadas pelo lançamento de despejos industriais (SOARES, 2017).

É considerada uma medida de intensidade de calor que influencia diretamente uma série de outros parâmetros físicos como a viscosidade, densidade, oxigênio dissolvido, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização, calor latente



de vaporização, condutividade térmica e na pressão de vapor (NOLASCO *et al.*, 2020).

Os ambientes aquáticos brasileiros apresentam em geral temperaturas na faixa de 20 °C a 30 °C. Elevações da temperatura da água diminuem a solubilidade de gases. Estando o oxigênio presente nas águas na forma de um gás, a elevação da temperatura acarreta diminuição na concentração do mesmo, podendo provocar desequilíbrios ecológicos (VON SPERLING, 2014; BRASIL, 2013).

De acordo com Bauchspiess (2020), a temperatura apresenta relevante influência na velocidade das reações químicas, nas atividades metabólicas dos organismos e, também, na solubilidade de substâncias.

A Portaria do Ministério da Saúde MS nº 5/2017 (BRASIL, 2017) não determina limites para temperatura, no entanto, Nolasco *et al* (2020) ressalta que o seu levantamento deve ser realizado, pois este parâmetro influencia na quantidade de oxigênio dissolvido e também na troca de gases presentes no meio aquoso com a atmosfera, bem como na quantidade encontrada nas tubulações de abastecimento urbano que passam por exposição à radiação solar.

3.2.4. pH

O potencial hidrogeniônico representa a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio líquido por meio da medição da presença de íons hidrogênio, sendo um parâmetro de suma importância para a avaliação da qualidade da água. pois a acidez aumentada pode causar problemas quanto a utilização das águas para fazer higienização (ARAÚJO e ANDRADE, 2020; SANTOS *et al.*, 2019).

De acordo com Cruz (2018), o valor do pH não só influencia na dissipação das formas livres e ionizada de vários compostos químicos, como também contribui para um maior ou menor grau de solubilidade das substâncias e de determinar o potencial de toxicidade de diversos elementos.

Conforme adverte lost (2008), esse parâmetro químico não traz riscos sanitários mas, é um dos mais difíceis de interpretação, uma vez que existe um grande número de fatores que podem influenciar em suas concentrações, como os sólidos dissolvidos, temperatura da água, oxidação da matéria orgânica e a fotossíntese, além dos efluentes domésticos e industriais.

No equilíbrio dos compostos químicos nos cursos d'água, ele influencia na aceleração do processo de decomposição de materiais tóxicos, onde, em sua condição ácida, tende a aumentar a concentração de amônia livre (NH₃), em sua condição básica,

tem um alcance direto sobre os ecossistemas aquáticos (COLLISCHONN e DORNELLES, 2015).

O intervalo de pH para águas de abastecimento é pré estabelecido visando reduzir problemas das redes de distribuição, como as incrustações proporcionadas pela alcalinidade excessiva, e corrosão, ocasionada pelas condições de acidez. Portanto, é um parâmetro que deve ser acompanhado para melhorar os processos de tratamento e preservar as tubulações contra corrosões ou entupimentos. A faixa recomendada de pH na água distribuída é de 6,0 a 9,5. Quando o pH apresenta valores superior a 7,0 propiciam o aumento da alcalinidade, comprometendo a potabilidade e o consumo da água (BRASIL, 2017; BRASIL, 2013).

3.2.5. Fenol

Um dos poluentes químicos orgânicos mais preocupantes é o fenol, em razão de sua alta toxicidade e da sua dificuldade em se degradar, além da característica de se acumular em organismos (XAVIER, 2012).

A presença de fenóis e derivados na água está associada a descarga de efluentes industriais como as indústrias de processamento de borracha, adesivos, colas, resinas e siderúrgicas. Despejos industriais que contém fenol, mesmo em pequenas concentrações, apresentam odores bem característicos (CETESB, 2016).

Os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para o fenol são: 0.003 mg.L-1, para as classes I e II; 0.01 mg.L-1, para a classe III; e 1.0 mg.L-1, para a classe IV. Conforme valores da Tabela 2, nas áreas rurale urbana, a partir dos valores médios, as águas se enquadram como classe III (BRASIL, 2005).

3.2.6. Fosfato

Os íons fosfato podem ser despejados no meio aquático tanto por meio da lixiviação de rochas, por meio da retirada de nutrientes do solo ocasionada por agentes naturais, bem como pelas atividades agrícolas e industriais e usos domésticos, sendo encontrados geralmente em efluentes com baixas concentrações sob a forma de fosfato orgânico, fosfato inorgânico, ortofosfato e polifosfato (DAS *et al.*, 2006).

O excesso desse metal pode ocasionar a eutrofização dos corpos d'água, gerando assim um aumento da população de plantas aquáticas, especialmente algas, o que leva a um desbalanceamento na cadeia alimentar do ecossistema, acompanhado de uma diminuição do oxigênio na água (MULINARI *et al.*, 2007).

Em águas naturais não poluídas, as concentrações de fósforo situam-se na faixa de 0,01 mg/L a 0,05 mg/L (BRASIL, 2006).

3.2.7. Cromo Hexavalente

O cromo hexavalente pode ocorrer de forma natural ou antropogênica no meio ambiente, onde, em sua forma natural, pode estar presente no solo e nas rochas que possuem a cromita em sua composição, possibilitando a liberação do elemento para as águas pelo processo de lixiviação. Já em situações antropogênicas, é principalmente proveniente de processos industriais como galvanoplastias, siderurgia, fundições, indústria de cimento e de pilhas, fabricação de produtos químicos utilizados em pigmentos, lixões, aterros sanitários e industriais, incineradores, fertilizantes fosfatados e lodos gerados por curtumes (OZE e BIRD, 2007; CORNELIS *et al.*, 2005).

O Cr (VI) pode ser transportado a grandes distâncias pela água subterrânea devido sua alta solubilidade, o que possibilita a contaminação de lençóis freáticos e outras fontes de água potável, sendo mais estável que o trivalente (MOREIRA e BUENO, 2019).

A toxicidade do cromo está limitada aos compostos hexavalentes (Cromo VI), que têm uma ação irritante e corrosiva no corpo humano. A exposição do cromo hexavalente pode ocorrer, geralmente, através da inalação, contato com a pele e ingestão, sendo o consumo de água contendo cromo hexavalente pode resultar em reações alérgicas, úlceras, redução de respostas do sistema imune, câncer e outras alterações do material genético (BERGAMASCO *et al.*, 2011).

Apesar da Organização Mundial da Saúde estabelecer o limite para o consumo humano, de 0,05 miligramas por litro, não há estudos científicos que comprovem qual o nível de cromo ingerido pode vir causar a doença. Os potenciais efeitos do cromo hexavalente variam, principalmente, com as espécies e as quantidades absorvidas na corrente sanguínea, a rota e a duração da exposição (MOREIRA e BUENO, 2019).

3.3. Temporalidade climática

Embora de natureza ambiental, o ciclo hidrológico está diretamente vinculado às mudanças climáticas ocasionadas pelas estações do ano. Em regiões tropicais, a temporalidade dos componentes abióticos e bióticos em reservatórios é determinada pelas funções de força climatológica. As variáveis temperatura da água, pH, condutividade, oxigênio dissolvido, turbidez e sólidos em suspensão são as que mais se alteram entre as estações do ano (SILVA *et al.*, 2008).

O clima apresenta variabilidade temporal e espacial decorrentes de processos na



atmosfera, no solo e em sua cobertura, nos oceanos e devido à radiação solar. Os processos envolvidos não são lineares e fortemente interligados, dificultando a sua estimativa (ANA, 2016).

A variabilidade mais conhecida é a sazonal, que representa a variação dentro do ano em função da rotação da Terra ao redor do Sol. Há também a variabilidade interanual e a interdecadal. A primeira caracteriza a frequente variação das condições climáticas entre anos, já a variação interdecadal, que pode englobar períodos como um século, é aquela responsável por alterar as condições de sustentabilidade de uma sociedade devido a períodos climáticos longos acima ou abaixo da média, causando impactos sobre as condições de vida no globo (ANA, 2016).

Em geral, os reservatórios de água ganham calor nos períodos quentes (sejam eles diário ou anual) e o perdem nos períodos mais frios. A temperatura e o teor de oxigênio dissolvido, por exemplo, tendem a diminuir pelo aquecimento durante o dia e aumentar pelo resfriamento no período noturno. Além, a fotossíntese da vegetação submersa também exerce grande influência na variação diurna do teor de oxigênio dissolvido (SILVA *et al.*, 2008).

Outro aspecto a se observar em relação as alterações climáticas abrange os períodos chuvosos, característica do verão, onde, com o aumento das chuvas, o pH tende a subir e aproximar-se da neutralidade, pois ocorre maior diluição dos compostos dissolvidos e escoamento mais rápido. Isso ocorre pelo aumento no volume da água que faz com que a sua acidez diminua. Em sua maioria, o pH das águas naturais é influenciado pela concentração de íons H^+ originado da dissociação do ácido carbônico, que gera valores baixos de pH, e das reações de íons carbonato e bicarbonato com a molécula de água, que elevam os valores de pH para a faixa alcalina (SILVA *et al.*, 2008).

O monitoramento de corpos d'água por temporalidade climática e em várias estações de amostragem produz um banco de dados grande e complexo que abrange diversos tipos de parâmetros de qualidade da água. Essa complexidade dificulta a análise, a interpretação dos dados e a extração de informações úteis para a gestão adequada da qualidade da água, sendo o banco de dados muitas vezes subutilizado (TRINDADE *et al.*, 2017).

3.4. Contaminação por efluentes

A Resolução CONAMA nº 430/2011 destaca que os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias

progressivas, intermediárias e final do seu enquadramento. Para o lançamento direto nos corpos receptores, os efluentes de qualquer fonte poluidora deverão possuir pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40 °C, materiais sedimentáveis até 1 mL/L, óleos minerais até 20 mg/L, óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/L, ausência de materiais flutuantes e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) com remoção mínima de 60%. Adicionalmente, há 21 parâmetros inorgânicos, destes 14 são metais; e ainda 10 parâmetros orgânicos, sendo 5 destes compostos aromáticos. O documento ressalta ainda em seu artigo 18 que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (BRASIL, 2011a).

A Portaria de Consolidação MS 5/2017, capítulo VI, art. 40, descreve que o controle da qualidade da água para consumo humano, supridos por manancial superficial e subterrâneo, deve coletar amostras semestrais da água bruta, no ponto de captação (BRASIL, 2017).

A Portaria Nº 888/2021 do Ministério da saúde, passou a ser responsável por definir os padrões de potabilidade da água, mesmo que de maneira parcial, elencando a questão dos contaminantes emergentes ao fazer menção expressa a diversos agrotóxicos e outras substâncias que se encaixam na categoria dos emergentes. As normas que a antecederam não abordaram o tema de maneira direta, forçando que as empresas do setor de saneamento básico adotem técnicas de tratamento capazes de atender a tais determinações. Todavia, a categoria dos contaminantes emergentes é ampla e abrange diversos tipos de substâncias como fármacos, produtos de higiene e beleza, agrotóxicos, micro plásticos e diversas outras, como os hormônios, sendo esses não são visualizados a olho nu e as ETA ainda não apresentam suporte para seu tratamento (BRASIL, 2021).

3.5. Contaminantes emergentes: hormônios estrogênicos

Contaminantes ou poluentes emergentes são substâncias potencialmente tóxicas cujos efeitos ou a presença no ambiente são ainda pouco conhecidos. Tais substâncias podem ser as que já vêm sendo utilizadas há muito tempo assim como, os novos compostos decorrentes dos avanços tecnológicos (SORENSEN *et al.*, 2015).

O crescimento das cidades e o conseqüente adensamento populacional, aliados ao saneamento precário e a novos hábitos de consumo, têm contribuído para lançar bacias hidrográficas centenas dessas substâncias, sendo que, sistemas de tratamento de esgoto ainda são ineficientes contra esses, permitindo assim a passagem de alguns



contaminantes, como os desreguladores endócrinos, categoria recente de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino (VALDERRAMA, 2018).

Desreguladores endócrinos são moléculas pequenas que possuem a capacidade de mimetizar alguns hormônios esteroidais ou da tireoide, comprometendo os processos reprodutivos, de desenvolvimento e de manutenção da homeostase celular, mimetizando hormônios naturais, estimulando a formação de mais receptores hormonais, bloqueando sítios receptores em uma célula, acelerando a síntese e a secreção de hormônios naturais, desativando enzimas responsáveis pela secreção de hormônios e/ou destruindo a habilidade dos hormônios em interagir com os receptores celulares (SODRÉ *et al.*, 2007).

Esses efeitos prejudiciais podem levar ao desenvolvimento de doenças como câncer, desenvolvimento sexual anormal, como a redução da fertilidade masculina ou aumento nas chances de a mulher desenvolver ovário policístico (VALDERRAMA, 2018).

A maioria dessas substâncias químicas são detectadas no meio ambiente em concentração de ng.L-1, porém vale ressaltar que, não há uma listagem exata de classificação dos contaminantes emergentes, nem normativas ou legislação vigente para o controle dessas substâncias no meio ambiente, portanto, não estão incluídas em programas de monitoramento de rotina (VALDERRAMA, 2018; MARCOUX *et al.*, 2013).

Apesar da relevância em se monitorar esses contaminantes, existe carências de regulamentação dos mesmos, conseqüentemente há informação insuficiente por dados de monitoramento e impacto no ambiente (GAVRILESCU *et al.*, 2015).

Embora alguns estudos já relatem, há mais de vinte anos, substâncias que possam ser classificadas como estrôgenos, somente na década de 90 que o campo de pesquisa ambiental começou a se desenvolver nesta área, principalmente em países desenvolvidos, como Estados Unidos e países europeus. Vale ressaltar que, no Brasil apesar de existir evidências de que corpos hídricos estejam contaminados por hormônios, é importante ressaltar que ainda não existe qualquer legislação para regular a presença desses compostos no meio ambiente (PEREIRA *et al.*, 2011; LEITE, 2008).

As ETA normalmente empregam processos biológicos como principal tecnologia de tratamento, raramente utilizando outras técnicas complementares. Sendo assim, estas estações são projetadas para remover carga de poluentes orgânicos, não objetivando remoção de micropoluentes presentes no esgoto sanitário. Caso haja remoção desses compostos, sua ocorrência se dá de forma aleatória e inerente ao processo empregado. Portanto, a remoção de micropoluentes no meio ambiente tem



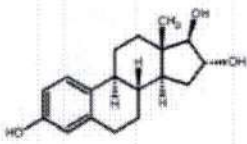
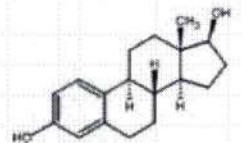
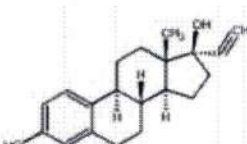
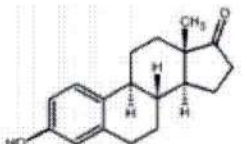
sido um grande desafio tecnológico, visto que inúmeras tecnologias convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Um dos motivos abrange que a maioria dos estrógenos tem estruturas de elevada massa molar e por consequência, são pouco voláteis, com isso, a remoção desses compostos é praticamente desprezada (AQUINO *et al.*, 2013; SUÁREZ *et al.*, 2008; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Durante as últimas décadas, os relatos de anormalidades relacionados a hormônios em uma ampla gama de espécies têm se acumulado. Acredita-se que os contaminantes químicos são responsáveis por muitas dessas anormalidades, agindo por mecanismos que conduzem à alteração da função endócrina (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2015).

A presença desses hormônios no meio ambiente pode ser responsável por alterações fisiológicas e histológicas em animais, bem como causar diversos impactos na vida aquática. Entre os efeitos causados, podem-se citar feminização de peixes machos; indução ao hermafroditismo; alteração no funcionamento de glândulas dos animais; diminuição da fertilidade de mariscos, peixes, aves e mamíferos; diminuição da sobrevivência da prole; alteração de sistema imunológico e comportamentais de aves e mamíferos; diminuição do sucesso da eclosão de ovos de peixes, aves e répteis. Investigou-se que os efeitos citados podem ser devido à interrupção do mecanismo de uma glândula endócrina (USEPA, 1997; SOUZA, 2011).

Os estrógenos naturais 17β -estradiol, estriol, estrona e o sintético 17α -etinilestradiol (Figura 1.), utilizados em terapias de reposição e métodos contraceptivos, são os que causam maior preocupação, sendo os três primeiros hormônios naturais, e o último, um estrogênio sintético amplamente utilizado em pílulas anticoncepcionais terapias de reposição hormonal e no setor veterinário como promotores de crescimento. Mesmo possuindo tempo de meia vida relativamente curto, os estrógenos são introduzidos no ambiente constantemente e bactérias comumente presentes em áreas de despejo de esgoto conseguem biotransformar a forma inativa em ativa. Com isso, esses estrogênios têm se tornado cada vez mais presentes em ecossistemas aquáticos (GUEDES-ALONSO *et al.*, 2014; REIS FILHO, 2006).

Figura 1. Estrutura química dos hormônios estrogênicos.

Analito	Fórmula estrutural
Estriol	
17 β -estradiol	
17 α -etinilestradiol	
Estrona	

Fonte: Valderrama. 2018.

A estrona é considerada um estrogênio natural feminino. Todavia, também é encontrada na circulação sanguínea dos indivíduos do gênero masculino, sendo excretado diariamente por ambos. Essa excreção pode estar correlacionada com a causa do aumento da concentração desse hormônio em efluentes de bacias hidrográficas (ZHANG *et al.*, 2013).

A estrona pode ser proveniente da degradação por oxidação do β -estradiol. Em termos de potencial estrogênico, é cerca de duas a três vezes menos potente que β -estradiol (PRATER *et al.*, 2015).

Já o estriol, também encontra-se presente na circulação sanguínea de homens e mulheres, sendo, durante a gravidez, é produzido pela placenta e ocorre o aumento de sua concentração, com isso a quantidade desse hormônio excretada é significativamente maior em comparação à excreção dos estrogênios estrona e 17 β -estradiol (PRATER *et al.*, 2015).

Outro hormônio que pode ser encontrado em águas residuais é o 17 β -estradiol, sendo este capaz de estimular a proliferação e crescimento nos órgãos do trato reprodutivo, além de ativar o desenvolvimento do endométrio do útero e influenciar na libido



seres humanos e animais, o 17β -estradiol é rapidamente oxidado a estrona, que pode ainda ser convertido em estriol, o principal produto de excreção (GUEDES-ALONSO *et al.*, 2014).

Por fim, o 17α -etinilestradiol, é mais resistente à biodegradação e pode apresentar níveis até duas vezes mais elevados nos seres humanos em comparação aos outros hormônios estrogênicos e animais aquáticos como peixes de água doce, esse hormônio pode apresentar níveis plasmáticos até 30 vezes mais do que o 17β -estradiol (ARIS *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2012).

Esse hormônio é utilizado como método contraceptivo e em terapias de reposição hormonal, além do setor da agricultura, como promotores de engorda de aves e gados e aquicultura, para mudança de sexo e otimização do crescimento de peixes (KÖRNER *et al.*, 2008).

Ao serem excretados pela urina, esses estrogênios estão na forma de conjugados polares biologicamente inativos e mais solúveis em água. Entretanto, durante a excreção e o transporte nos sistemas de tratamento de esgoto, pode ocorrer reações de desconjugação por microorganismos, convertendo essas substâncias em estrogênios livres novamente, o que os tornam biologicamente mais ativos (GOEPPERT *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2015).

É improvável que o tratamento convencional de esgoto ou água potável seja capaz de remover estrógenos e andrógenos, devido à estabilidade química estrutural destes compostos, assim como a sua fraca biodisponibilidade, o que afeta a biodegradação (GAVRILESCU *et al.*, 2015).

O seu lançamento em redes esgoto natural, devido à falta de infraestrutura, ou em função da deficiência tecnológica ou operacional, é a principal via de contaminação em água. Mesmo possuindo tempo de meia-vida relativamente curto, os estrógenos são introduzidos no ambiente constantemente e bactérias comumente presentes em áreas de despejo de esgoto conseguem biotransformar a forma inativa em ativa (REIS FILHO, 2006).

3.6. Técnicas Cromatográficas e da Espectrometria de Massas

Diversas análises têm sido desenvolvidas e empregadas para a detecção dos desreguladores endócrinos, sendo usualmente analisados através das técnicas analíticas: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD, do inglês *High Performance Liquid Chromatography - Diode Array Detection*), com Detector de



Espectrometria de Massas (LC-MS, do inglês *Liquid Chromatography – Mass Spectrometry*), com Detector de Fluorescência (LC-FL do inglês *Liquid Chromatography - Fluorescence*) e Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas (GC-MS, do inglês *Gas Chromatography – Mass Spectrometry*) (VALDERRAMA, 2018).

A cromatografia pode ser conceituada como um método físico-químico de separação, no qual os constituintes da amostra a serem separados são particionados entre duas fases, uma estacionária geralmente de grande área, e a outra um fluido insolúvel, na fase estacionária que flui através da primeira (VALDERRAMA, 2018).

A HPLC é a técnica analítica de separação mais utilizada, por ser um método muito sensível capaz de determinações quantitativas, adequado para separações de espécies não-voláteis, espécies termicamente frágeis e por ser aplicável a diversas substâncias de interesse para a indústria, medicina, ciência, entre outros. Junto ao HPLC tem-se acoplados os detectores de fluorescência que medem as mudanças da fluorescência no efluente das colunas quando este for exposto a comprimentos de onda selecionados. Os detectores de fluorescência oferecem uma maior sensibilidade e seletividade, que permite quantificar e identificar compostos e impurezas em matrizes complexas em níveis extremamente baixos. Os detectores de fluorescência detectam apenas substâncias que apresentam fluorescência (JARDIM, 2010; CIOLA, 1998).

De um modo geral, amostras complexas, como as amostras ambientais, necessitam de um método de preparo de amostra antes da análise Cromatográfica de Alta Eficiência. O preparo pode ir desde uma simples etapa de limpeza ou até mesmo na utilização de outros métodos.

Um desses métodos é a extração em fase sólida (SPE) que consiste no método mais popular de preparo de amostra, sendo muito utilizada em laboratórios para análises de rotina, apresentando vantagens como: menor consumo de solvente orgânico, não formação de emulsões, facilidade de automação, altas porcentagens de recuperação do analito, volumes reduzidos de resíduos tóxicos, capacidade de aumentar seletivamente a concentração do analito e disponibilidade comercial de muitos equipamentos e sorventes para SPE (BARRIONUEVO e LANÇAS, 2011).

3.7. Eletrocromatografia capilar

A eletrocromatografia capilar (ECC) foi o modo de EC abordada na presente pesquisa e pode ser resumida como uma possibilidade analítica de separação



cromatográfica que funciona segundo os mesmos parâmetros da EC, pois utiliza o mesmo equipamento (SVEC, 2006).

A ECC pode ser definida como o modo de separação semelhante à EC, mas que envolve o uso de uma coluna capilar contendo uma FE, pela qual percola a FM bombeada por eletroosmose (SVEC, 2006). Esta integração das duas técnicas possibilita, por exemplo, estabelecer condições de suporte para alguns efeitos indesejáveis tanto da HPLC (como a necessidade de altas pressões para bombeamento da FM), quanto da EC (separação de compostos eletricamente neutros) (FARIA, 2006).

A ECC usa tubos com dimensões capilares, normalmente de sílica fundida, por onde percola a FM líquida. O diâmetro interno dos capilares varia entre 75 a 125 μm (d.i.), 310 a 400 μm de diâmetro externo (d.e.) e 40 a 100 cm de comprimento (NEUE, 1997). Estes são revestidos externamente com material polimérico de baixa massa molecular que confere maior flexibilidade e resistência mecânica à sílica (TAVARES, 1996).

Os materiais usados para este fim podem ser os polímeros de poliimida, que garante robustez mecânica, mas não são transparentes à radiação Ultravioleta- UV (VAZ, 2008). Já os revestimentos que usam oligômeros de fluoropolímeros ou de poliacrilatos são transparentes em uma faixa útil de radiação ultravioleta (UV), o que, além de conferir a resistência mecânica, facilita a visualização na formação da solução que dará origem ao polímero, quando inserida no interior do capilar. No caso de colunas monolíticas, no momento do preenchimento, é possível controlar a injeção da solução, bem como observar a formação do monolito e verificar visualmente falhas na estrutura monolítica formada. Outra característica é a possibilidade de fazer a polimerização fotoiniciada – na radiação UV desejada - sem a necessidade de remoção do revestimento polimérico (KATO, 2002).

Quando é feito a remoção de uma parte do revestimento polimérico, o capilar fica frágil e susceptível à quebra neste ponto. O diâmetro interno do tubo de sílica e a sua elevada área superficial interna, quando comparada com o volume, favorece a dissipação do calor pela passagem de corrente elétrica, que é gerada pelo efeito Joule (KATO, 2002).

Com isto, torna-se possível o estabelecimento de campos elétricos elevados de 100 a 1000 V/cm o que permite separações com alta eficiência e resolução em curtos intervalos de tempos de análise (BAKER, 1995). Além do diâmetro, outras propriedades importantes do capilar, como alta constante dielétrica, baixa condutividade elétrica e alta condutividade térmica são de extrema importância para o sucesso da separação em EC (MALONEY, 2002).

Com tudo mencionado, ocorre também a contribuição da parede interna do capilar de sílica que, além de contribuir para o fluxo eletroosmótico, apresenta grupos silanóis (SiOH) que podem servir de suporte para a inserção de vários grupos funcionais. Estes grupos são ácidos fracos e alguns se ionizam, tornando a superfície negativamente carregada, onde podem ser formados os grupos silanóis dissociados. Estes estão diretamente relacionados com o fenômeno da eletroosmose ou fluxo eletroosmótico, característica intrínseca do capilar importante para a migração da FM (NEUE, 1997).

A parte mais importante da ECC é a FE, a qual é responsável pela separação e que fica aderida à sílica, grupos silanóis, da parede interna do capilar. Quando preparada de forma errada pode apresentar baixa eficiência, resolução deficiente e picos assimétricos nas separações. Vale ressaltar que a inserção da FE no tubo capilar é o momento mais crítico na produção das colunas. Na maioria dos casos ocorrem falhas na formação do monólito o que impede a execução e a repetibilidade da análise. Com isto é importante uma infusão homogênea, segura e sem entrada de ar no capilar para a formação de um leito polimérico uniforme ou homogêneo o que garante a passagem da corrente elétrica e o transporte do analito para análise (MALONEY, 2002).

Os tamanhos das partículas de sílica podem variar de 1,5 a 5 μm de diâmetros e podem ser quimicamente modificadas (NORTON, 2003).

Apresenta custo elevado, pois depende de filtros para manter a FE segura no capilar, é frágil, a sua vida útil é limitada e, freqüentemente, apresenta problemas de repetibilidade na produção (MALONEY, 2002).

Tendo em vista o exposto no presente estudo, é possível perceber a necessidade do uso de técnicas e métodos analíticos que apresentem limites de detecção o suficiente para detectar a presença desses contaminantes emergentes nas bacias hidrográficas.

4. OBJETIVOS

4.1. Geral

- Realizar o monitoramento de poluentes emergentes (hormônios) da água da Bacia do rio Pirai a fim de se reconhecer a situação atual deste corpo hídrico com relação aos principais impactos negativos a saúde ambiental e humana que possam ser ocasionados por estes.

4.2. Específicos.

- Verificar se a interferência da temporalidade das estações do ano nos parâmetros físico-químicos: pH, Cor, Turbidez, Fenol, Fosfato, Cr(VI) e Temperatura nos pontos de coleta no

período do estudo;

- Desenvolver e otimizar uma fase estacionária capaz de separar hormônios estrogênicos;
- Identificar se a presença dos hormônios de alta estrogenicidade: Estrona, Testosterona, Androstenediona, Progesterona, Hidroxprogesterona, Corticosterone, 17β -estradiol, estriol, estrogênio sintético, 17α -etinilestradiol com a FE produzida por equipamento de eletrocromatografia capilar com auxílio da Espectrometria de Massas acoplada à cromatografia à líquido;
- Desenvolver um Relatório Técnico como produto do Mestrado Profissional em Ciências Ambientais para compor o relatório final das atividades do pesquisa de pesquisa visando contribuir para a gestão dos recursos hídricos da Região Hidrográfica II conforme chamada pública edital nº 016/2019 da AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas do Rio Paraíba do Sul.

5. METODOLOGIA

5.1. Descrições dos Pontos de Amostragem

Os pontos de coleta abrangeram do sistema de transposição da cidade de Barra do Piraí até a cidade de Piraí/RJ. O trecho monitorado, onde ocorre a mudança de curso do Rio Piraí, apresenta aproximadamente 16 km de extensão (Figura 2.).

Figura 2. Trecho do rio Piraí monitoramento.



Fonte: Google Earth Pro. 2021.

Ressalta-se que as águas desta transposição seguem o fluxo d'água, porém para fins de monitoramento neste pesquisa será considerado o fluxo até a Elevatória de Vigário – Sistema Light na cidade de Piraí/RJ. O início e final do monitoramento possuem as seguintes coordenadas respectivamente: Latitude $22^{\circ}32'13.74''S$ e Longitude $43^{\circ}49'1.83''E$ e Latitude $22^{\circ}37'34.02''S$ e Longitude $43^{\circ}53'37.41''O$.

a realização das coletas, porção urbanizada da bacia e interferência antrópica relacionada à gestão inadequada dos efluentes domésticos.

Os 04 pontos, representam áreas urbanas, sendo os pontos 1 e 2 em bairros afastados do centro urbano de Barra do Pirai. O ponto 3, fica situado em área de rodovia de ligação entre Barra do Pirai e Pirai, sendo esta com menor urbanização. Já o ponto 04, centro de Pirai, localizada ao lado da Usina Elevatória de Vigário, ponto de reversão do curso do rio Pirai e o desvio de parte das águas do rio Paraíba do Sul. Este último ponto, está localizado imediatamente anterior à captação de água de abastecimento público (Figura 3.), que atende a uma população de cerca de 8,5 milhões de habitantes, além de outros usuários e indústrias a jusante da captação da Estação de Tratamento de Água a qual é operada pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro. Este ponto, confere um agravante o fato de se situar a jusante do território paulista, no qual se concentra cerca de 1,7 milhões de habitantes além de atividades industriais e agrícolas significativas (AGEVAP, 2011).

Figura 3. Pontos de coleta das amostras do Rio Pirai.

Ponto 1

Latitude: 22°31'26.1"S

Longitude: 43°49'18.0"W



● **Ponto 2**

● Latitude: 22°33'37.3"S

● Longitude: 43°49'18.0"W



Ponto 3

Latitude: 22°33'51.6"S

Longitude: 43°49'25.0"W



Ponto 4

Latitude: -22.6299

Longitude: -43.8956



Fonte: Elaborado pelos autores, 2022.

Esta transposição, já vinha sofrendo forte degradação ao longo do tempo. Os diagnósticos já realizados evidenciam problemas críticos nos mais diversos aspectos

ambientais pelo o crescimento urbano desordenado com ocupação irregular das encostas e margens do rio, além de várias indústrias, termelétricas e outras atividades ali situadas (SERRICCHIO *et al.*, 2017).

5.2. Coleta das Amostras

As amostras foram coletadas em dois momentos em cada estação do ano, iniciando no Inverno/2021, onde foram classificadas em: coleta 1 e 2 (Inverno); coleta 3 e 4 (Primavera); coleta 5 e 6 (Verão) e por fim, Outono/2022 (coleta 7 e 8) (Figura 4.).

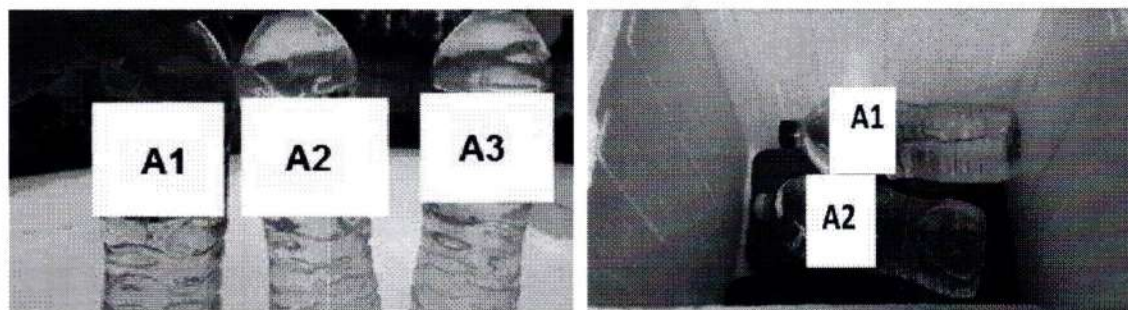
Figura 4. Coleta das amostras do Rio Pirai nos pontos selecionados do trajeto do Rio Pirai.



Fonte: Elaborado pelos autores. 2022.

Foi realizada a coleta das amostras com o auxílio de uma vara de pesca e acoplada nela, garrafas PET (Politereftalato de etileno) estéril, com conteúdo máximo de amostra líquida 1,5 mL. Foram coletadas 3 amostras da água bruta em cada um dos ponto de coleta (4 pontos), totalizando 12 amostras a cada coleta. Ao final da pesquisa, com as duas coletas realizadas em dois momentos distintos pelas quatro estações do ano, totalizaram-se 96 amostras. Em cada frasco da amostragem, foi preenchido com 1,5 L da água bruta acondicionada em uma caixa térmica contendo barras de gelo reutilizável para conservá-las na temperatura recomendada (entre 1°C e 4°C, temperatura de refrigeração). Os frascos foram classificados em: A1, A2 e A3 (ponto1); B1, B2 e B3 (ponto 2); C1, C2 e C3 (ponto 3); D1, D2, D3 (ponto 4) (Figura 5).

Figura 5. Amostras separadas para fase de análise laboratorial.



Fonte: Elaborado pelos autores. 2022.

Para verificação da Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) foi utilizado um termômetro flutuante com medição em temperatura em Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) e Celsius ($^{\circ}\text{C}$), respectivamente valor máxima: 120 graus Fahrenheit e 50°C .

Em seguida foi realizado o monitoramento da temperatura de conservação da amostra (Quadro 1) alocadas na caixa térmica em dois momentos distintos, classificados em: 1) inicial, esta em um momento distinto durante o período de tempo entre uma coleta de uma amostra de um ponto a outro ponto de coleta, e 2) final, sendo este no ato da entrega das mesmas no laboratório da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia Estadual de Águas e Esgoto (CEDAE), localizada no Centro do município de Pirai (RJ), no mesmo dia do procedimento da coleta das amostras. O monitoramento da temperatura foi realizado utilizando termômetro portátil infravermelho da marca "Mult Temp", tipo "ScanTemp ST-600" em graus celsius, onde do total das amostras coletadas (12), foi verificada a temperatura de uma amostra, sendo assim essa considerada temperatura padrão para as demais amostras.

Das 3 amostras, 2 foram separadas para análise físico química (prova e contra prova) e 1 para análise de hormônios. Ressalta-se que, devido às alterações climáticas, não se pode considerar que as amostras sejam iguais; dessa forma, o planejamento da coleta foi criterioso em relação a alterações climáticas, como por exemplo, evitar realizar procedimento da coleta das amostras em períodos de chuva.

Quadro 1. Monitoramento da temperatura no transporte das amostras. 2023.

Coletas	Temperatura (C°)	
	Inicial	Final
Coleta 1 (Inverno)	2,3	1,8
Coleta 2 (Inverno)	2,5	2,4
Coleta 3 (Primavera)	3,3	2,7
Coleta 4 (Primavera)	3,6	2,9
Coleta 5 (Verão)	2,6	1,7
Coleta 6 (Verão)	4,2	3,7
Coleta 7 (Outono)	2,7	2,6
Coleta 8 (Outono)	2,5	3,8

Fonte: Elaborado pelos autores. 2022.

Ressalta-se que as recomendações quanto ao tipo de frasco para coleta, quantidade de amostra mínima necessária, forma de coleta da água bruta, preservação e o prazo entre a coleta e o início das análises para os parâmetros realizados foram baseados na norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD *et al.*, 2017); NBR 9896 – Glossário de poluição das águas (ABNT, 1993); NBR 9897 – Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (ABNT, 1987a); NBR 9898 – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (ABNT, 1987b) e Guia Nacional de coleta e preservação de amostras: Água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos (ANA, 2011).

5.3. Análises Físico-químicas

A pesquisa desta primeira etapa do estudo se fundamentou nos parâmetros: cor, turbidez, pH, fenol, fosfato, cromo hexavalente e temperatura.

O Manual Prático de Análise da Água da Fundação Nacional de Saúde, entidade vinculada ao Ministério da Saúde do governo do Brasil encarregada de promover saneamento básico à população destaca o monitoramento dos parâmetros físico-químicos para a água utilizada para consumo humano e produção de insumos (BRASIL, 2013). Assim, o controle de qualidade da água em seus aspectos físico químicos, é fundamental como ferramenta da garantia da qualidade do produto final em que a água esteja envolvida, evitando danos à saúde ao consumidor e prejuízos aos estabelecimentos varejistas de alimentos.

Para verificar a qualidade das amostras de água, oriundas destes locais de coleta, os procedimentos experimentais foram realizados na Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia Estadual de Águas e Esgoto de Pirai (RJ) seguindo parâmetros baseados na norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD *et al.*,

2017).

Foram analisados: a) Determinação da cor: Utilizou-se um equipamento denominado colorímetro, da Digimed, modelo DM-COR, onde a amostra de água foi inserida dentro de um frasco de vidro que vem acompanhado do colorímetro. Após, o mesmo foi inserido no equipamento para a leitura; b) Determinação da turbidez: Utilizou-se um turbidímetro da Digimed, modelo DM-TU. A amostra foi inserida dentro de um frasco de vidro que acompanha o turbidímetro, para a medição da turbidez; c) Determinação do valor de pH: Utilizou-se um potenciômetro (pHmetro), da Denver Instrument, modelo UP-25, inserindo o eletrodo acoplado ao equipamento para a leitura; d) Determinação Fenol, com Spectro Kit Fenol para leitura em Espectrofotômetro Digital Visível - V1200; e) Determinação Fosfato, com Spectro Kit Fosfato Total para leitura em Espectrofotômetro Digital Visível - V1200; f) Determinação cromo hexavalente, com Spectro Kit Cromo para leitura em Espectrofotômetro Digital Visível - V1200 e g) Determinação da temperatura: Utilizou-se, in loco, um termômetro flutuante e medida no momento da coleta da amostra. Cabe salientar que todas as análises foram realizadas em prova e contra prova.

Para a análise dos parâmetros físico químicos, verificando se houve diferença nos valores médios entre os parâmetros analisados para cada coleta relacionando com as estações do ano em que ocorreram, realizou-se tratamento estatístico com estatística descritiva com nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), verificando se os resultados possuem um comportamento semelhante no período de tempo avaliado. Foram realizados para cada Coleta (1-8) dos parâmetros físico químicos (pH, Cor, Turbidez, Fosfato, Cr(VI), Temperatura) as análises: estatísticas básicas, diagrama Boxplot, Teste de Normalidade, Teste de Homocedasticidade, Teste de igualdade das variâncias (Teste Levene) e Teste de igualdade das variâncias

Pelo diagrama Boxplot dos parâmetros físico químicos, pode se observar se houve diferença significativa nesse parâmetro entre os pontos de coletas analisados.

Para o Teste de Normalidade, foi considerado o p-value sendo superior ao nível de significância estabelecido para que se aceite a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Caso os dados possuírem distribuição normal, foi realizado teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode utilizar um teste paramétrico na comparação das médias.

Para o Teste de Homocedasticidade (Igualdade de variâncias), verificou-se se os dados são homocedásticos (variâncias são iguais) ou se os dados não são homocedásticos



Em relação ao Teste de Levene, verificou-se se o p-value foi superior ao nível de significância estabelecido, para se aceitar a hipótese nula de que os dados são homocedásticos, possuindo assim igualdade de variâncias.

Assim como nos testes descritos acima, no Teste de igualdade das variâncias, verificou-se se o p-value foi maior que o nível de significância estabelecido, aceitando ou não a hipótese nula de que as médias são iguais.

Métodos estatísticos multivariados são excelentes ferramentas exploratórias para a interpretação desse complexo conjunto de informações, possibilitando a avaliação de longas séries de dados, sendo úteis para o acompanhamento e a predição da evolução da qualidade da água oportunizando a identificação de trechos mais críticos. Vale ressaltar que essas análises podem contribuir para subsidiar medidas preventivas, corretivas e emergenciais a serem tomadas para a manutenção do equilíbrio do ecossistema (VIANA, 2011; IGAM, 2010; CHRISTOFARO e LEÃO, 2009; GROppo, 2005).

No presente trabalho foi utilizado a ferramenta estatística "*Minitab Statistical Software*" (MINITAB, LCC, 2021) para as análises de tendências temporais e espaciais dos parâmetros físico-químicos da qualidade da água monitorados.

5.4. Análises Cromatográficas

Os micropoluentes, por Eletrocromatografia capilar e espectrometria de massas acoplada à cromatografia a líquido, foram estudados, determinando os hormônios em escala nanométrica. Os equipamentos utilizados foram disponibilizados para utilização nos departamentos de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, onde foi feita gentilmente cedida pelo professor Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira integrante do projeto. Foi realizado orçamento para aquisição dos reagentes e soluções utilizadas para os experimentos realizados por HPLC associados ao espectrômetro de massas de alta resolução (Quadro 2.)



Quadro 2. Levantamento orçamentário dos itens de consumo a serem utilizados para a presente pesquisa. Vassouras - RJ. 2021.

Itens de material de consumo	Justificativa	Quantidade	Valor Unitário	Valor Total
Capilar de sílica fundida com dimensões de 100 mm d.i. e 375 mm d.e., pacote c/ 10 metros	Produção de Fases Estacionárias	1	3.343,13	3.343,13
3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate	Produção de Fases Estacionárias	1	1.100,00	1.100,00
(3-mercaptopropyl) trimethoxysilane, 95%	Produção de Fases Estacionárias	1	1.300,00	1.300,00
Phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphi	Produção de Fases Estacionárias	1	2.750,00	2.750,00
Adaptador	Uso em Fases Estacionárias	1	215,00	215,00
TOTAL		5	R\$ 8.708,13	R\$ 8.708,13

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Os experimentos foram realizados em sistema de espectrometria de massas modelo 6530 QTOF com fonte de ionização Dual AJS ESI associado ao HPLC 1260 Infinity II (Agilent Technologies, Palo Alto, EUA) controlado pelo software MassHunter Data Acquisition B.00.08.

O sistema de massas foi calibrado em ambos modos de operação antes das análises considerando 2 GHz de resolução e faixa de massa padrão a 3200 m/z. A temperatura da sala manteve-se controlada a 23 °C com umidade entre 55 – 60 %.

100 µL de cada amostra foi injetada no sistema de HPLC utilizando como fase móvel A (água/ácido fórmico 99.9:0.10 v/v) e B (acetonitrila/ácido fórmico 99.9:0.10 v/v) em um fluxo constante de 0.4 mL/min. A coluna Poroshell 120 EC C 18 column 4 6 x 100 mm x 27 micron (Agilent Technologies, Palo Alto, EUA) foi mantida a 40 °C.

O gradiente de eluição foi ajustado inicialmente com 80 % do solvente A e seguiu conforme descrito, em 6 min, 50 % do solvente A; entre 8 e 13 min manteve-se constante 5



% do solvente A. O período de reequilíbrio do sistema até estado de eluição inicial (80 % A) seguiu até 18 min.

Os dados foram coletados em modo ESI (+) e ESI (-) com intervalo de massa de 60 – 600 m/z registrados a uma taxa de 3 espectros/s. Gás de secagem (N₂) foi mantido a 300 °C a 10 L/min e pressão de nebulização a 35 psig.

A voltagem do capilar foi ajustada em 4000 V e a voltagem de fragmentação em 120 V. As massas de referências habilitadas foram, respectivamente, 121.0508 para modo positivo e 119.0363 para modo negativo.

Para a eletrocromatografia capilar- EC foi utilizado um equipamento de modelo Agilent CE, equipado com fonte de alta tensão (30 kV), DAD, com controle de temperatura no interior do cartucho por passagem de ar forçado e programa para controle, aquisição e tratamento de dados ChemStation 6.0.

Recentemente foi instalado neste equipamento, um sistema de pressurização externa que permite a aplicação de altas pressões (de 2 a 12 bar) em capilares durante as corridas ou pré-tratamentos. Este sistema emprega gás nitrogênio ultrapuro, cuja pressão de saída é controlada por válvula específica (R-86N), indicada e fornecida pela empresa White Martins, contendo um registro da pressão do cilindro e outro da pressão fornecida.

5.5. Produção de Fases Estacionária (FE)

Preparo da solução monomérica (SOL): A primeira etapa para a produção das colunas ou Fases Estacionárias é o preparo da solução monomérica através do processo sol-gel (SCHUBERT, 2005).

O reagente empregado como monômero precursor é o PTMS que é misturado com HCl (0,1 mol L⁻¹) na razão de 1/4. A mistura se mantém agitada por 10 minutos em um agitador magnético, com a ocorrência de hidrólise e a condensação do PTMS formando dímeros e trímeros e a liberação de metanol no meio reacional (KATO, 2005).

Em seguida, foi adicionada ao oligômero condensado a mistura do reagente porogênico (Tolueno) 8 mL, que solubiliza os reagentes e tem o papel de servir como modelador dos mesos e macroporos, e o fotoiniciador, óxido de fenil-bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (FMBF) 0,55 g previamente misturados durante cinco minutos em um agitador magnético.

Pré-tratamento do capilar: A finalidade do pré-tratamento da superfície interna do capilar de sílica é aumentar a concentração de grupos silanóis em sua parede interna, o que representa o principal sítio de ligações e permite que a fase estacionária criada esteja

mais fortemente ligada ao suporte. O tratamento empregado seguiu a metodologia apresentada no trabalho de Vaz, (2008), que consistiu na passagem de fluxo de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ para ativação da sílica (-Si-O-Si-).

Em seguida, por HCl 0,12 mol.L⁻¹ para remoção de excesso de NaOH, onde íons Na⁺ são substituídos por íons H⁺, formando-se grupos (Si-O-H) chamados de grupos silanóis, por um período de 30 minutos cada um. Por fim, foram executados a limpeza, flush com metanol- (MeOH) e flush com passagem de ar por mais 30 minutos para assepsia e retirada de água do material, seguidos por secagem do material com ar pressurizado através do dispositivo manual a alta pressurização (DMPA), por um tempo igual a 30 minutos (RIBEIRO, 2015).

Os outros procedimentos realizados foram:

1) Preenchimento da coluna capilar: Com o auxílio do dispositivo DMAP a vácuo foi inserido a solução monomérica denominada de sol. A injeção do sol pode ser feita por sucção do líquido contido em seu recipiente diretamente para o tubo capilar. O procedimento fez com que ocorra a formação dos poros e a posteriori, o polímero que forma a FE, depois de inserido no capilar e exposto a luz ultravioleta em uma câmara de fotopolimerização por 20 minutos. O polímero formado apresentou características apolares, devido à característica da fase reversa na eletrocromatografia capilar eficiente na separação dos hormônios;

2) Pós-tratamento do capilar de sílica: Por fim, o pós-tratamento foi realizado para remover os resíduos da polimerização, assim como, lavar os poros da FE e consiste em fazer percolar por 5 minutos metanol com o auxílio também do DMAP. Depois desta etapa a coluna se encontra propícia a ser condicionada e testada no equipamento de EC.

Vale ressaltar que a preparação da FE ocorreu após treinamento laborioso no laboratório de Química Analítica e Quimiometria (GQAQ) da Universidade Federal de Juiz de Fora- MG sob orientação do Professor Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira (Figura 6.).

Figura 6. Treinamento para elaboração das Fases Estacionárias: Laboratório de Química Analítica e Quimiometria da Universidade Federal de Juiz de Fora - MG.



Fonte: Elaborado pelos autores. 2022.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Análises Físico-químicas

Nos quadros 3 e 4, abaixo, é possível visualizar os parâmetros analisados em cada ponto do Rio com os Valores máximos permissíveis das características físicas e organolépticas e químicas da água potável.

Quadro 3. Dados brutos dos Parâmetros físico-químicos analisados. 2022.

Coleta 1 (Inverno)	pH	*Cor	**Turbidez	***Fenol	***Fosfato	***Cr(VI)	****Temperatura
Ponto 1	6,75	29,0	1,82	*****	*****	*****	20
Ponto 2	6,45	22,9	3,11	*****	*****	*****	24
Ponto 3	6,84	23,4	2,03	*****	*****	*****	25
Ponto 4	6,84	23,4	2,03	*****	*****	*****	22
Coleta 2 (Inverno)	pH	Cor	Turbidez	Fenol	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	7,09	28,5	5,83	0,31	0,1	0,07	22
Ponto 2	6,86	49,5	3,96	0,29	0,2	0,05	24
Ponto 3	6,80	78,1	7,99	0,38	1,1	0,09	25
Ponto 4	6,99	24,5	7,98	0,28	0,2	0,07	22
Coleta 3 (Primavera)	pH	Cor	Turbidez	Fenol	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	7,11	72,7	18,0	0,31	1,6	0,11	22
Ponto 2	6,65	77,9	6,60	0,34	1,3	0,08	24
Ponto 3	7,22	59,3	7,70	0,30	0,5	0,07	25
Ponto 4	7,03	68,5	7,98	0,39	1,2	0,12	22
Coleta 4 (Primavera)	pH	Cor	Turbidez	Fenol	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	7,10	72,7	15,0	0,32	1,3	0,10	23
Ponto 2	6,63	78,0	5,60	0,37	1,0	0,05	25
Ponto 3	7,23	59,0	7,90	0,33	0,9	0,09	24
Ponto 4	7,00	67,0	7,65	0,30	1,0	0,10	22
Coleta 5 (Verão)	pH	Cor	Turbidez	Fenol	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	7,13	72,7	17,0	0,30	1,5	0,09	22
Ponto 2	6,65	58,0	5,60	0,35	1,2	0,07	25
Ponto 3	7,25	69,0	7,90	0,38	0,7	0,08	25
Ponto 4	7,00	57,0	7,65	0,29	1,0	0,10	23
Coleta 6 (Verão)	pH	Cor	Turbidez	Fenol	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	7,10	72,7	18,0	0,31	1,0	0,10	24
Ponto 2	6,63	75,0	6,20	0,37	1,0	0,08	25
Ponto 3	7,23	59,0	7,90	0,34	0,5	0,09	24
Ponto 4	6,89	67,0	7,65	0,30	0,8	0,07	23
Coleta 7 (Outono)	pH	Cor	Turbidez	Fenol	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	6,88	72,7	15,0	0,32	1,3	0,10	23
Ponto 2	6,45	78,0	5,60	0,35	1,0	0,05	25
Ponto 3	6,90	59,0	7,99	0,30	0,7	0,07	24
Ponto 4	7,00	67,0	7,63	0,29	1,0	0,10	23
Coleta 8 (Outono)	pH	Cor	Turbidez	Fenol	Fosfato	Cr(VI)	Temperatura
Ponto 1	7,00	52,7	15,0	0,32	1,3	0,11	22
Ponto 2	6,89	50,0	6,70	0,37	1,2	0,06	25
Ponto 3	7,00	79,0	7,90	0,33	0,8	0,09	24
Ponto 4	6,99	58,0	7,95	0,30	0,9	0,09	23

* uH: unidades Hazen ** NTU: Unidade de Turbidez Nefelométrica ***mg/L: Miligrama por litro ****°C: Celsius *****não realizado

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Quadro 4. Valores médios e desvio padrão dos Parâmetros físico-químicos analisados

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Variáveis	pH Média ± dp	Cor Média ± dp	Turbidez Média ± dp	Fenol Média ± dp	Fosfato Média ± dp	Cr(VI) Média ± dp	Temperatura Média ± dp
Coleta 1 (Inverno)	6,72 (± 10,97)	24,67 (± 2,89)	2,24 (± 0,58)	0 (± 0)	0 (± 0)	0 (± 0)	22,75 (± 2,21)
Coleta 2 (Inverno)	6,93 (± 0,13)	45,15 (± 24,5)	6,44 (± 1,94)	0,315 (± 0,04)	0,4 (± 0,04)	0,07 (± 0,05)	23,25 (± 1,5)
Coleta 3 (Primavera)	7,0 (± 0,24)	69,6 (± 7,86)	10,07 (± 5,32)	0,335 (± 0,04)	1,15 (± 0,03)	0,09 (± 0,04)	23,25 (± 1,5)
Coleta 4 (Primavera)	6,99 (± 0,25)	69,17 (± 8,13)	9,03 (± 4,10)	0,33 (± 0,02)	1,05 (± 0,02)	0,08 (± 0,01)	23,5 (± 1,29)
Coleta 5 (Verão)	7,00 (± 0,25)	64,17 (± 7,86)	9,53 (± 5,08)	0,33 (± 0,04)	1,1 (± 0,03)	0,08 (± 0,04)	23,75 (± 1,5)
Coleta 6 (Verão)	6,96 (± 0,26)	68,4 (± 7,12)	9,93 (± 5,42)	0,33 (± 0,03)	0,82 (± 0,02)	0,08 (± 0,02)	24 (± 0,81)
Coleta 7 (Outono)	6,80 (± 0,24)	69,17 (± 8,13)	9,05 (± 4,10)	0,31 (± 0,02)	1 (± 0,02)	0,08 (± 0,01)	23,75 (± 0,95)
Coleta 8 (Outono)	6,97 (± 0,05)	59,92 (± 13,14)	9,38 (± 3,78)	0,33 (± 0,02)	1,05 (± 0,02)	0,08 (± 0,01)	23,5 (± 1,29)

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Quadro 5. Valores máximos permissíveis das características físicas e organolépticas e químicas da água potável.

Parâmetros	Valor Médio Padrão
pH	6,0 a 9,5.
Cor	15 uH
Turbidez	1 uH
Fosfato	0,030 ppm
Cr(VI)	0,05 mg/dl
Temperatura	24 a 25 °C

Fonte. Brasil (2004)

Em comparação dos dados brutos dos resultados obtidos do presente estudo (quadro 3.) com o quadro 5., observa-se que o parâmetro "Cor" apresentou valores superiores do valor médio padrão, assim como a turbidez e o fosfato. Todavia, ressalta-se que a análise da água foi realizada de sua forma bruta, ou seja, não ocorreu procedimento de tratamento. Como as coletas foram realizadas e avaliadas em diferentes momentos, a sazonalidade pluviométrica, bem como as diferentes estações do ano podem ter ocasionado as variações nos resultados.



No presente estudo, através do quadro 4., observa-se que os parâmetros físico químicos variam conforme os pontos de amostragem e a temporalidade das estações do ano. Essas alterações podem ocorrer devido a características dos pontos amostrais, onde os pontos 1 ao 3 se caracteriza por ser áreas menos urbanizadas se comparado ao ponto 4, que se localiza no centro urbano de Piraí.

No Anexo I do presente estudo, são apresentados os resultados estatísticos do quadro 3., a fim de verificar se houve diferença dos parâmetros físico químicos entre as estações do ano ao nível de significância 5% ($=0,05$).

Em todos os parâmetros, os dados possuíram distribuição normal, com isso aceitou-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos, com distribuição de frequência normal sem diferença significativa entre as médias entre os pontos de coleta nas estações do ano a um nível de significância de 5%. Os resultados se mostraram estatisticamente semelhantes entre si e pouco se diferem significativamente.

Esses resultados podem ser justificados devido ao fato das estações climáticas serem bem definidas nessa região, onde as estações do ano apresentam características intermediárias durante os momentos do dia para não alterarem significativamente os parâmetros físico-químicos da água onde foi coletada as amostras. Apesar de os parâmetros apresentarem diferença significativa entre as estações, não é observado um padrão entre essas diferenças.

Assim como no presente estudo, Berlanda *et al* (2021) também verificaram em sua pesquisa com o monitoramento da bacia hidrográfica do rio Desquite possíveis alterações nos parâmetros físico-químicos de acordo com as estações do ano. Os parâmetros avaliados por esses autores que se assemelham com a presente pesquisa foram da temperatura e pH. A fim de verificar se houve diferença entre as estações, realizou-se o teste t comparativo de médias, também ao nível de significância 5% e comparadas as médias de cada parâmetro, por estação. Em sua pesquisa, as médias de temperatura não apresentaram diferença significativa nas estações da primavera e do outono, porém diferem nas do inverno e do verão e também entre si. No que se refere ao pH, apenas a média do outono apresentou diferença significativa em relação às demais.

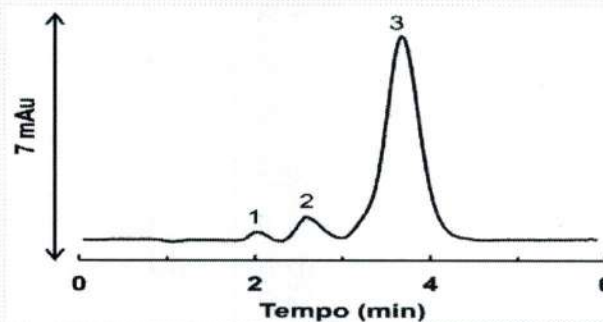
Outro estudo realizado com o objetivo de monitorar e avaliar a qualidade da água em uma bacia hidrográfica e relacionar as alterações da qualidade de água com as estações do ano foi realizado por Fritzsos e Mantovani (2017). Em 7 pontos de coleta, com 33 coletas ao longo de mais de dois anos, os autores observaram com os dados obtidos as diferenças entre os pontos de coleta e estações do ano utilizando o teste de

Kruskal Wallis. Alguns parâmetros se alteraram no verão e no inverno (cor, turbidez) e, na primavera (pH). Os autores concluíram que a alteração desses parâmetros devido às estações do ano podem ter ocorrido devido a precipitações que ocorreram antes da data de coleta, porém, ressalta-se que outros fatores podem ter também influenciado como a influência de edificações próximas aos rios.

6.2. Análises Cromatográficas

Através da FE construída foi possível obter uma prévia separação, conforme figura 7, dos padrões de hormônios sexuais femininos em padrões analíticos.

Figura 7. Eletrocromatogramas obtidos na injeção de mistura de (1)- estriol $1,20 \text{ mmol L}^{-1}$, (2)- estradiol $1,52 \text{ mmol L}^{-1}$ e (3)- progesterona $1,14 \text{ mmol L}^{-1}$ em metanol. Picos: 1, 2 e 3 - analitos. FM: NH_4Ac $16,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (60% v/v) e acetonitrila (40% v/v); volts: -20 kV; temperatura: 20°C ; injeção: -25 mbar por 5 s; detecção: 247 nm. Capilar TSU.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Foi possível observar que os hormônios estudados são compostos complexos. Apesar dos esteroides possuírem um núcleo cíclico semelhante ao do fenantreno com três anéis de seis carbonos, além de um anel ciclopentano, eles possuem grupos em sua estrutura que lhes permitem ter uma interação maior com a FM. Assim, a mesma proporção de acetonitrila utilizada na análise de HPAs (40% v/v) não permite o mesmo nível de retenção.

A ordem de eluição, comprovada pela análise de solução padrão individual de cada esteroide aponta para a natureza hidrofóbica da Fase Estacionária Monolítica e para a atuação do sistema como fase reversa, em que o analito mais apolar, a progesterona, elui (separação uma mistura de partículas) por último. No caso dos outros dois analitos, a presença de um grupo OH (hidroxila) a mais faz com que o estriol seja o mais hidrofílico e elua primeiro por interagir mais com a fase móvel aquosa. Cabe ressaltar que o pKa do estriol e do estradiol são 10,4 e 10,7; respectivamente, e no pH da fase móvel (pH 7,0)

essas substâncias encontram-se não ionizadas, bem como a progesterona, naturalmente neutra. Assim, a separação ocorre estritamente pela interação da Fase Estacionária Monolítica com os analitos, não sendo necessária a ionização desses.

Mesmo com a prévia separação alcançada, necessita-se de mais tempo de pesquisa para a otimização do método utilizado para conseguir a reprodutibilidade e repetibilidade do uso e análise com a FE produzida. Vale destacar que essa elaboração da fase estacionária permite um avanço significativo nessa linha de estudo para grupos de pesquisas que trabalham com eletrocromatografia capilar no Brasil e no mundo. Além disso, proporciona a análise de poluentes emergentes cada vez mais necessários para o monitoramento de nossos corpos hídricos.

Diante do potencial da FE nessa separação, demonstrada com padrões analíticos, a posteriori foi realizada análise em amostra real da água coletada nos pontos determinados de estudo da bacia do rio Pirai.

Na corrida eletrocromatográfica com amostras reais, não foi possível afirmar que houve a separação dos hormônios sexuais. Os picos ficaram com baixa nitidez e resolução, não apresentando indício de detecção.

Será necessário elaborar um planejamento de variações dos reagentes utilizados, da temperatura de funcionamento, das soluções tampões e da metodologia de concentração da amostra, assim como da metodologia instrumental de início empregada no equipamento de EC.

Portanto faz-se necessário mais tempo para execução dessas tarefas. Vale mencionar os contra tempos ocorridos no desenvolvimento do projeto, tais como danificação de equipamentos necessários para análises, falta de reagentes para compra, período pandêmico e o laborioso estudo de produção e entendimento de funcionamento das FE.

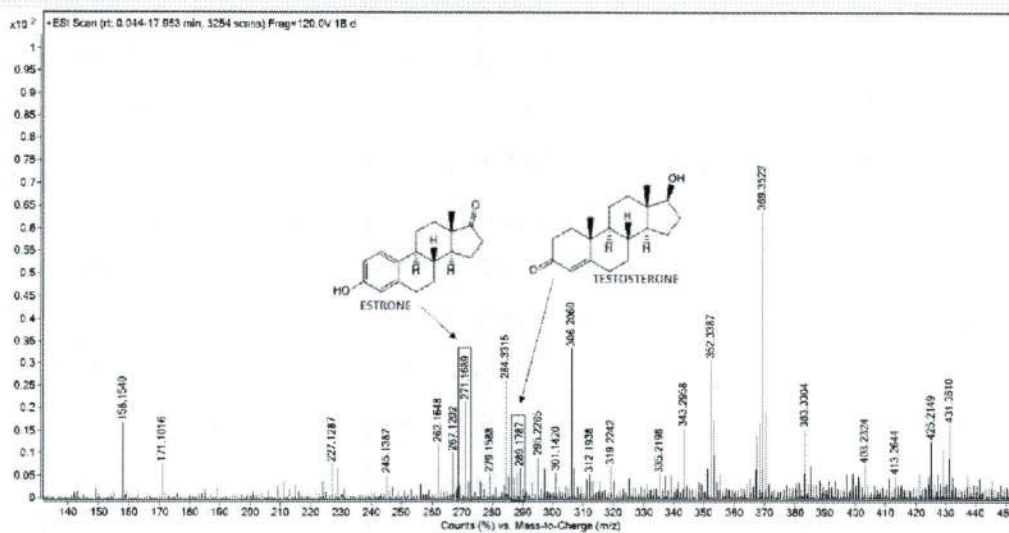
Na análise com a espectrometria de massas acoplada à HPLC, pode-se confirmar através da determinação com precisão e exatidão da existência dos hormônios sexuais não detectados pela FE elaborada nas amostras reais dos pontos de coleta.

Os resultados gerados foram analisados utilizando o software "*Mass Hunter Qualitative Analysis*" B.10.0 (*Agilent Technologies*, Palo Alto, EUA). Os espectros de massa total de cada cromatograma foram extraídos e recalibrados de acordo com a massa de referência de cada modo. A identificação de cada sinal de interesse foi feita com base em valores de m/z de referência disponíveis em banco de dados gratuitos: *ChemSpider*,

Foram registrados nos espectros totais o cromatograma total (*Total Ion Chromatogram* - TIC) de algumas espécies químicas, classificadas como hormônios esteroides, identificadas a partir da comparação de dados experimentais e teóricos encontrados em bancos de dados especializados (Figuras 8 e 9, Tabela 1).

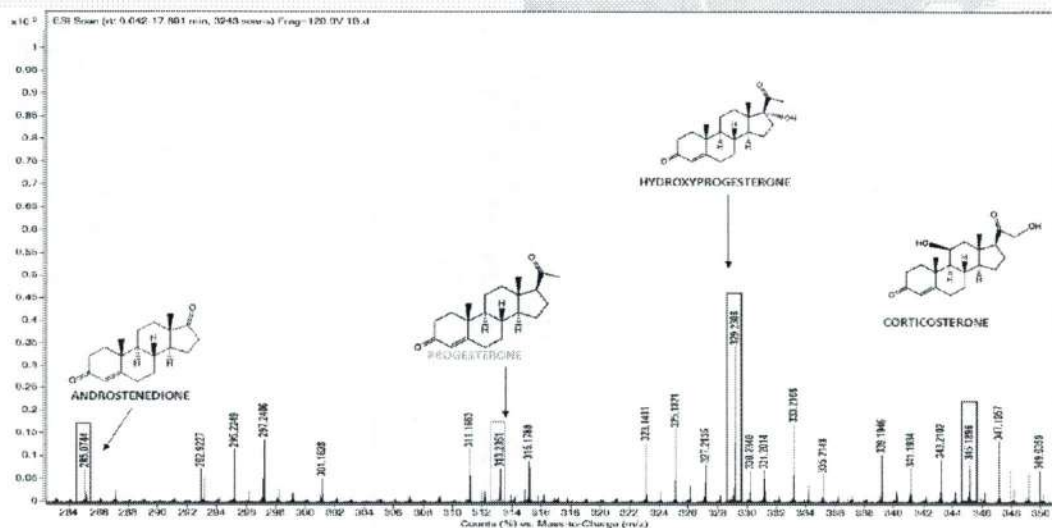
As figuras 8 e 9 são referentes à análise do espectro da amostra do ponto 1, cujo perfil manteve-se similar às demais amostras de outros pontos. Na tabela 1 pode-se observar os valores experimentais encontrados para a relação de carga-massa referente aos hormônios sexuais detectados.

Figura 8. Espectro de massas total da amostra 1 registrado no modo ESI (+).



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 9. Espectro de massas total da amostra 1 registrado no modo ESI (-).



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Tabela 1. Valores de m/z encontrados experimentalmente.

Hormônio	MM ¹⁻³	[M+H] ⁺	[M-H] ⁻
Estrona	270.1619	271.1689	-
Testosterona	288.2089	289.1787	-
Androstenediona	286.1932	-	285.0744
Progesterona	314.2246	-	313.2531
Hidroprogesterona	330.2194	-	329.2308
Corticosterone	346.2144	-	345.1896

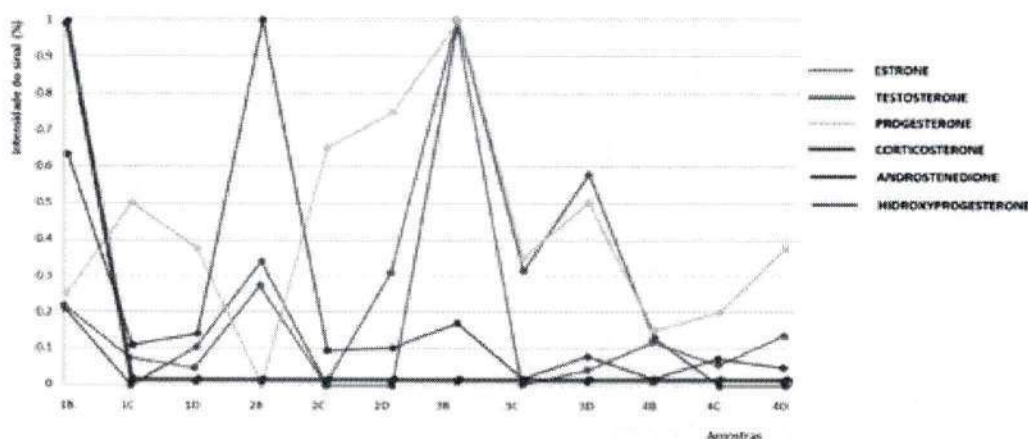
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Após identificação, foi feita uma tentativa de avaliar a área do pico referente a cada composto e relacionar comparativamente o valor dessas áreas entre as amostras, com a intenção de monitorar a variação da incidência de cada uma dessas espécies entre as diferentes coletas. No entanto, uma vez que a intensidade dos sinais ainda se encontra muito baixa (próxima a regiões de ruído), não foi possível seguir com essa abordagem.

Alternativamente, foi feita uma análise comparativa das intensidades dos espectros de massas, que nos dá uma noção de quão abundante a espécie está naquela amostra. Destaca-se que essa avaliação comparativa foi feita entre a relação de intensidade de uma mesma espécie entre várias amostras diferentes, uma vez que a intensidade do sinal está relacionada a características intrínsecas das moléculas.

A partir dessa avaliação foi construído um gráfico que mostra a variação na intensidade dos sinais de cada uma das espécies descritas na Tabela 1 em cada uma das amostras coletadas.

Figura 10. Avaliação comparativa da variação de intensidade de sinal de cada composto (identificados por cores) nas diversas amostras.





Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como podemos observar na figura 10, houve uma variação das espécies de hormônios encontrados em cada ponto analisado. Os pontos 1B, 2B, 3B e 4B representam o período do outono; os pontos 1C, 2C, 3C e 4C representam o inverno, e os pontos 1D, 2, 3D e 4D representam a primavera. Para esta análise, faltou a obtenção do teste das amostras coletadas no verão, ressaltando a inoperância do equipamento na Universidade Federal de Juiz de Fora (MG) e a falta de reagentes e soluções para essas análises de confirmação na espectrometria de massa acoplada à Cromatografia à Líquido.

Pelo exposto na figura 10, ocorreram maiores picos de todos os hormônios nas diferentes estações do ano. Todavia, não podemos com garantia abordar os motivos do aparecimento de picos com maiores intensidades nos pontos e nas épocas determinadas. Serão necessárias novas análises para comparação com esses resultados para então afirmarmos o ocorrido.

7. CONCLUSÃO

Ressalta-se a importância do desenvolvimento desta pesquisa levando em consideração a necessidade de se verificar a exposição e toxicidade dos poluentes emergentes, onde foi possível observar a presença dos hormônios sexuais femininos nos pontos analisados, demonstrando uma atividade dos mesmos nas regiões onde foram realizadas as coletas, nas quais os mesmos podem acabar retornando para residências sem nenhum sistema de tratamento. Há necessidade de se estudar o comportamento desses compostos emergentes no meio ambiente assim como aprimorar as técnicas analíticas para suas análise, objetivando-se facilitar o monitoramento destas substâncias.

Os resultados do presente estudo para esses parâmetros se mostraram estatisticamente semelhantes entre si e pouco se diferem significativamente pela temporalidade nas estações do ano.

Espera-se que os resultados da recente pesquisa, possam contribuir para a compreensão da evolução e do comportamento dos poluentes emergentes (hormônios) e assim possam subsidiar órgãos gestores para ações de manejo visando à melhoria da qualidade da água tanto da bacia hidrográfica do rio Pirai quanto de outras.

Baseado nessa abordagem, sugere-se a continuidade do monitoramento do trecho da pesquisa realizada para complementação das informações pertinentes ao trecho monitorado.

8. PRODUTO

Esta pesquisa intitulada: "Monitoramento da Qualidade da Água e Poluentes Emergentes na Bacia do Rio Pirai" visa contribuir com pesquisas na área propostas sobre: "Levantamentos, estudos, pesquisas e outras ações para o abastecimento de água" e "Levantamentos, estudos, pesquisas e outras ações para o esgotamento sanitário".

O desenvolvimento desta pesquisa é importante levando em consideração a necessidade de se estabelecer concentrações de exposição e toxicidade dos poluentes emergentes. Com isso a criação de uma fase estacionária otimizada para analisar os hormônios estrogênicos, que apresentou potencial para esse fim nesta presente pesquisa, é um produto de suma importância para inseri-lo em técnicas analíticas futuras que visam o monitoramento de hormônios nos corpos hídricos.

Além disso, há necessidade de se estudar o comportamento destas substâncias no meio ambiente e aprimorar as técnicas analíticas, objetivando-se facilitar monitoramento destas substâncias que apresentam concentrações muito baixas.

Além do exposto acima, o desenvolvimento da pesquisa resultou na geração de um relatório técnico que compôs o relatório final das atividades da pesquisa visando contribuir para a gestão dos recursos hídricos da Região Hidrográfica II conforme chamada pública edital nº 016/2019 da AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas do Rio Paraíba do Sul, sendo apresentado ao Comitê da Associação ao final das atividades da pesquisa (Anexos II, III e IV). A pesquisa foi inscrita (Anexo V) no 19º Congresso Brasileiro Nacional de Meio Ambiente, que ocorreu entre os dias 20 a 22 de setembro de 2022 com a temática "Planeta Terra, Água e Ar - Consciência, conservação e educação", onde foi apresentado os resultados preliminares obtidos até a data do evento.



9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGEVAP - ASSOCIAÇÃO PRÓ-GESTÃO DAS ÁGUAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL. Relatório Técnico – Bacia do rio Paraíba do Sul – Subsídio às ações de melhoria da gestão, 256p. 2011.

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL). Mudanças Climáticas e Recursos Hídricos: avaliações e diretrizes para adaptação / Agência Nacional de Águas. – Brasília: ANA, GGES, 2016. 93 p. Disponível em: <<https://cdn.agenciapeixe vivo.org.br/media/2019/06/MudancasClimaticaseRecursosHidricos.pdf>>. Acesso em: 14 de outubro de 2021.

AQUINO, S.F. DE; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 18, n. 3, p. 187 - 204, 2013.

ARAÚJO, D. L.; ANDRADE, R. F. Qualidade Físico-Química e Microbiológica da água utilizada em bebedouros de instituições de ensino no Brasil: Revisão Sistemática da Literatura. **Brazilian Journal of Health Review**, vol. 3, n. 4, p. 7301 - 7324, 2020.

ARAÚJO, *et al.* Avaliação do regime fluvial do rio pirai condicionado pela transposição de vazões. XVIII SBRH - Simpósio brasileiro de recursos hídricos. 2009. Disponível em: <https://anais.abrhidro.org.br/job.php?Job=10852&Name=avaliacao_do_regime_fluvial_do_rio_pirai_condicionado_pela_transposicao_de_vazoes>. Acesso em 15 de fevereiro de 2023.

ARIS, A.Z.; SHAMSUDDIN, A.S.; PRAVEENA, S.M. Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. **Environment International**, vol. 69, p. 104-119, 2014.

AUSTRALIAN GOVERNMENT. ADWG - AUSTRALIAN DRINKING WATER GUIDELINES 6. National Water Quality Management Strategy. Version 3.1, 2011. 2015.

BARRIONUEVO, Wilma R; LANÇAS, Fernando M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretroides em água. **Química Nova**, vol. 24, nº. 2, p.172-175, 2001.

BAUCHSPIESS KEITILINE. Monitoramento de variáveis ambientais e avaliação do índice de qualidade da água em viveiro de piscicultura. 73f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Ambiental e Sanitarista, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Matia, RS, 2020. Disponível em: <<https://repositorio.ufsm.br/handle/1/20217>>. Acesso em: 12 de outubro de 2021.

BERGAMASCO, A.M.D.; SÉKULA, C.; DANIEL, M.H.B; QUEIROZ, F.B.; CABRAL, A.R. Contaminantes químicos em águas destinadas ao consumo humano no Brasil, v. 19, n. 4, **Cadernos Saúde Coletiva**, 2011.

BIRKHEUER, C. de F.; *et al.* Qualidade físico-química e microbiológica da água de consumo humano e animal do Brasil: análise sistemática. **Caderno pedagógico**, vol. 14, n. 1, p. 134 - 145, 2017.



BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2021. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>. Acesso em: 07 de agosto de 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. FUNASA - FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. 2017. Disponível em: <http://portalsinan.saude.gov.br/images/documentos/Legislacoes/Portaria_Consolidacao_5_28_SETEMBRO_2017.pdf>. Acesso em: 07 de agosto de 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. FUNASA - FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS. Brasília: Funasa, 2014. Disponível em: <<http://www.funasa.gov.br/documents/20182/38937/Manual+de+controle+da+qualidade+da+%C3%A1gua+para+t%C3%A9cnicos+que+trabalham+em+ETAS+2014.pdf/85bbdcbc-8cd2-4157-940b-90b5c5bcfc87>>. Acesso em: 07 de agosto de 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. FUNASA - FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Manual prático de análise de água. Brasília: Funasa, 2013. 4ª Ed. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manual_pratico_de_analise_de_agua_2.pdf>. Acesso em: 07 de agosto de 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011b. Disponível em: <<https://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-430-2011.pdf>>. Acesso em: 07 de agosto de 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2011a. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 07 de agosto de 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. 2008. Disponível em: <<https://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-396-de-3-de-abril-de-2008/view>>. Acesso em: 07 de agosto de 2021.



BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano/ Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006. Disponível em: <https://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia_controle_qualidade_agua.pdf>. Acesso em: 04 de setembro de 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcdaltrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acesso em: 07 de agosto de 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Resolução nº 32, de 15 de outubro de 2003. Disponível em: <<https://www.ceivap.org.br/ligislacao/Resolucoes-CNRH/Resolucao-CNRH%2032.pdf>>. Acesso em: 04 de agosto de 2021.

CABRAL, E.M.G. Rio Pirai: Mudanças Ambientais e Transformações Socio-Culturais-Curso, Percorso e Transcurso de um Corpo D'Água. 79f. Dissertação (Mestrado) - Serviço Social PUC-Rio, Manaus - AM, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.inpa.gov.br/handle/1/12941>>. Acesso em: 06 de agosto de 2021.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Apêndice D - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. 2016. 46f. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Ap%C3%AAndice-D-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-29-04-2014.pdf>>. Acesso em: 13 de outubro de 2021.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho HPLC**. Edgard Blucher; São Paulo, 1998.

COLLISCHONN, W.; DORNELLES, F. **Hidrologia para Engenharia e Ciências Ambientais**, Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos (ABRH), 2ª Ed, 2015. 342p.

CORNELIS, R.; CREWS, H.; CARUSO, J.; HEUMANN, K. G. (ed.). **Speciation of chromium in environment and food**. *John Wiley & Sons*, p. 120-134, 2005.

CRUZ, G.J.R. Parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água dos bebedouros de escolas públicas estaduais de tempo integral de Teresina - PI. 47f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Teresina. 2018. Disponível em: <<http://bia.ifpi.edu.br:8080/jspui/handle/123456789/34>>. Acesso em: 13 de outubro de 2021.

DAS, J.; PATRA, B.S.; BALIARSINGH, N.; PARIDA, K.M. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, vol 32, n. 3-4, p.

ESTILIANO, E.O.; ARAÚJO, F.G. Da Concessão Reid ao Fim de São João Marcos (1899-1945). **Revista Floresta e Ambiente**, vol. 17, n. 2, p. 111 - 117, 2010.

FARIA, A.M.; BOTTOLI, C.B.G.; *et al.* Fases estacionárias monolíticas para separações cromatográficas. **Química Nova**, vol. 29, n. 2, p. 300-309, 2006.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVA, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, vol. 32, n. 1, p. 147 - 156, 2015.

GOEPPERT, N.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. Fate and transport of free and conjugated estrogens during soil passage. **Environmental Pollution**, vol. 206, p. 80-87, 2015.

GONÇALVES, F.M. Bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul: avaliação integrada da qualidade das águas dos estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo. 2018. 155f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais. 2016. Disponível em: <<http://www.bdttd.uerj.br/handle/1/13500>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2023.

GUEDES- ALONSO, R. *et al.* Liquid chromatography methodologies for the determination of steroid hormones in aquatic environmental systems. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, vol. 3-4, p. 14-27, 2014.

IOST, C. Produção de sedimentos e qualidade da água de uma microbacia hidrográfica rural. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade do Oeste do Paraná, 2008. Disponível em: <<http://tede.unioeste.br:8080/tede/handle/tede/285>>. Acesso em: 13 de outubro de 2021.

JARDIM, I.C.S.F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para preparação de Fases Sólidas. **Química Nova**, vol. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JARDIM, I.C.S.F.; COLLINS, C.H.; GUIMARÃES, L.F.L. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: Fundamentos de cromatografia. Campinas: UNICAMP, cap. 9, p. 273-397, 2006.

KATO, M.; SAKAI-KATO, K.; TOYO'OKA, T. Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications. **Journal of Separation Science**, vol. 28, p. 1893 - 1908, 2005.

KOGA, D.M. Monitoramento do uso e cobertura da terra no interior e entorno do parque nacional da serra do divisor/AC entre 1988 e 2018. 117f. Dissertação (Mestrado) - Gestão de Áreas Protegidas da Amazônia, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Rio de Janeiro, RJ, 2006. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=9551@1>>. Acesso em: 06 de agosto de 2021.

KÖRNER, O. *et al.* Water temperature and concomitant waterborne ethinylestradiol exposure affects the vitellogenin expression in juvenile brown trout (*Salmo trutta*). **Aquatic Toxicology**, vol. 90, p. 188-196, 2008.



LIMA, D.L.D.; SCHNEIDER, R.J.; ESTEVES, V.I. Sorption behavior of EE2 on soils subjected to different long-term organic amendments. **Science of the Total Environment**, vol. 423, p. 120-124, 2012.

LINTELMANN, J. *et al.* Endocrine Disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, vol. 75, n. 5, p. 631-681, 2003.

LUIZ, A.M.E.; PINTO, M.L.C.; SCHEFFER, E.W.O. Parâmetros de cor e turbidez como indicadores de impactos resultantes do uso do solo, na bacia hidrográfica do rio Taquaral, São Mateus do Sul – PR. **RA'E GA**, vol. 24, p. 290 - 310, 2012.

MALONEY, T.D.; COLÓN, L.A. **Journal of Separation Science**, vol. 25, p. 1215, 2002.

MARCOUX, M. A.; MATIAS, M.; OLIVER, F.; KECK, G. Review and prospect of emerging contaminants in waste – Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles. **Waste Management**, vol. 33, p.2147-2156, 2013.

MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. **Água na Indústria: Uso Racional e Reúso**. São Paulo: OFICINA DE TEXTO, 1ª Ed, 2005.

MINITAB, LLC, 2021. *Minitab*, Disponível em: <<https://www.minitab.com>>.

MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R.D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Revista Química Nova**, vol. 40, n. 9, p. 1094 - 1110, 2017.

MOREIRA, P.A.; BUENO, S.M. Presença de cromo hexavalente na água potável. *Revista unilago*. 2019. Disponível em: <<https://revistas.unilago.edu.br/index.php/revista-medica/article/view/140/121>>. Acesso em: 20 de novembro de 2021.

MULINARI, D.R.; SILVA, G.L.J.P. da; RODRIGUES, L.A.; SILVA, M.L.C.P. Adsorção de íons fosfato nos compósitos celulose/ZrO₂.nH₂O preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Revista Cerâmica**, vol. 53, p. 328, 2007.

NEUE, U.D. **HPLC Columns, Theory, Technology, and Practice**, Wiley-VCH Publishers, New York, 1997, 393 p.

NORTON, D.; ZHENG, J.; SHAMSI, S.A. Capillary electrochromatography of methylated benzo[a]pyrene isomers. I. Effect of mobile phase tuning. **Journal of Chromatography A**, vol. 1008, n. 2, p. 205 - 215, 2003.

NOLASCO, G.M.; GAMA, E.M.; REIS, B.M.; REIS, A.C.P.; GOMES, F.J.S.; MATOS, R.P. Análise da alcalinidade, cloretos, dureza, temperatura e condutividade em amostras de água do município de Almenara/MG. *Recital - Revista de Educação, Ciência e Tecnologia de Almenara/MG*, vol. 2, n. 2, p. 52 - 64, 2020.

OLIVEIRA, F.J.G. Eletrificação e formação do patrimônio territorial da Light na cidade do Rio de Janeiro e no Médio Vale do Paraíba. **Revista Espaço e Economia**, Rio de Janeiro, n. 3, 2013.

OZE, C.; BIRD, D. K.; FENDORF, S. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, DC, n. 16, v. 104, p. 6544 - 6549, 2007.

PMSB. PIRAÍ. Plano Municipal de Saneamento Básico do Município de Piraí, incluindo a caracterização Municipal, diagnóstico, prognóstico, programas, pesquisas e ações dos serviços de abastecimento de água, esgotamento sanitário, drenagem e manejo de águas pluviais urbanas. Piraí, 2014. Disponível em: <<https://ceivap.org.br/saneamento/pmsb-fluminenses/pmsb-pirai.pdf>>. Acesso em: 06 de agosto de 2021.

PRATER, J. R.; HORTON, R.; THOMPSON, M. L. Reduction of estrone to 17 β -estradiol in the presence of swine manure colloids. **Chemosphere**, vol.119, p. 642-645, 2015.

RAPOSO, A.A.; BARROS, L.F.P; MAGALHÃES JÚNIOR, A.P. O parâmetro de turbidez das águas como indicador de impactos humanos na dinâmica fluvial da bacia do Rio Maracujá – Quadrilátero. In: XIII Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada. 2009. Disponível em: <<http://www.geo.ufv.br/simposio>>. Acesso em 07 de setembro de 2021.

REIS FILHO, R.W.; ARAÚJO, J.C.; VIEIRA, E.M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, vol. 29, n. 4, p. 817 - 822, 2006.

RIBEIRO, C.B.M.; SILVA, D.D.; SOARES, J.H.P.; GUEDES, H.A.S. Warning system based on theoretical-experimental study of dispersion of soluble pollutants in rivers. **Engenharia Agrícola**, vol. 31, n. 5, p. 985 - 997, 2011.

SERRICCHIO, C.; CALAES, V.; FORMIGA-JOHNSON, R.M., LIMA, A.J.R.; ANDRA-DE, E.P. Prêmio CAIXA melhores práticas em gestão local 2003-2004: O CEIVAP e a gestão integrada dos recursos hídricos da bacia do rio Paraíba do Sul. Um relato da prática. Rio de Janeiro: GESTEC/CAIXA, 2005. 127 p. Disponível em: http://www.ceivap.org.br/downloads/Caso_CEIVAP_finalissimo_20ago2005.pdf. Acesso em 15 de fevereiro de 2023.

SANTOS, M.C.; *et al.* Determinação de propriedades físico-químicas de águas do chafariz do município de Cuité-PB. **Educação, Ciência e Saúde**, vol. 6, n. 1, p. 19, 2019.

SCHUBERT, U.; HUSING, N. *Synthesis of inorganic materials*. Wiley: weinheim, 2005.

SILVA, *et al.* 2017. Parâmetros físico-químicos da água utilizada para consumo nas escolas municipais da zona urbana de Esperança/PB. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental - Pombal - PB - Brasil**, vol. 11, n. 1, p.36 - 41, 2017.

SILVA, A.P. *et al.* Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus. **Acta Amazica [online]**, vol. 38, n. 4, p. 733 - 742, 2008.

SOARES, E; FERREIRA, R. Avaliação da qualidade da água e a importância do saneamento básico no Brasil. **Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade**, vol. 13., p. 762, 2017.



SODRE, F.F.; MONTAGNER, C.C.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, vol., 2, n. 2, 2007.

SORENSEN, J.P.R. *et al.* Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. **Water research**, vol. 7 2, p. 51-63, 2015.

SOUZA, N. COSTA DE. Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil com área de concentração em Saneamento Ambiental), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2011.

SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J.M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, vol. 7, p. 125 - 138, 2008.

SVE, F.; PETERS, E.C. *et al.* **Jornaul of Chromatogr.**, vol. 3, p.887, 2008.

SVEC, F.; HUBER, C.G. Monolithic materials: promises, challenges, achievements. **Anal. Chem.**, vol. 78, p. 2101 - 2107, 2006.

TAVARES, I.S.; CARONI, A.L.P.F.; *et al.* Surface charging and dimensions of chitosan coacervated nanoparticles. **Colloids Surf B Biointerfaces**, vol. 90, p. 254-258, 2012.

TEIXEIRA, C.P. DE A.B.; JARDIM, W. DE F. Processos Oxidativos Avançados - Conceitos teóricos. **Caderno Temático - Universidade Estadual de Campinas**, vol. 03, 2004.

TEIXEIRA, V.L. Análise da integração dos principais atores nos processos de decisão da bacia rio Paraíba do Sul na escassez hídrica de 2014-2015. 2018. 94f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Mestrado Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos. 2018. Disponível em: <<http://www.btdt.uerj.br/handle/1/13500>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2023.

TRINDADE, A.L.C.; *et al.* Tendências temporais e espaciais da qualidade das águas superficiais da sub-bacia do Rio das Velhas, estado de Minas Gerais. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 22, n. 1, p. 13 - 24, 2017.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Special report on environmental endocrine disruption: an effects and analysis. Cincinnati, Ohio, 1997.

VALDERRAMA, L. Aplicação de calibração multivariada com integração de técnicas de microextração e detecção ótica para determinação de micropoluentes em matrizes complexas. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/192763>>. Acesso em: 14 de novembro de 2021.

VAZ, F. A.; CASTRO, P.; MOLINA, C. External polyacrylate-coating as alternative material for preparation of photopolymerized sol-gel monolithic column. **Talanta**, vol. 76, p. 226 - 229, 2008.



VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuais. Vol 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Editora UFMG. 4ª Ed., 472 p. 2014.

XAVIER, J.L.N. Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos aromáticos refratários. 2012, 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/60736>>. Acesso em: 03 de novembro de 2021.

ZHANG, J. *et al.* Study on the sorption behaviour of estrone on marine sediments. **Marine Pollution Bulletin**, vol.76, p. 220–226, 2013.

ZHAO, J.L., *et al.* Estrogenic activity and identification of potential xenoestrogens in a coking wastewater treatment plant. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 112, p. 238–246, 2015.

ANEXO I

RESULTADOS ESTATÍSTICOS – PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS

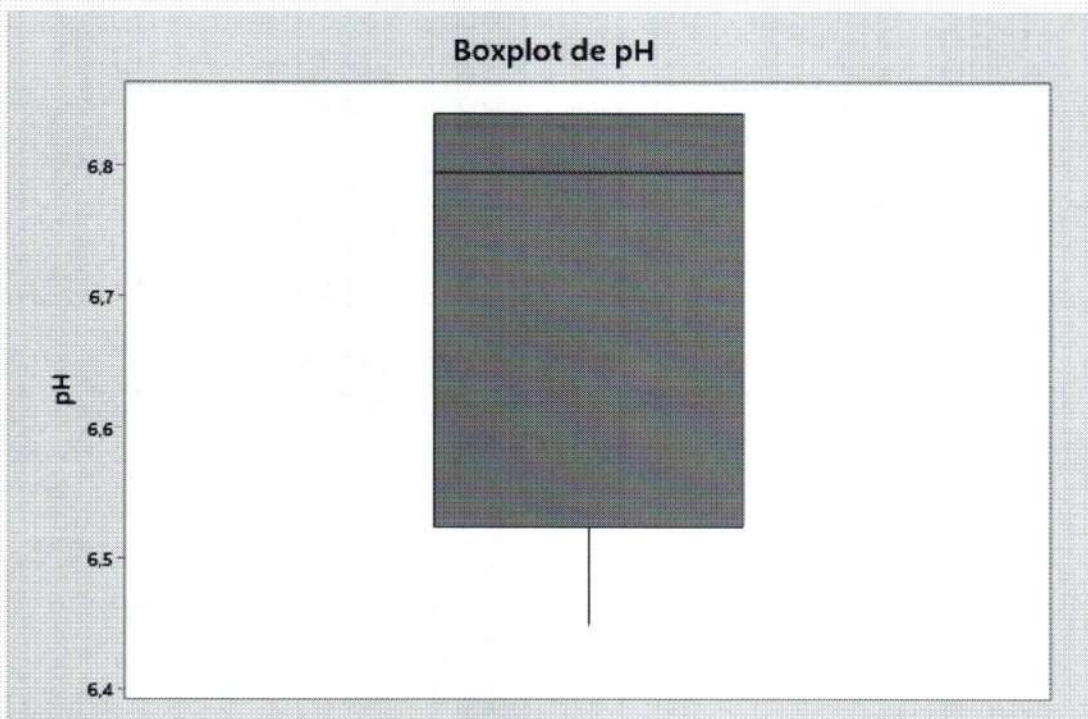
1. Coleta 1

1.1. Análise da Variável pH

Tabela 2. Estatísticas básicas descritivas da variável pH na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP				Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
		Média	Média	DesvPad	Variância				
pH	1	6,7500	*	*	*	* 6,7500	6,7500	6,7500	6,7500
	2	6,4500	*	*	*	* 6,4500	6,4500	6,4500	6,4500
	3	6,8400	*	*	*	* 6,8400	6,8400	6,8400	6,8400
	4	6,8400	*	*	*	* 6,8400	6,8400	6,8400	6,8400

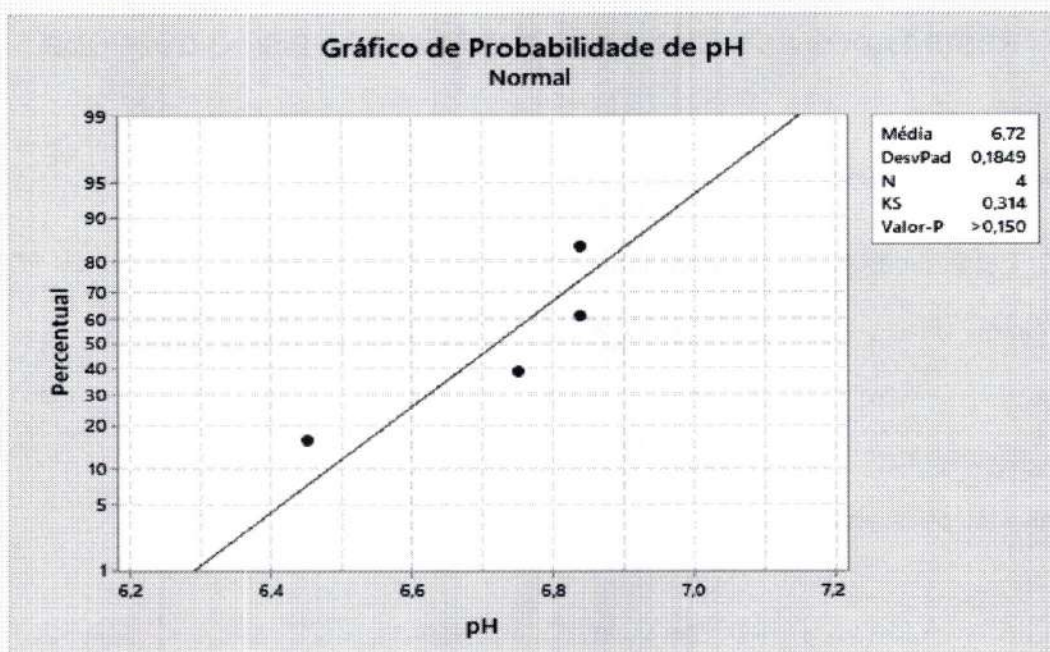
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 11. Boxplot da variável pH na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value > 0,150 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 12).

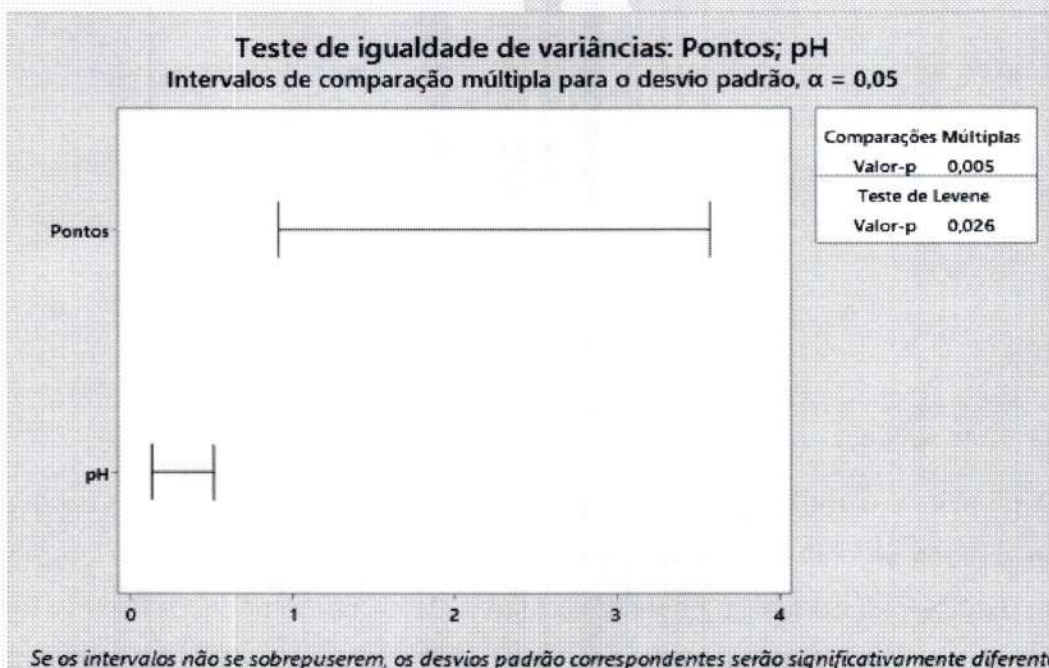
Figura 12. Teste normalidade da variável Ph na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,026$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 13.).

Figura 13. Teste de igualdade das variâncias da variável Ph na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} = 0,316$ é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 3.)

Tabela 3. Análise da variância (ANOVA) da variável pH na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
pH	2	4,5000	2,2500	4,50	0,316
Erro	1	0,5000	0,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Ph entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

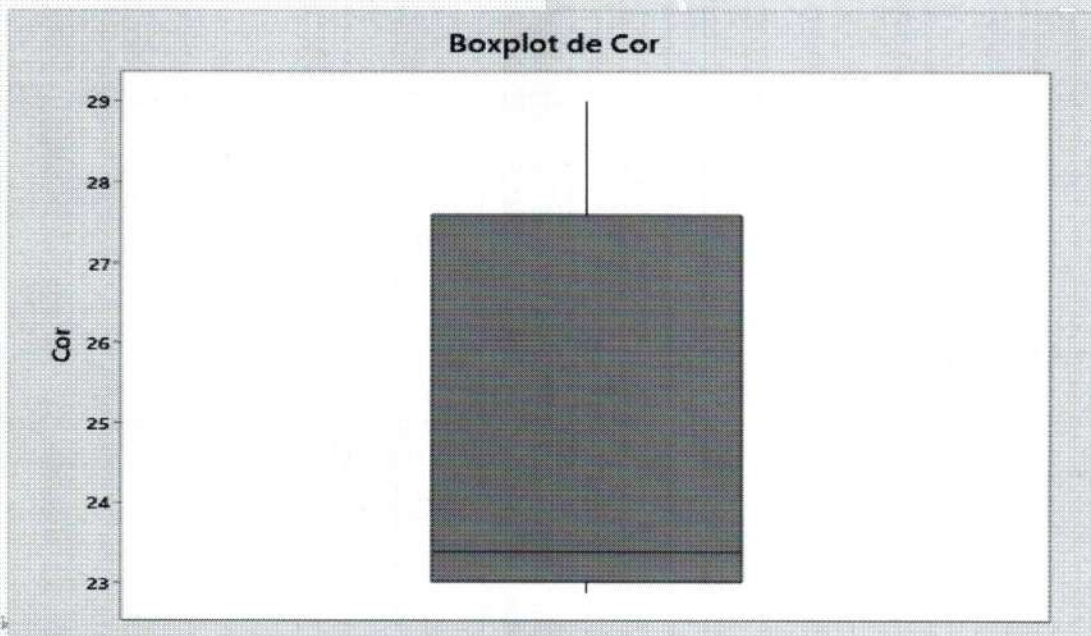
1.2. Análise da Variável Cor

Tabela 4. Estatísticas básicas descritivas da variável Cor na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP								
		Média	Média	DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
Cor	1	29,000	*	*	*	*	29,000	29,000	29,000	29,000
	2	22,900	*	*	*	*	22,900	22,900	22,900	22,900
	3	23,400	*	*	*	*	23,400	23,400	23,400	23,400
	4	23,400	*	*	*	*	23,400	23,400	23,400	23,400

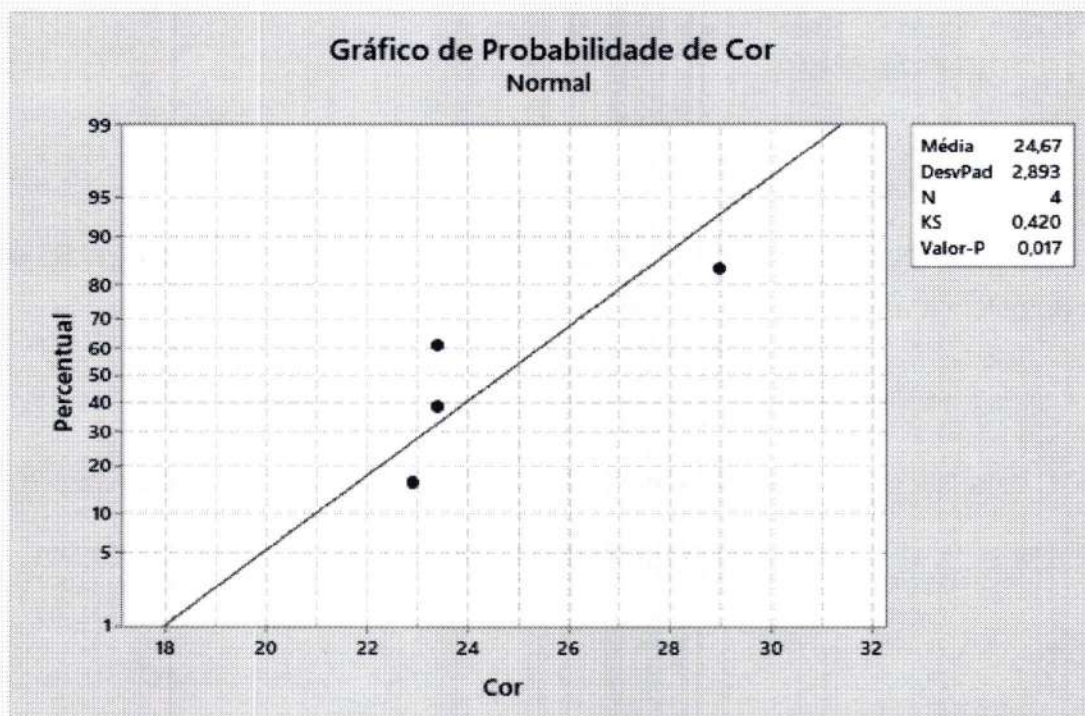
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 14. Boxplot da variável Cor na Coleta 1. Vassouras. 2022.



O p-value < 0,017 é menor que o nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) então aceita-se a hipótese alternativa de que os dados não possuem distribuição normal. Como os dados não possuem distribuição normal, não é necessário fazer o teste de homocedasticidade (Figura 15.).

Figura 15. Teste normalidade da variável Cor na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como p-value = 0,316 é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05) , aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 5.).

Tabela 5. Análise da variância (ANOVA) da variável Cor na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cor	2	4,5000	2,2500	4,50	0,316
Erro	1	0,5000	0,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cor entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

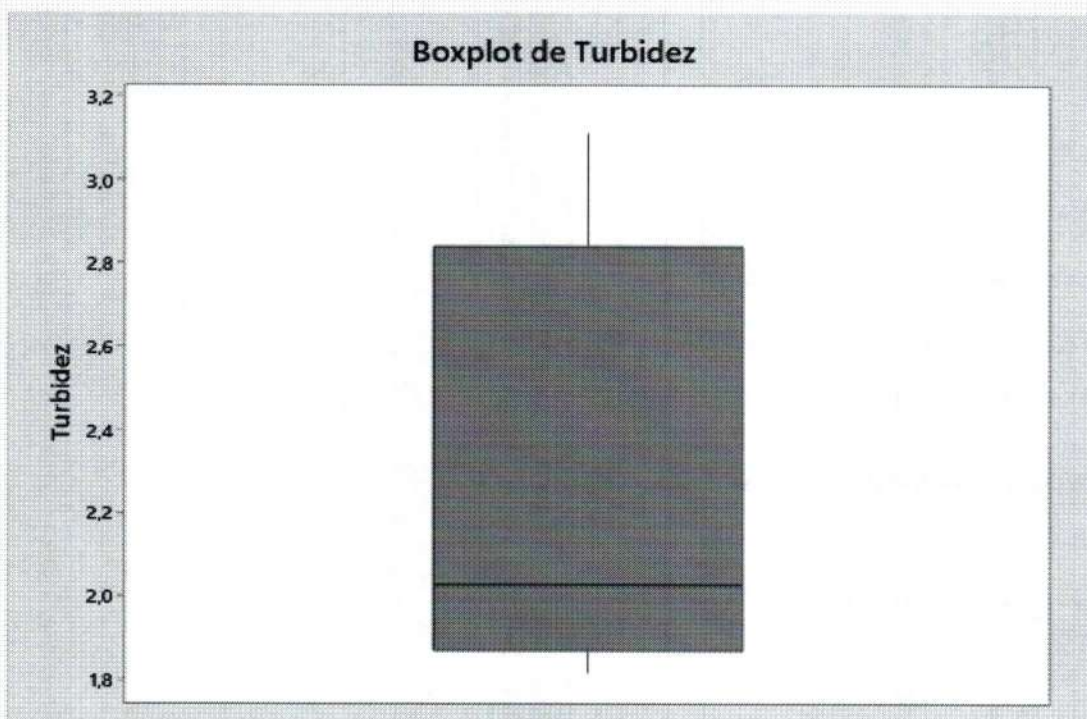
1.3. Análise da Variável Turbidez

Tabela 6. Estatísticas básicas descritivas da variável Turbidez na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	Média	EP		Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
			Média	DesvPad						
Cor	1	29,000	*	*	*	* 29,000	29,000	29,000	29,000	
	2	22,900	*	*	*	* 22,900	22,900	22,900	22,900	
	3	23,400	*	*	*	* 23,400	23,400	23,400	23,400	
	4	23,400	*	*	*	* 23,400	23,400	23,400	23,400	

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

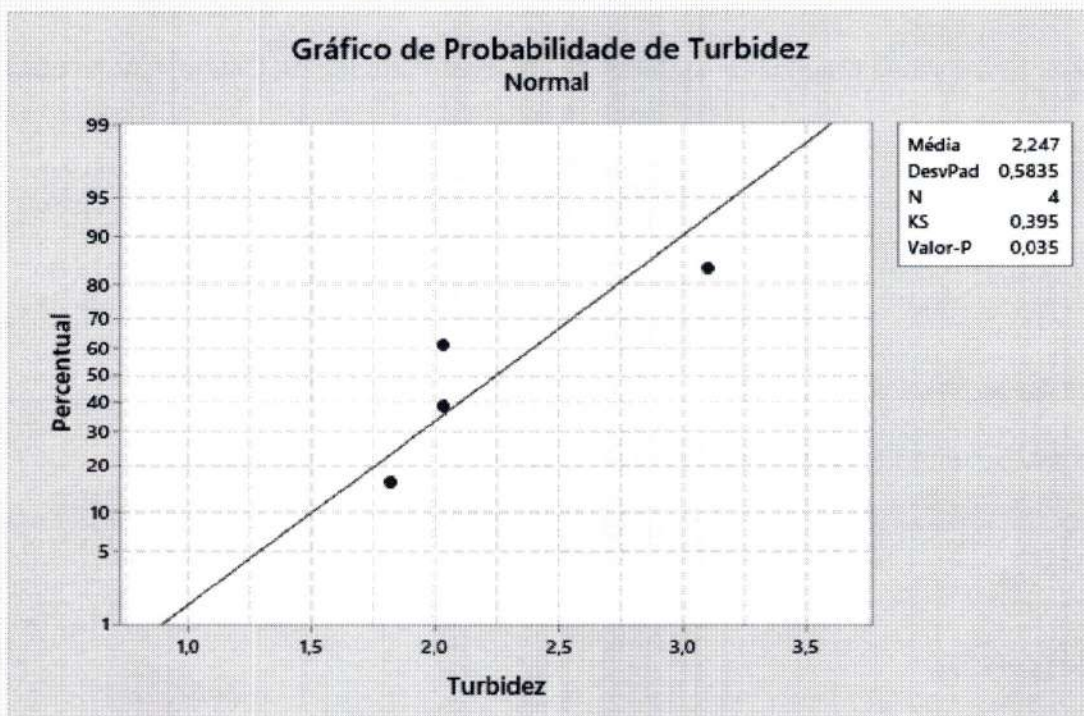
Figura 16. Boxplot da variável Turbidez na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p -value = 0,035 é menor que o nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) então aceita-se a hipótese alternativa de que os dados não possuem distribuição normal. Como os dados não possuem distribuição normal, não é necessário fazer o teste de homocedasticidade (Figura 17.).

Figura 17. Teste normalidade da variável Turbidez na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como p-value = 0,316 é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 7.)

Tabela 7. Análise da variância (ANOVA) da variável Turbidez na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Turbidez	2	4,5000	2,2500	4,50	0,316
Erro	1	0,5000	0,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Turbidez entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

Obs: Os testes de Fenol, Fosfato e Cr(VI) não foram realizados na primeira coleta devido a falta de calibração do equipamento.

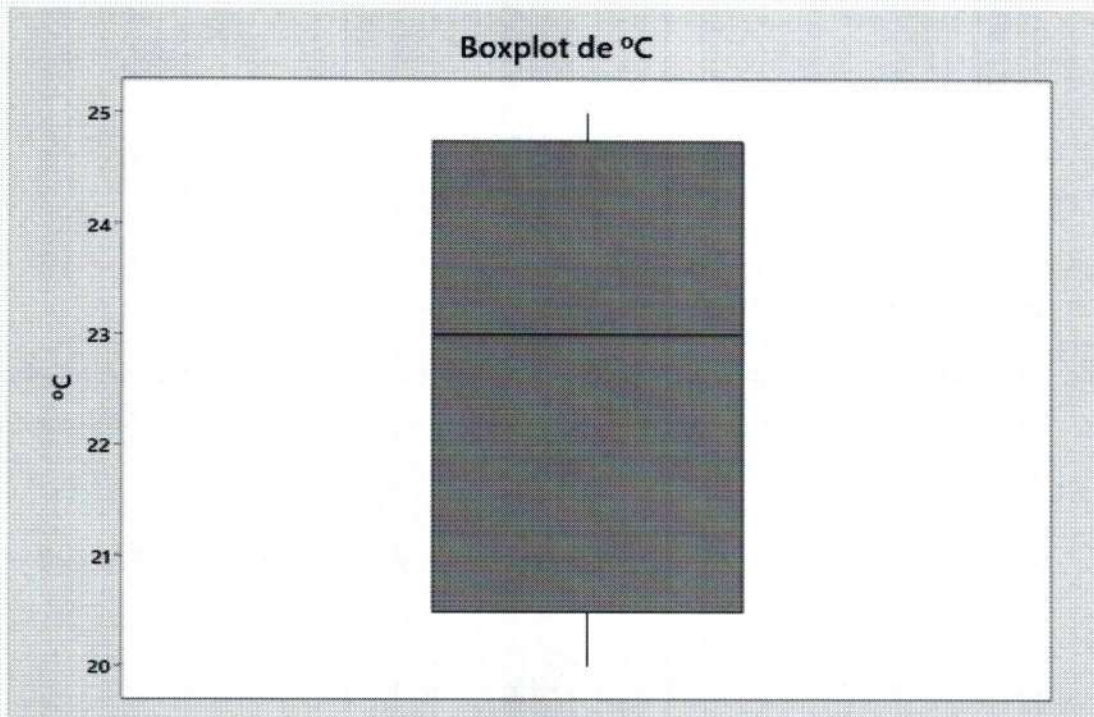
1.4. Análise da Variável °C

Tabela 8. Estatísticas básicas descritivas da variável °C na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	Média		DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
		Média	EP							
°C	1	20,000	*	*	*	*	* 20,000	20,000	20,000	20,000
	2	24,000	*	*	*	*	* 24,000	24,000	24,000	24,000
	3	25,000	*	*	*	*	* 25,000	25,000	25,000	25,000
	4	22,000	*	*	*	*	* 22,000	22,000	22,000	22,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

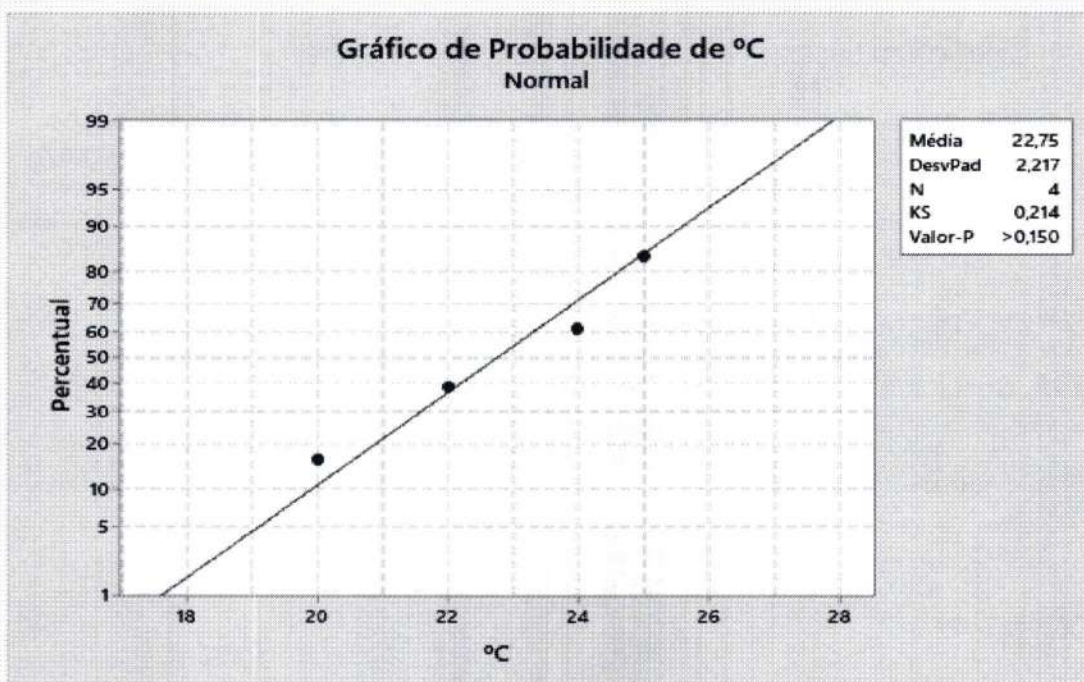
Figura 18. Boxplot da variável °C na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O $p\text{-value} > 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 19.).

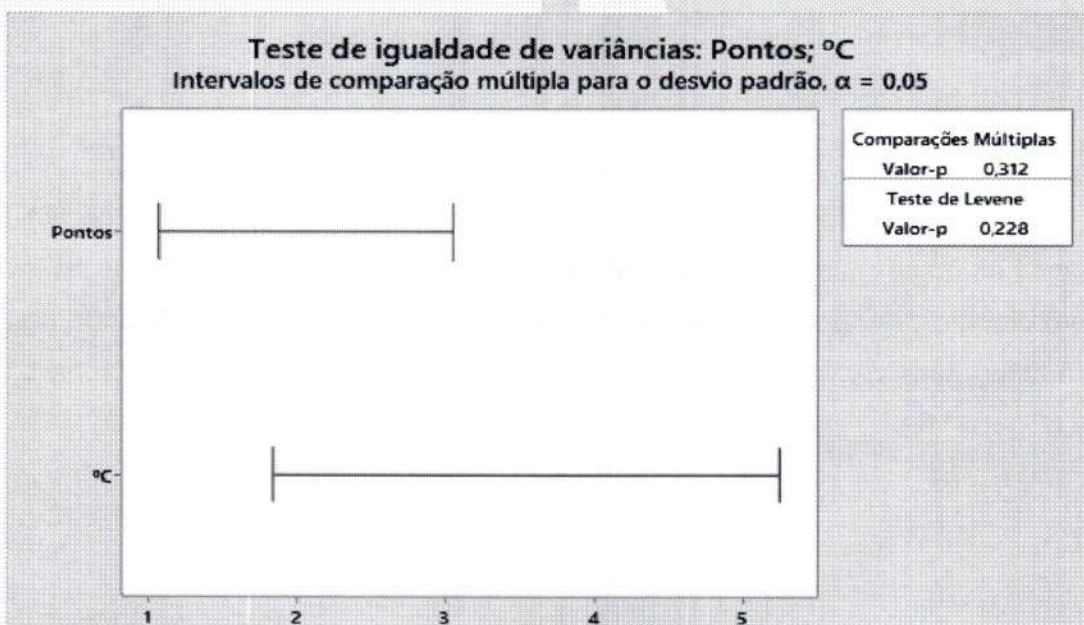
Figura 19. Teste normalidade da variável °C na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,228$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 20).

Figura 20. Teste de igualdade das variâncias da variável °C na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Av. Expediente - Se os intervalos não se sobrepuserem, os desvios padrão correspondentes serão significativamente diferentes.
nº280, Centro, Vassouras - RJ | CEP 27700-000

Fonte: Elaborado pelos autores. 2022.
universidadedevasouras.edu.br

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 9.).

Tabela 9. Análise da variância (ANOVA) da variável °C na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
°C	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável °C entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

2. Coleta 2

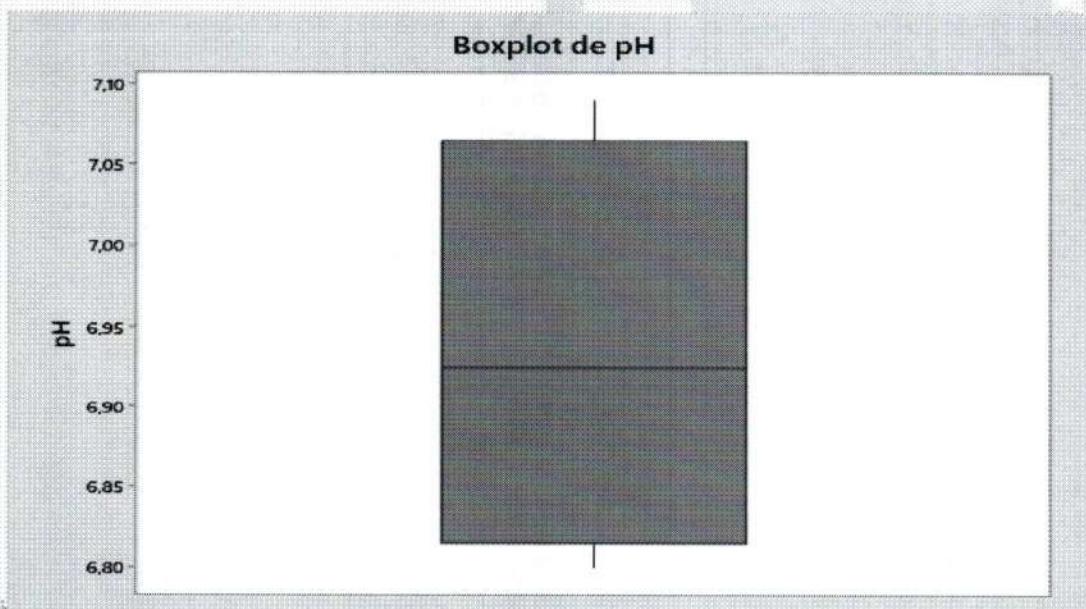
2.1. Análise da Variável pH

Tabela 10. Estatísticas básicas descritivas da variável pH na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP				CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
		Média	Média	DesvPad	Variância					
pH	1	7,0900	*	*	*	* 7,0900	7,0900	7,0900	7,0900	
	2	6,8600	*	*	*	* 6,8600	6,8600	6,8600	6,8600	
	3	6,8000	*	*	*	* 6,8000	6,8000	6,8000	6,8000	
	4	6,9900	*	*	*	* 6,9900	6,9900	6,9900	6,9900	

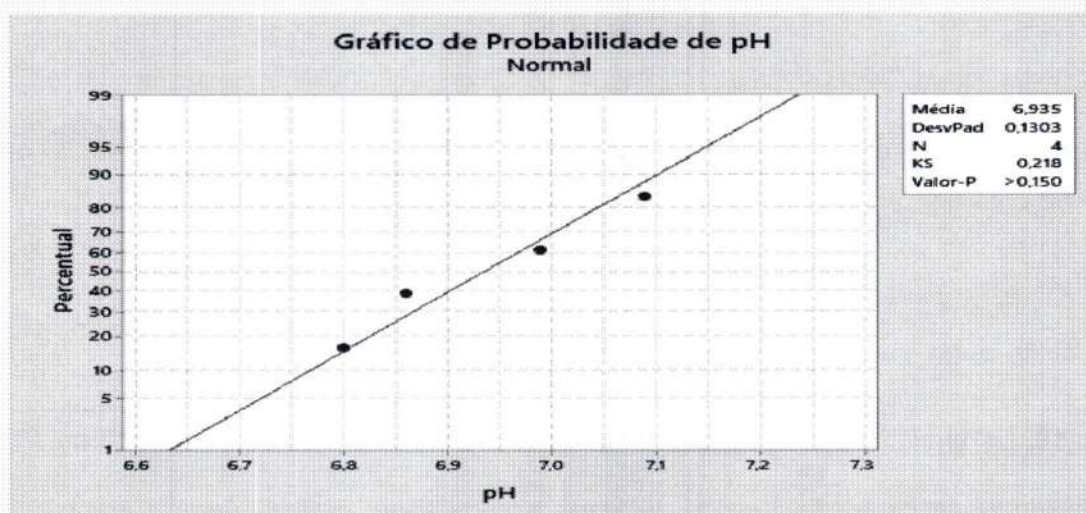
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 21. Boxplot da variável pH na Coleta 2. Vassouras. 2022.



O p-value > 0,150 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 22).

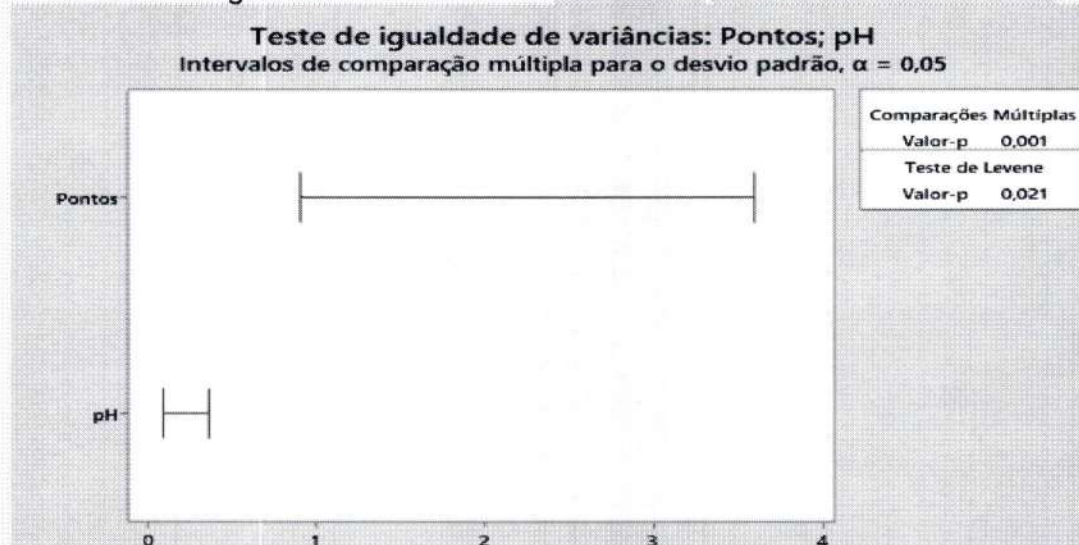
Figura 22. Teste normalidade da variável Ph na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,021 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 23.).

Figura 23. Teste de igualdade das variâncias da variável Ph na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Av. Exped. n°280, C. CNPJ 32.410.037/0013-18 | tel (24) 2471-8200
 Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 11.).

Tabela 11. Análise da variância (ANOVA) da variável pH na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
pH	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável pH entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

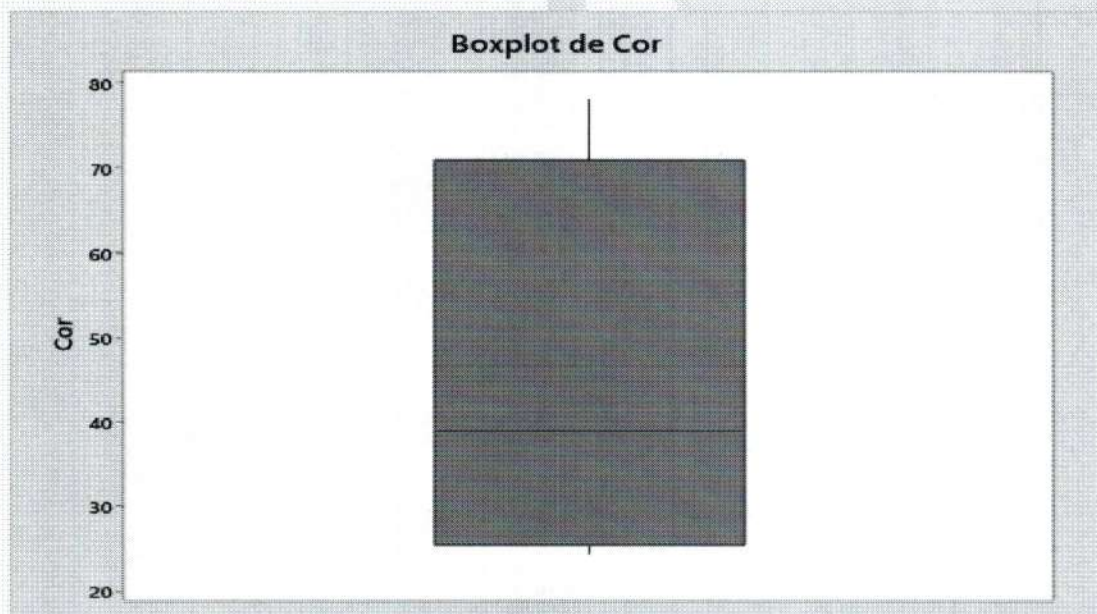
2.2. Análise da Variável Cor

Tabela 12. Estatísticas básicas descritivas da variável Cor na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP							
		Média	Média	DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana
Cor	1	28,500	*	*	*	* 28,500	28,500	28,500	28,500
	2	49,500	*	*	*	* 49,500	49,500	49,500	49,500
	3	78,100	*	*	*	* 78,100	78,100	78,100	78,100
	4	24,500	*	*	*	* 24,500	24,500	24,500	24,500

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

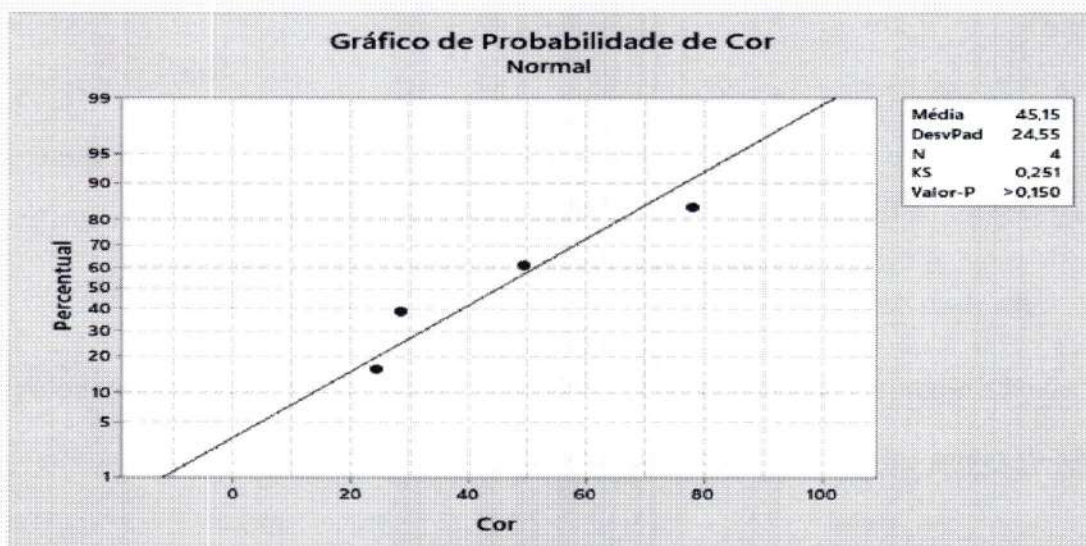
Figura 24. Boxplot da variável Cor na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value > 0,150 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 25.).

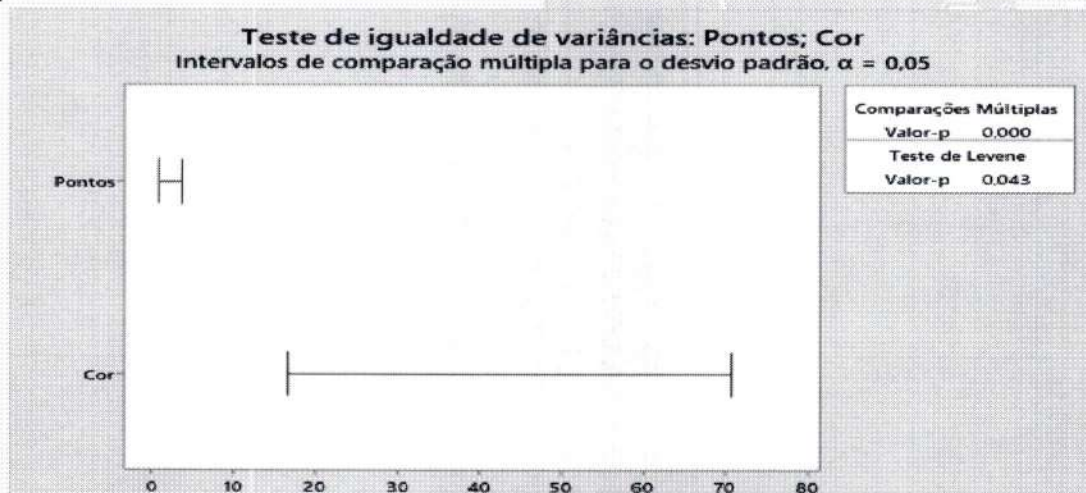
Figura 25. Teste normalidade da variável Cor na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,043 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 26.).

Figura 26. Teste de igualdade das variâncias da variável Cor na Coleta 2. Vassouras. 2022.



O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 13.).

Tabela 13. Análise da variância (ANOVA) da variável Cor na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cor	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cor entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

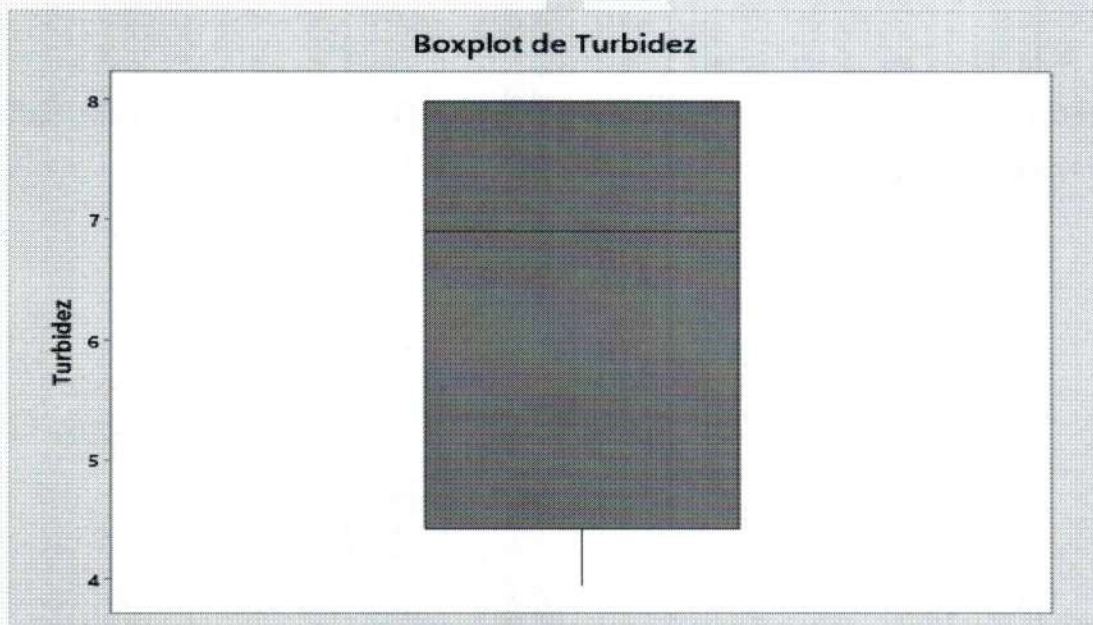
2.3. Análise da Variável Turbidez

Tabela 14. Estatísticas básicas descritivas da variável Turbidez na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP								
		Média	Média	DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
Turbidez	1	5,8300	*	*	*	* 5,8300	5,8300	5,8300	5,8300	
	2	3,9600	*	*	*	* 3,9600	3,9600	3,9600	3,9600	
	3	7,9900	*	*	*	* 7,9900	7,9900	7,9900	7,9900	
	4	7,9800	*	*	*	* 7,9800	7,9800	7,9800	7,9800	

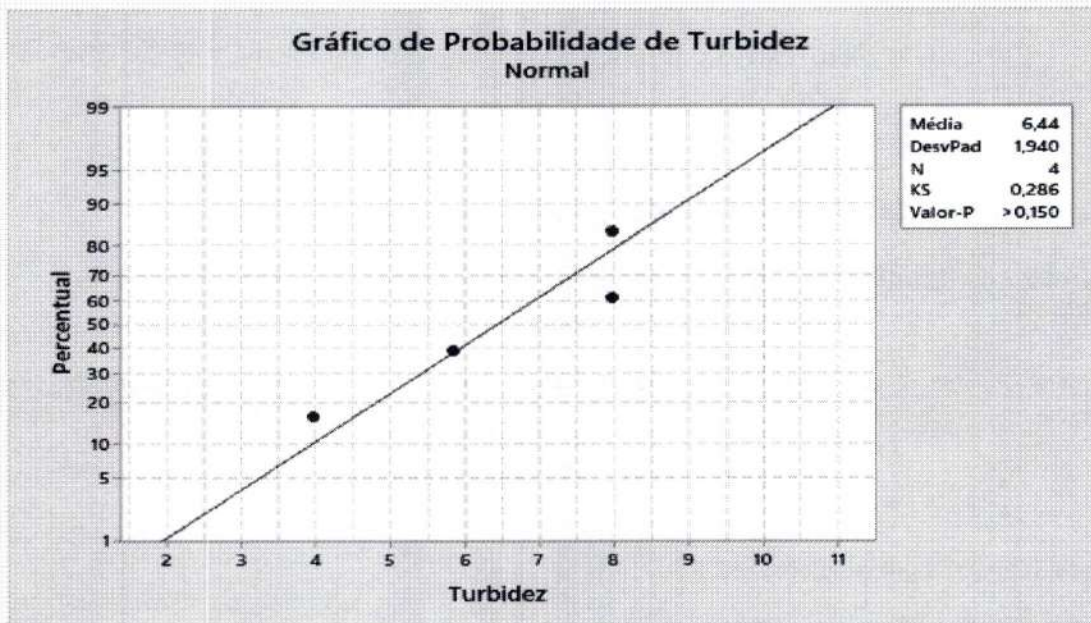
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 27. Boxplot da variável Turbidez na Coleta 2. Vassouras. 2022.



O p-value > 0,150 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 28.).

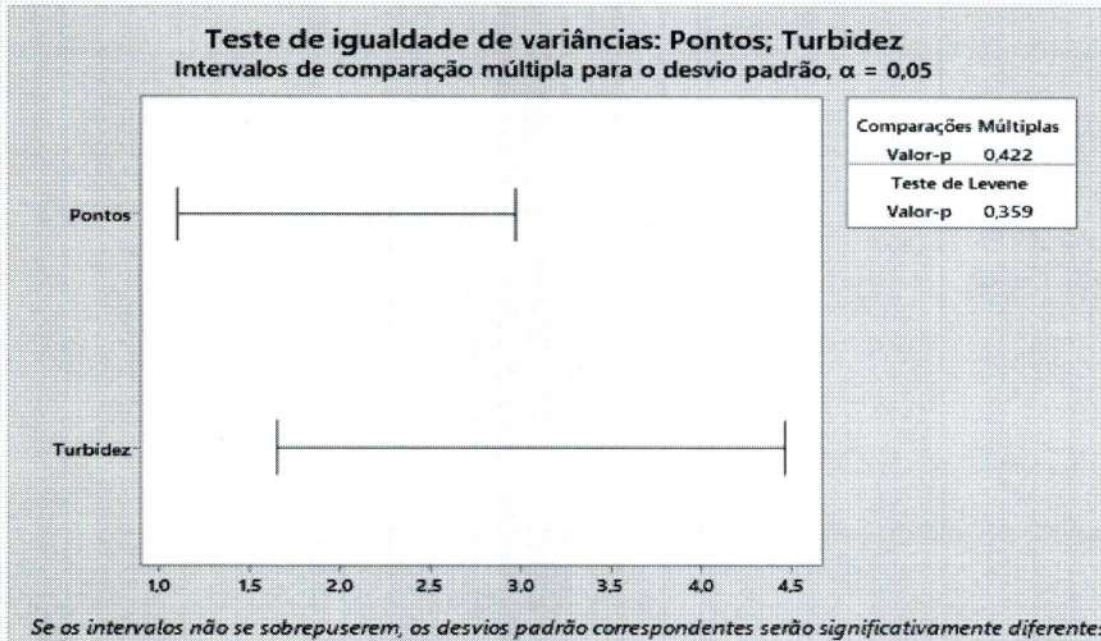
Figura 28. Teste normalidade da variável Turbidez na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,359 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 29.).

Figura 29. Teste de igualdade das variâncias da variável Turbidez na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 15.).

Tabela 15. Análise da variância (ANOVA) da variável Turbidez na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Turbidez	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Turbidez entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

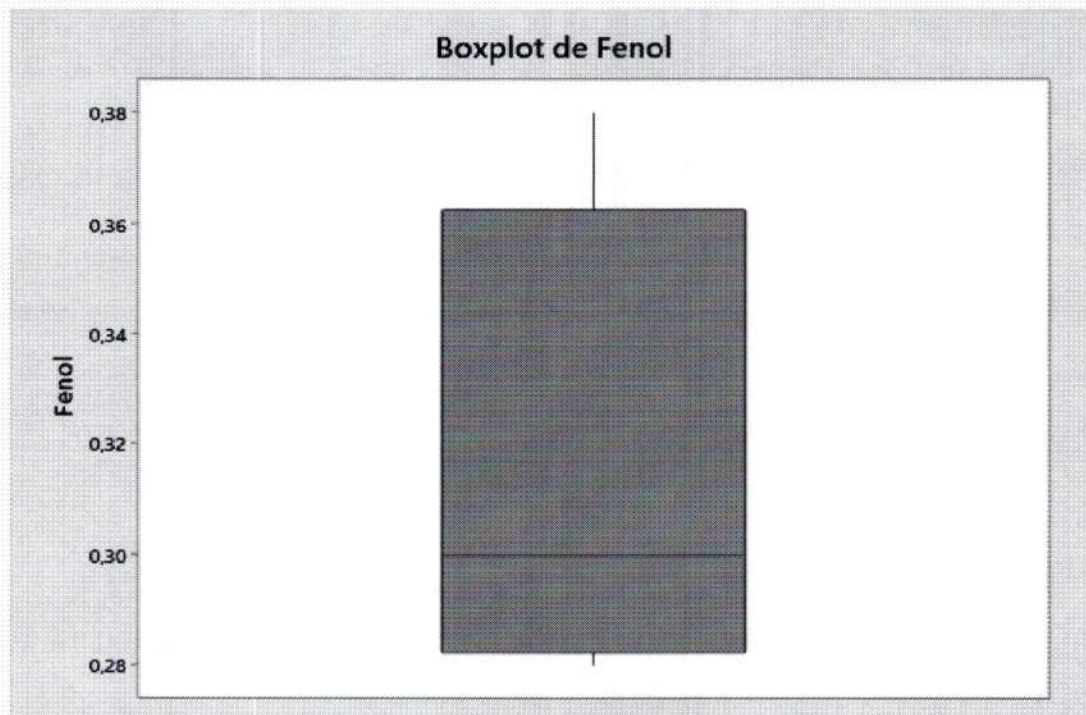
2.4. Análise da Variável Fenol

Tabela 16. Estatísticas básicas descritivas da variável Fenol na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP					Soma	Mínimo	Mediana
		Média	Média	DesvPad	Variância	CoefVar			
Fenol	1	0,31000	*	*	*	* 0,31000	0,31000	0,31000	
	2	0,29000	*	*	*	* 0,29000	0,29000	0,29000	
	3	0,38000	*	*	*	* 0,38000	0,38000	0,38000	
	4	0,28000	*	*	*	* 0,28000	0,28000	0,28000	
Variável	Pontos	Máximo							
Fenol	1	0,31000							
	2	0,29000							
	3	0,38000							
	4	0,28000							

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

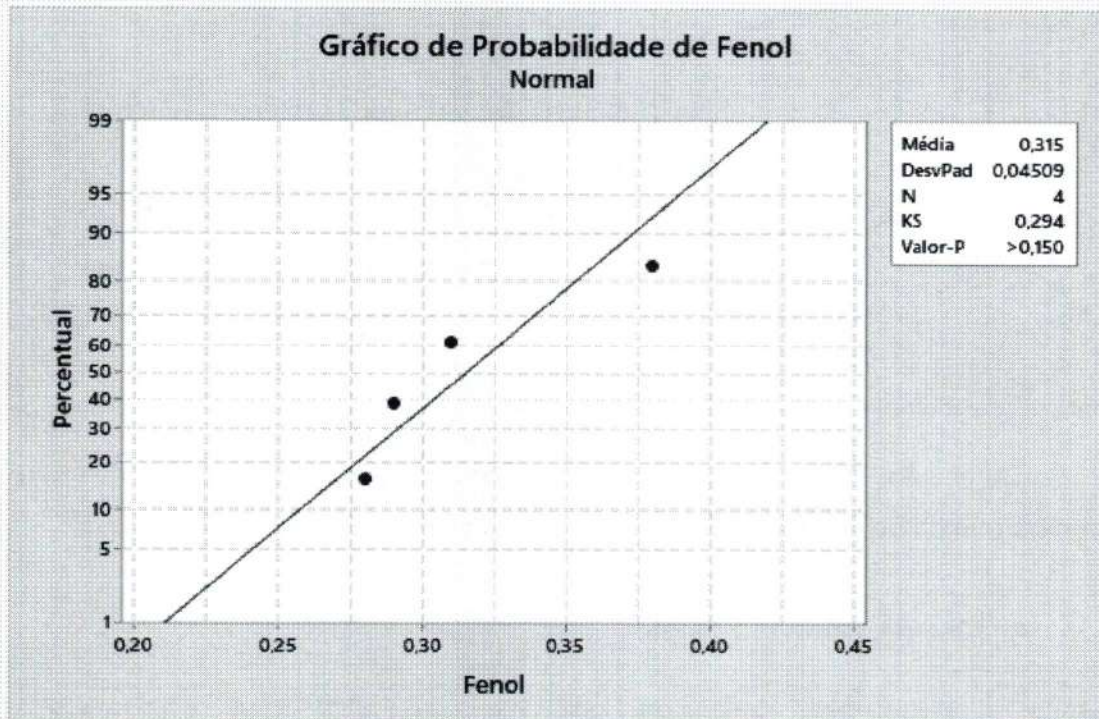
Figura 30. Boxplot da variável Fenol na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p -value $> 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 31.).

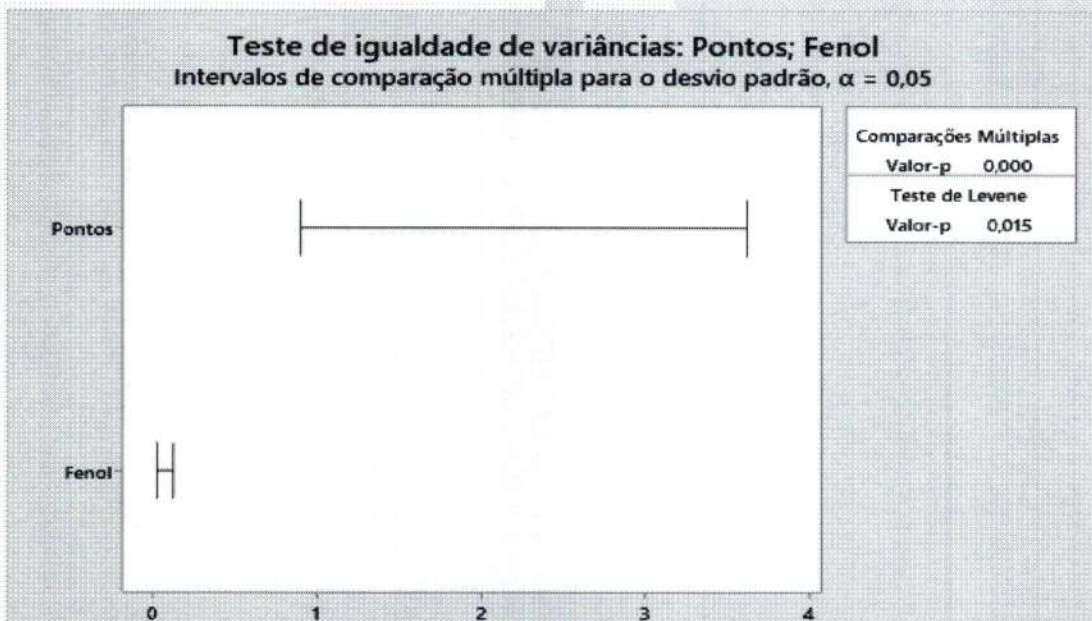
Figura 31. Teste normalidade da variável Fenol na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,015$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 32.).

Figura 32. Teste de igualdade das variâncias da variável Ph na Coleta 1. Vassouras. 2022.



O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 17.).

Tabela 17. Análise da variância (ANOVA) da variável Turbidez na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fenol	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Turbidez entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

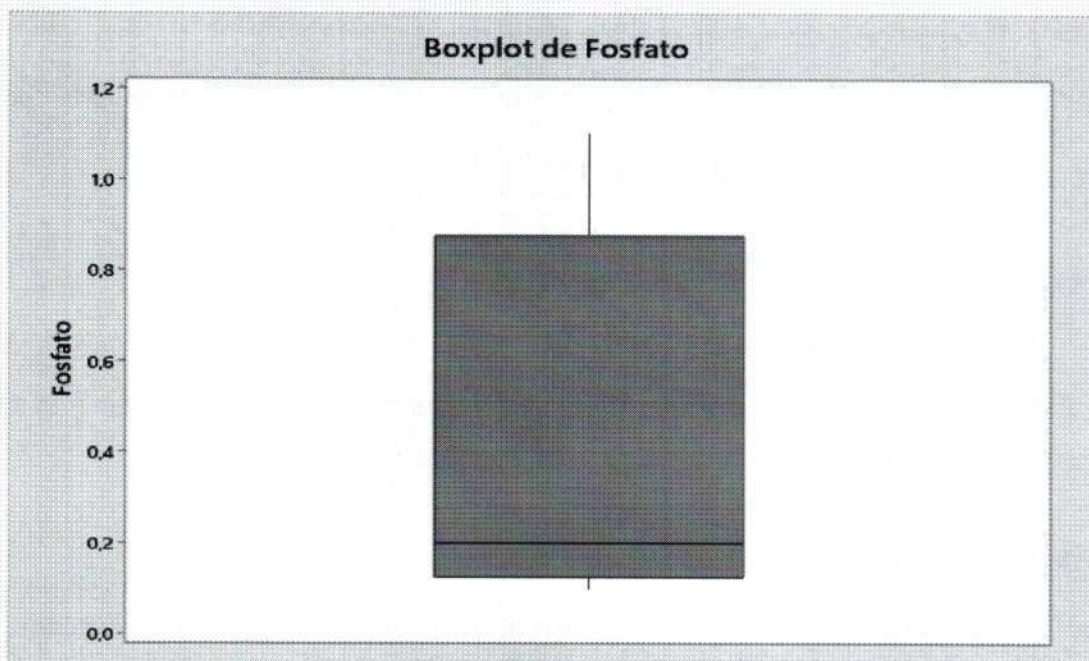
2.5. Análise da Variável Fosfato

Tabela 18. Estatísticas básicas descritivas da variável Fosfato na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP		DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana
		Média	Média						
Fosfato	1	0,10000	*	*	*	*	0,10000	0,10000	0,10000
	2	0,20000	*	*	*	*	0,20000	0,20000	0,20000
	3	1,1000	*	*	*	*	1,1000	1,1000	1,1000
	4	0,20000	*	*	*	*	0,20000	0,20000	0,20000
Variável	Pontos	Máximo							
Fosfato	1	0,10000							
	2	0,20000							
	3	1,1000							
	4	0,20000							

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

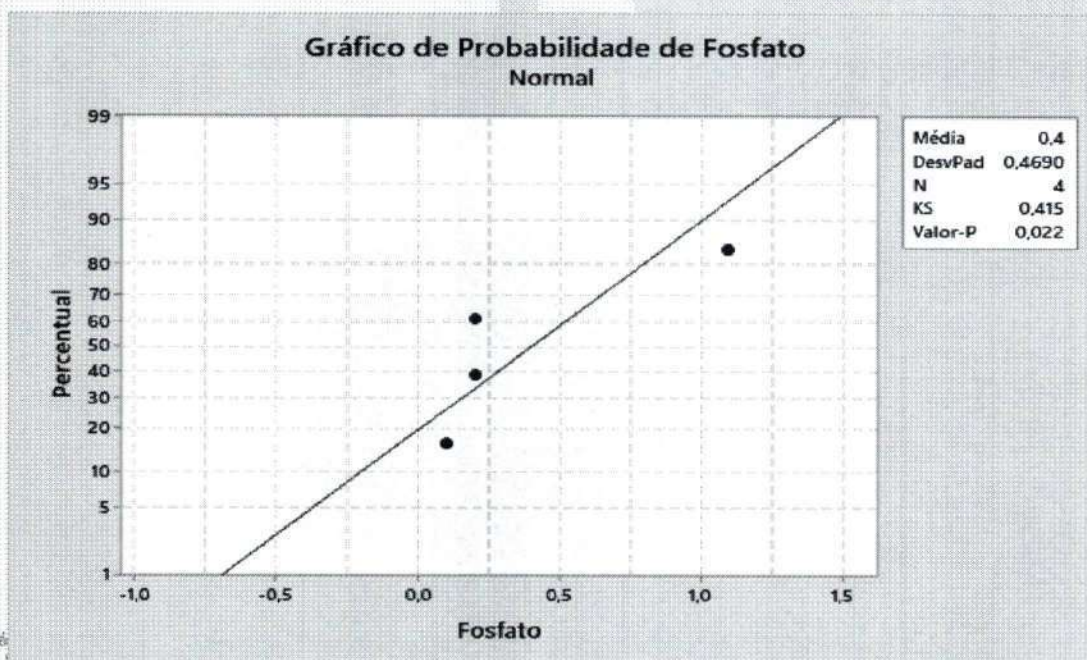
Figura 33. Boxplot da variável Fosfato na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como p-value 0,022 é menor que o nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) então aceita-se a hipótese alternativa de que os dados não possuem distribuição normal. Como os dados não possuem distribuição normal, não é necessário fazer o teste de homocedasticidade (Figura 34.).

Figura 34. Teste normalidade da variável Fosfato na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Como $p\text{-value} = 0,632$ é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 19.).

Tabela 19. Análise da variância (ANOVA) da variável pH na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fosfato	2	3,000	1,500	0,75	0,632
Erro	1	2,000	2,000		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fosfato entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

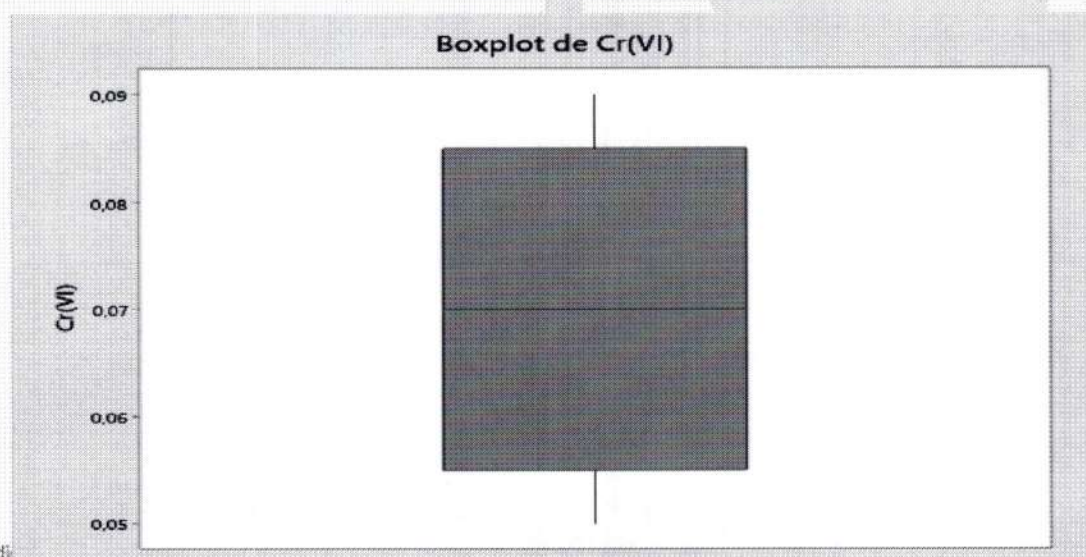
2.6. Análise da Variável Cr(VI)

Tabela 20. Estatísticas básicas descritivas da variável Cr(VI) na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP								
		Média	Média	DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	
Cr(VI)	1	0,070000	*	*	*	*	0,070000	0,070000	0,070000	
	2	0,050000	*	*	*	*	0,050000	0,050000	0,050000	
	3	0,090000	*	*	*	*	0,090000	0,090000	0,090000	
	4	0,070000	*	*	*	*	0,070000	0,070000	0,070000	
Variável	Pontos	Máximo								
Cr(VI)	1	0,070000								
	2	0,050000								
	3	0,090000								
	4	0,070000								

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

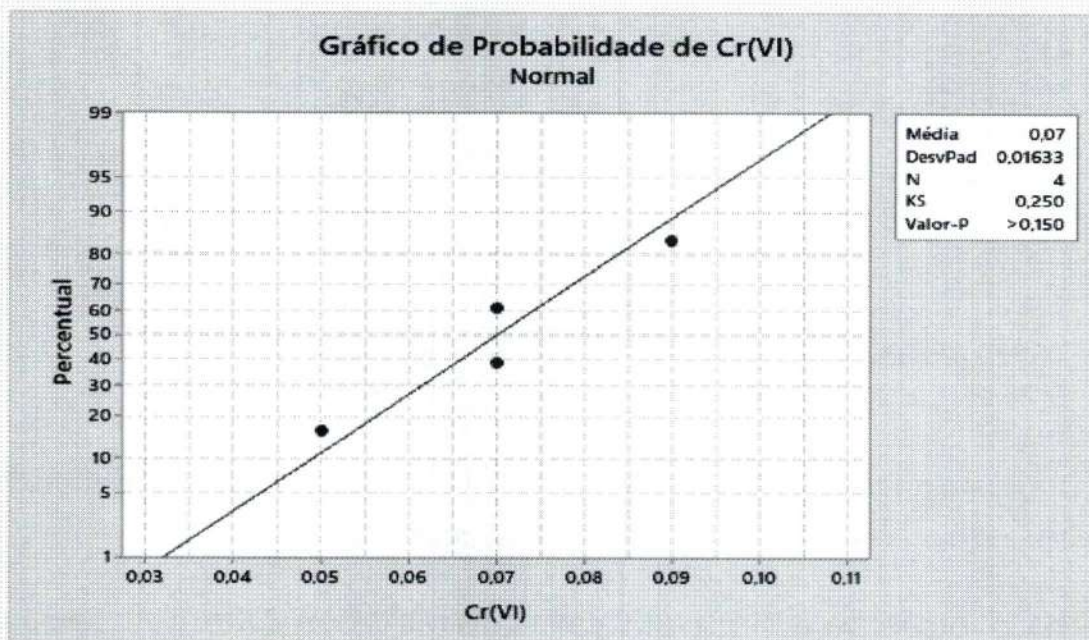
Figura 35. Boxplot da variável pH na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Av. Expedi
nº280, Centro, Vassouras - RJ | CEP 27700-000
CNPJ 32.410.037/0013-18 | tel (24) 2471-8200
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value $> 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 36.)

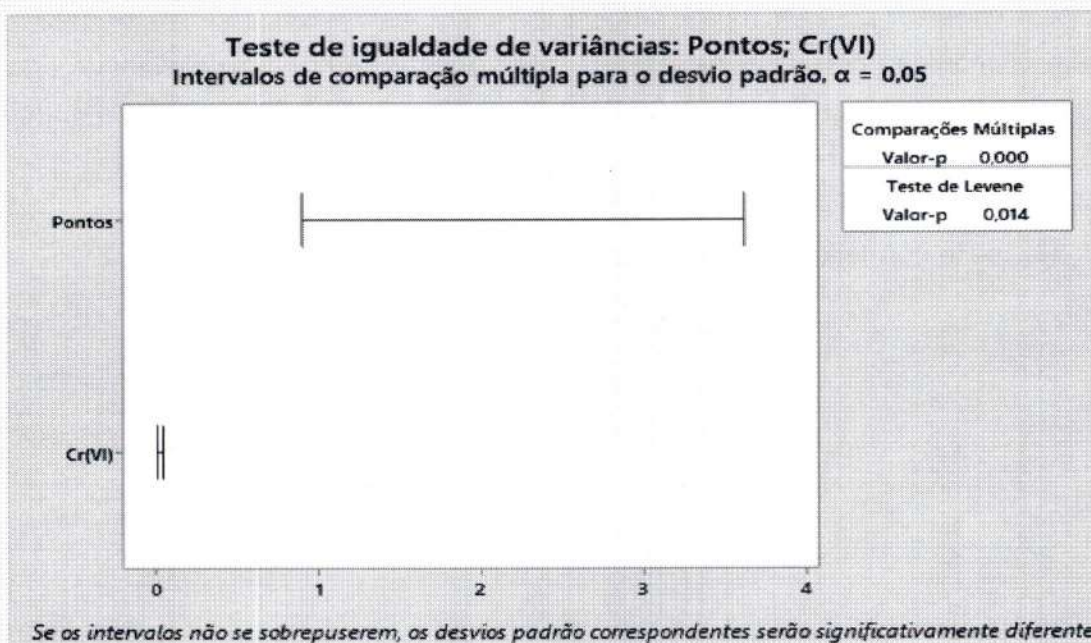
Figura 36. Teste normalidade da variável Cr(VI) na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,014 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 37.).

Figura 37. Teste de igualdade das variâncias da variável Cr(VI) na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como p-value = 0,949 é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 21.).

Tabela 21. Análise da variância (ANOVA) da variável Cr(VI) na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cr(VI)	2	0,5000	0,2500	0,06	0,949
Erro	1	4,5000	4,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cr(VI) entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

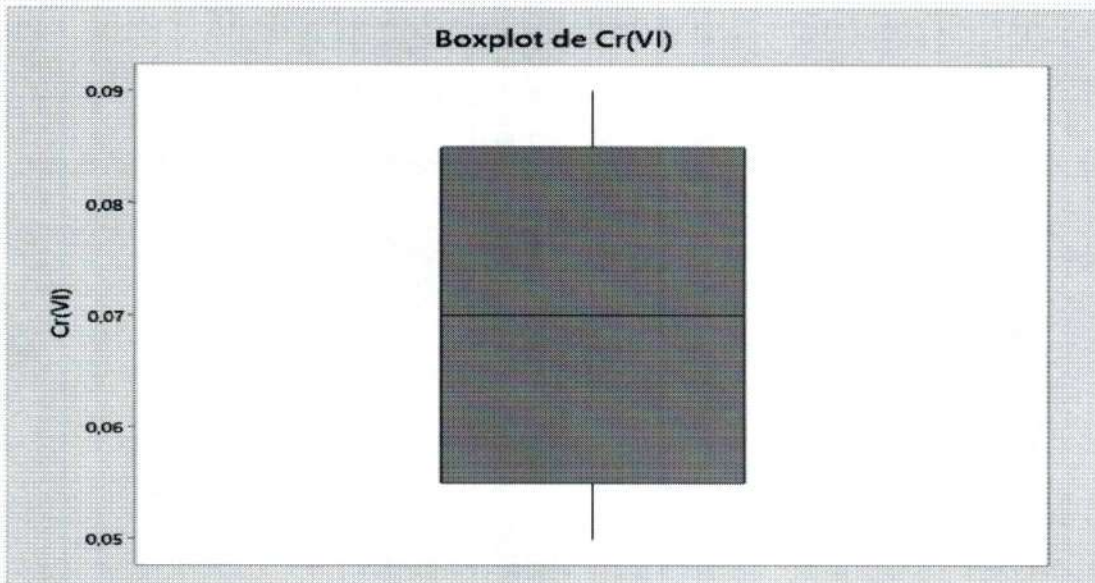
2.7. Análise da Variável °C

Tabela 22. Estatísticas básicas descritivas da variável °C na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP								
		Média	Média	DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
°C	1	22,000	*	*	*	*	22,000	22,000	22,000	22,000
	2	24,000	*	*	*	*	24,000	24,000	24,000	24,000
	3	25,000	*	*	*	*	25,000	25,000	25,000	25,000
	4	22,000	*	*	*	*	22,000	22,000	22,000	22,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

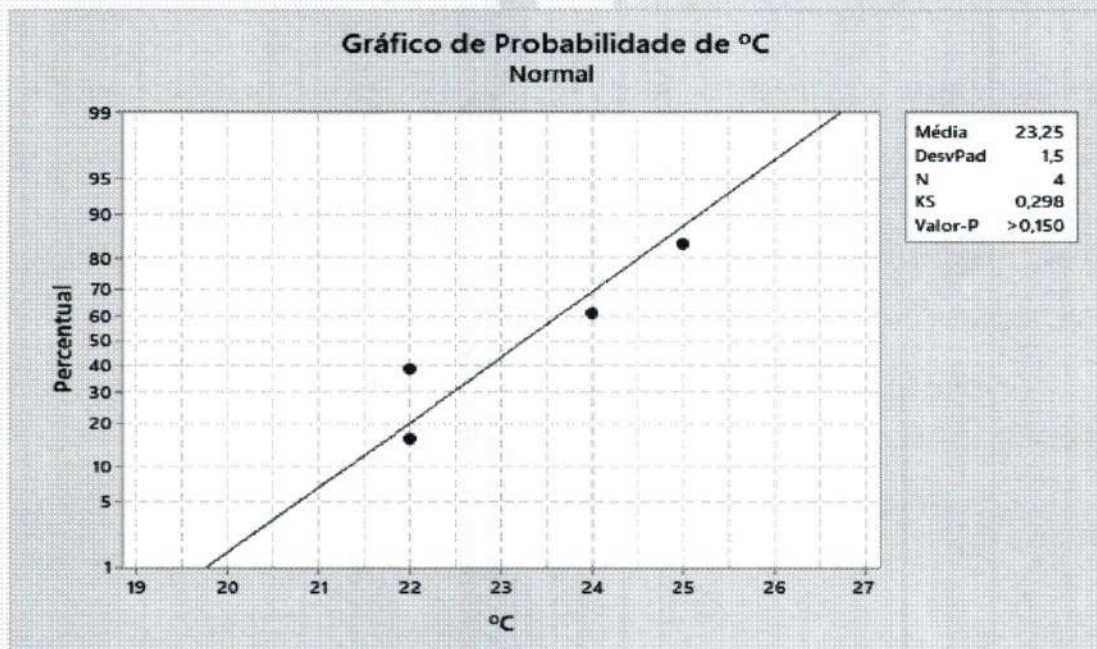
Figura 38. Boxplot da variável °C na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value > 0,150 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 39.).

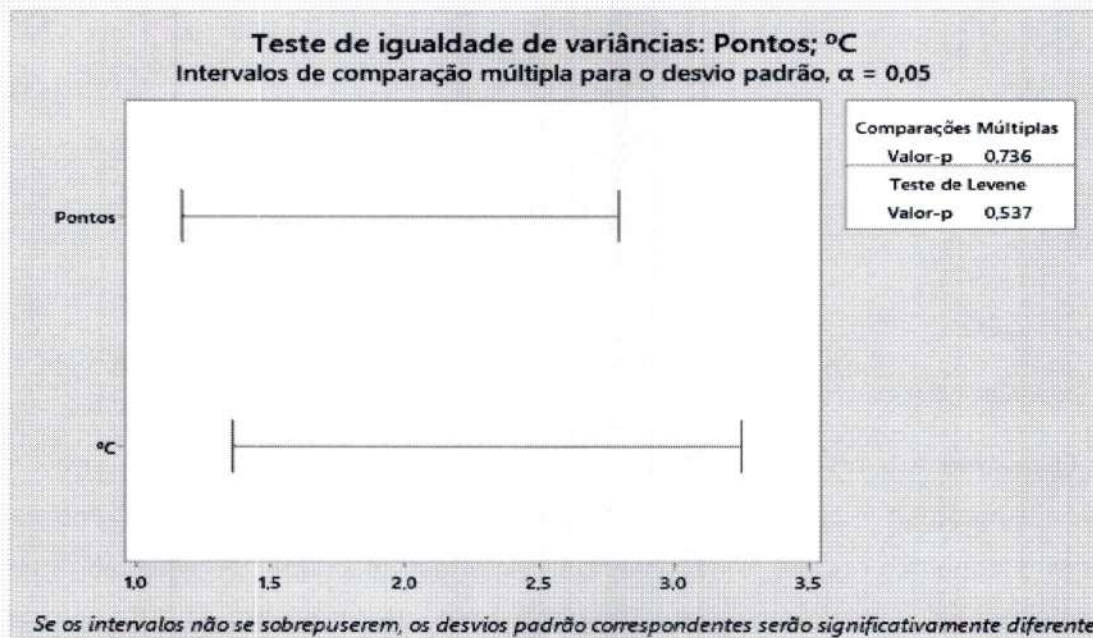
Figura 39. Teste normalidade da variável °C na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,537$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 40.).

Figura 40. Teste de igualdade das variâncias da variável °C na Coleta 2. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} = 0,949$ é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 23.)

Tabela 23. Análise da variância (ANOVA) da variável °C na Coleta 2. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
°C	2	0,5000	0,2500	0,06	0,949
Erro	1	4,5000	4,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável °C entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

3. Coleta 3

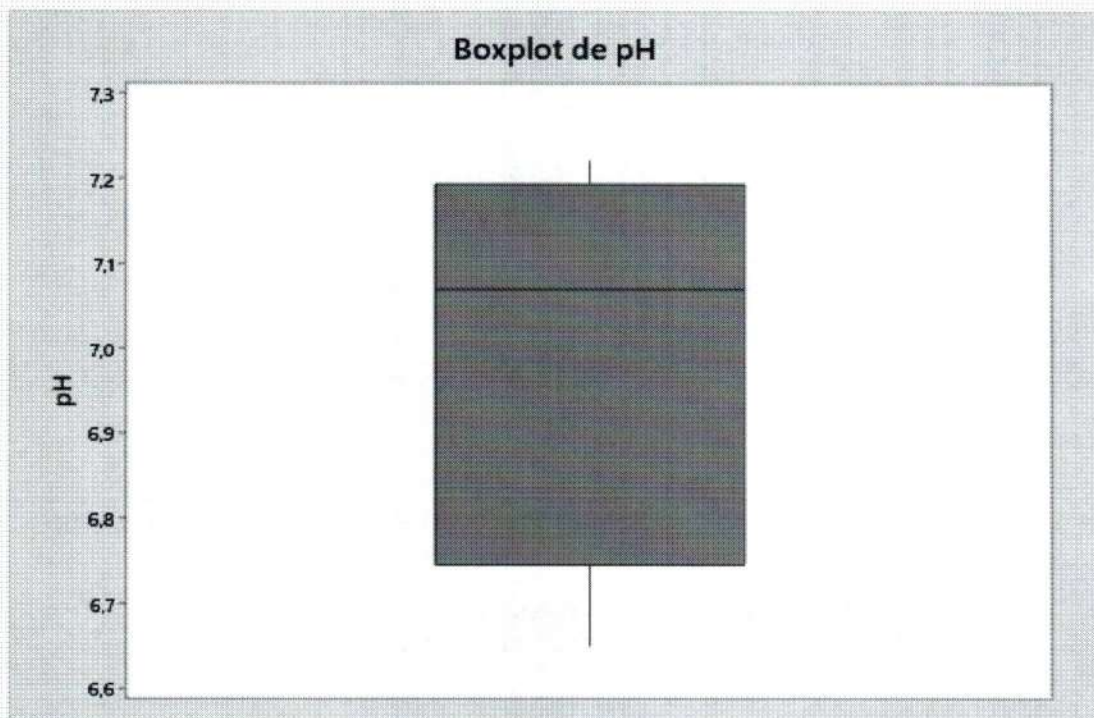
3.1. Análise da Variável pH

Tabela 24. Estatísticas básicas descritivas da variável pH na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP				Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
		Média	DesvPad	Variância	CoefVar				
pH	1	7,1100	*	*	*	* 7,1100	7,1100	7,1100	7,1100
	2	6,6500	*	*	*	* 6,6500	6,6500	6,6500	6,6500
	3	7,2200	*	*	*	* 7,2200	7,2200	7,2200	7,2200
	4	7,0300	*	*	*	* 7,0300	7,0300	7,0300	7,0300

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

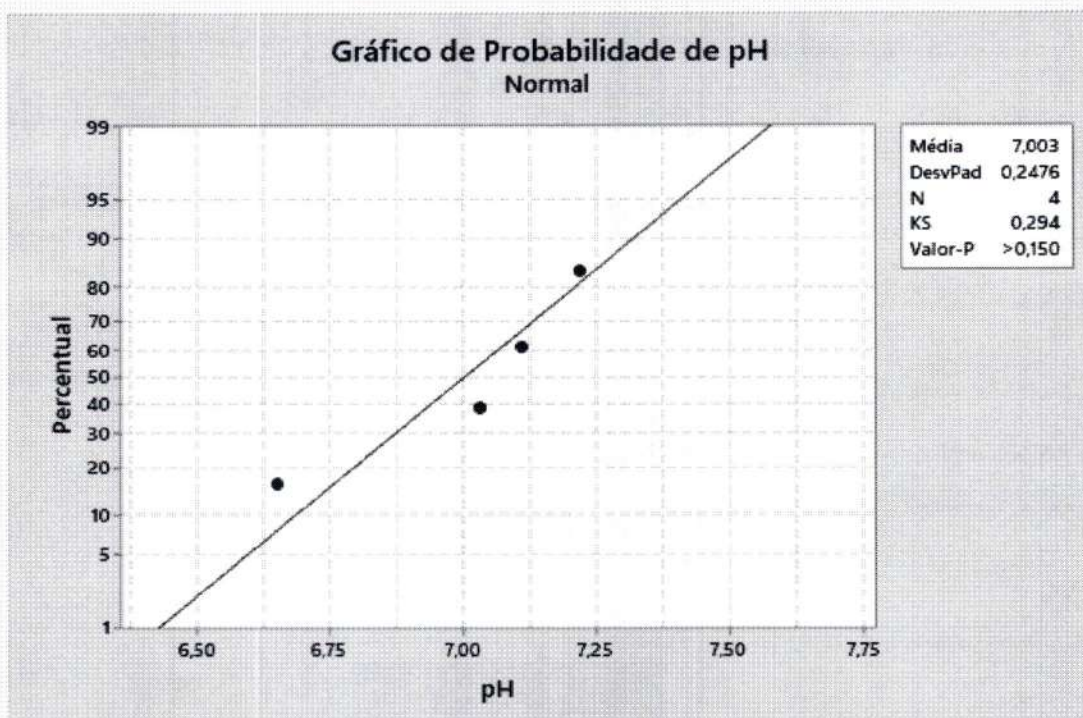
Figura 41. Boxplot da variável pH na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value $> 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 42.).

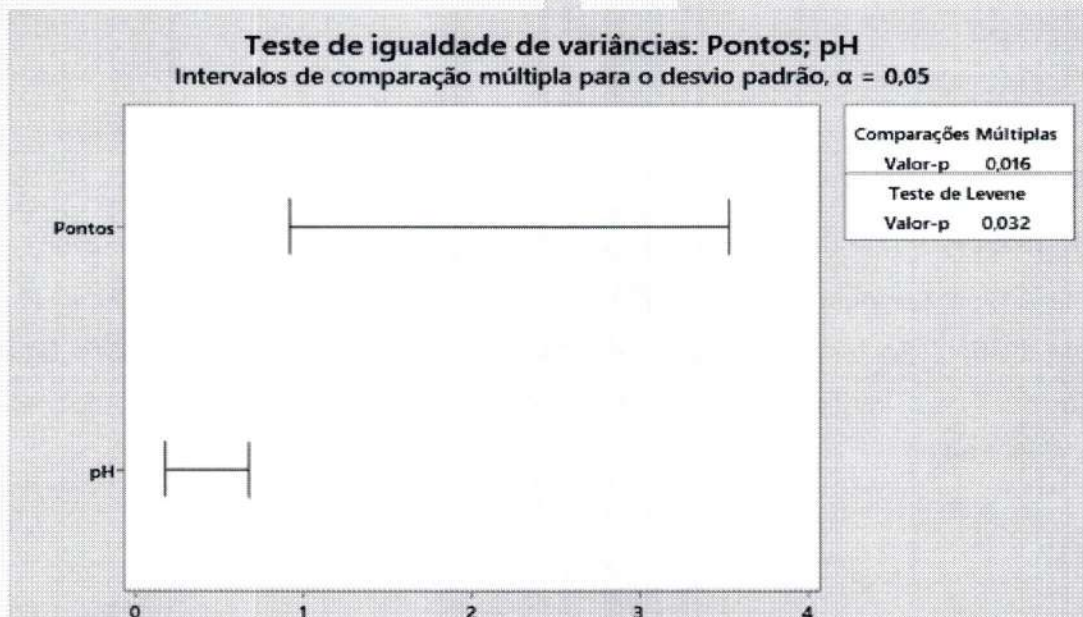
Figura 42. Teste normalidade da variável Ph na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,032$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 43.).

Figura 43. Teste de igualdade das variâncias da variável Ph na Coleta 3. Vassouras. 2022.



O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 25.).

Tabela 25. Análise da variância (ANOVA) da variável pH na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
pH	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável pH entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

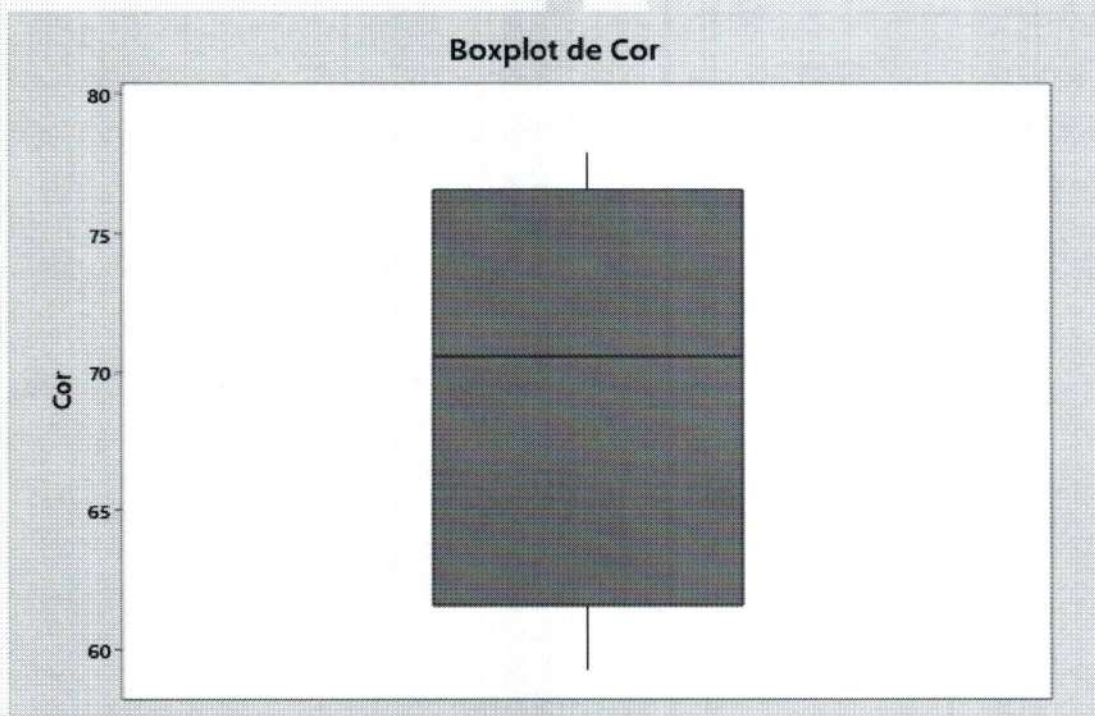
3.2. Análise da Variável Cor

Tabela 26. Estatísticas básicas descritivas da variável Cor na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP								
		Média	Média	DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
Cor	1	72,700	*	*	*	* 72,700	72,700	72,700	72,700	
	2	77,900	*	*	*	* 77,900	77,900	77,900	77,900	
	3	59,300	*	*	*	* 59,300	59,300	59,300	59,300	
	4	68,500	*	*	*	* 68,500	68,500	68,500	68,500	

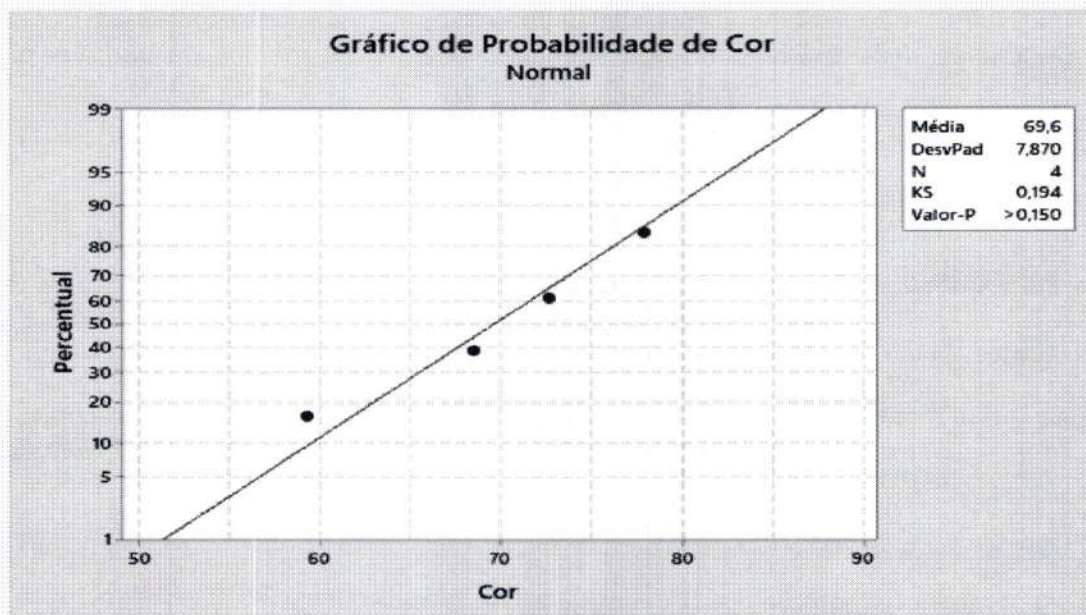
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 44. Boxplot da variável Cor na Coleta 3. Vassouras. 2022.



O p-value > 0,150 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 45.)

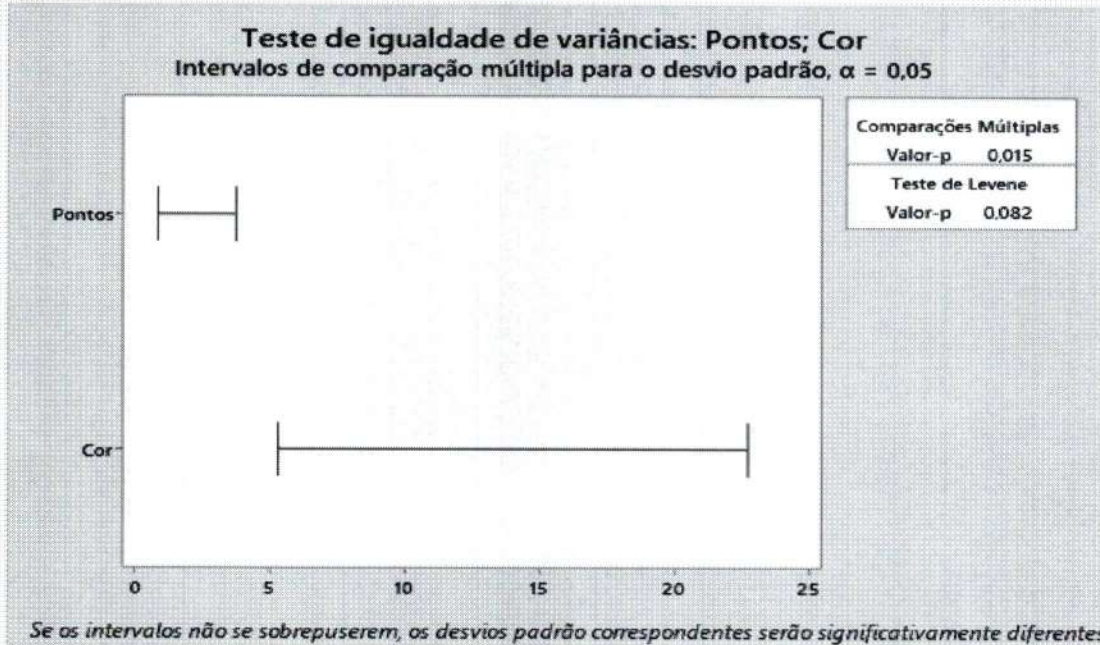
Figura 45. Teste normalidade da variável Cor na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,082 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 46.).

Figura 46. Teste de igualdade das variâncias da variável Cor na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 27.).

Tabela 27. Análise da variância (ANOVA) da variável Cor na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cor	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cor entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

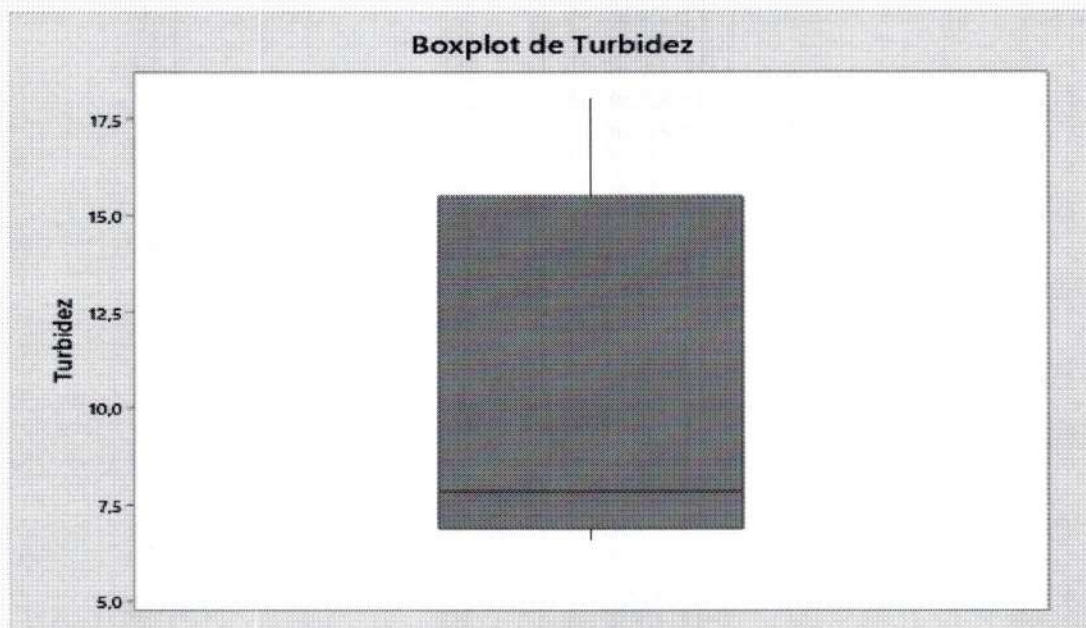
3.3. Análise da Variável Turbidez

Tabela 28. Estatísticas básicas descritivas da variável Turbidez na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP				CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
		Média	Média	DesvPad	Variância					
Turbidez	1	18,000	*	*	*	* 18,000	18,000	18,000	18,000	
	2	6,6000	*	*	*	* 6,6000	6,6000	6,6000	6,6000	
	3	7,7000	*	*	*	* 7,7000	7,7000	7,7000	7,7000	
	4	7,9800	*	*	*	* 7,9800	7,9800	7,9800	7,9800	

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
universidadevassouras.edu.br

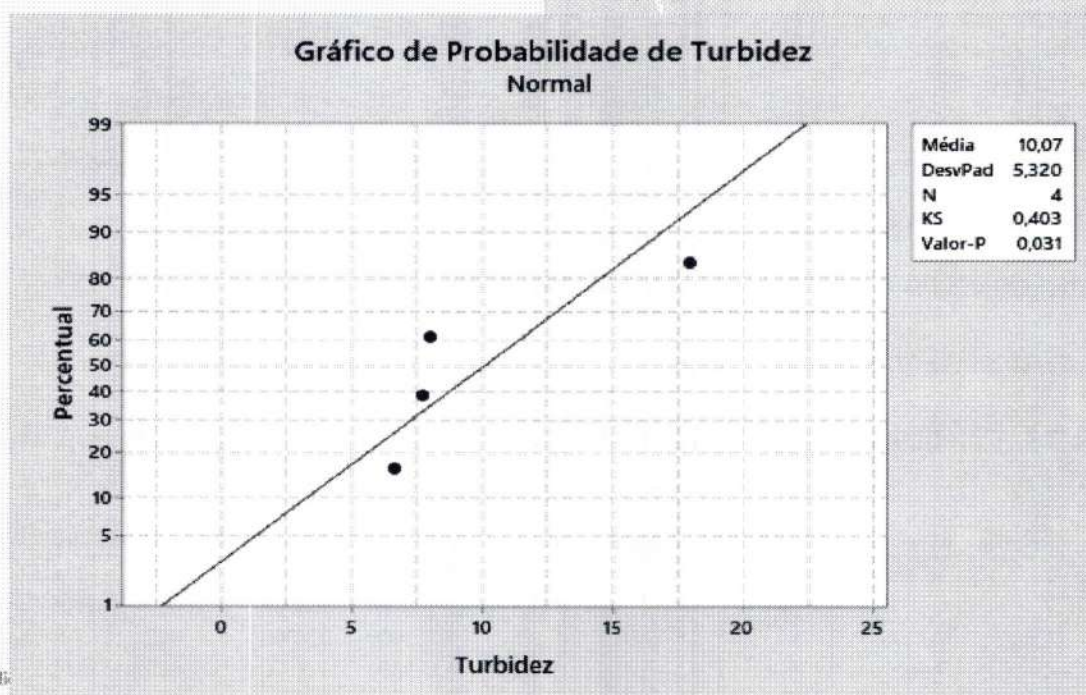
Figura 47. Boxplot da variável Turbidez na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value 0,031 é menor que o nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) então aceita-se a hipótese alternativa de que os dados não possuem distribuição normal. Como os dados não possuem distribuição normal, não é necessário fazer o teste de homocedasticidade (Figura 48.).

Figura 48. Teste normalidade da variável Turbidez na Coleta 3. Vassouras. 2022.



O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 29.).

Tabela 29. Análise da variância (ANOVA) da variável Turbidez na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Turbidez	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Turbidez entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

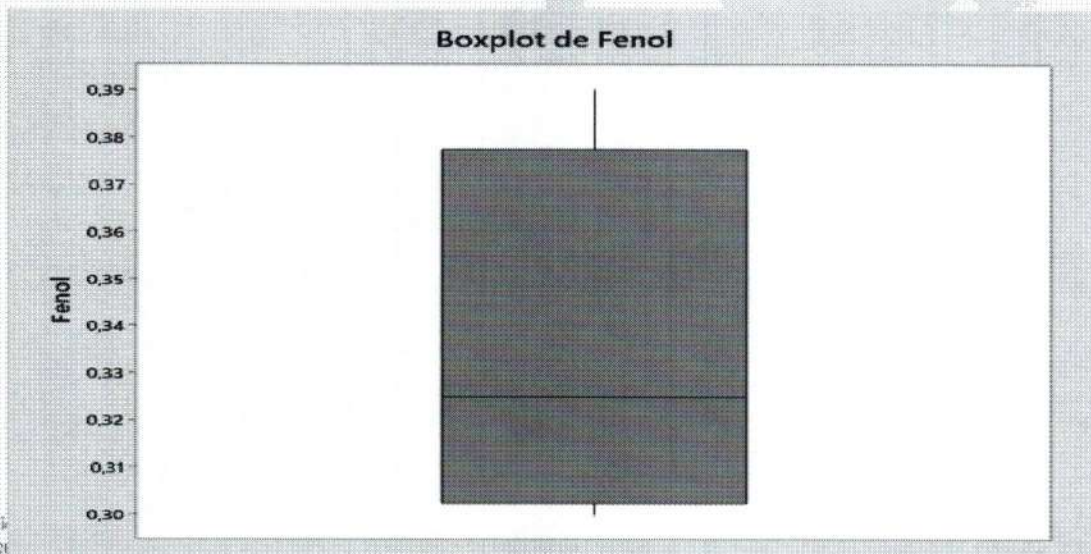
3.4. Análise da Variável Fenol

Tabela 30. Estatísticas básicas descritivas da variável Fenol na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP							
		Média	Média	DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana
Fenol	1	0,31000	*	*	*	*	0,31000	0,31000	0,31000
	2	0,34000	*	*	*	*	0,34000	0,34000	0,34000
	3	0,30000	*	*	*	*	0,30000	0,30000	0,30000
	4	0,39000	*	*	*	*	0,39000	0,39000	0,39000
Variável	Pontos	Máximo							
Fenol	1	0,31000							
	2	0,34000							
	3	0,30000							
	4	0,39000							

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 49. Boxplot da variável Fenol na Coleta 3. Vassouras. 2022.

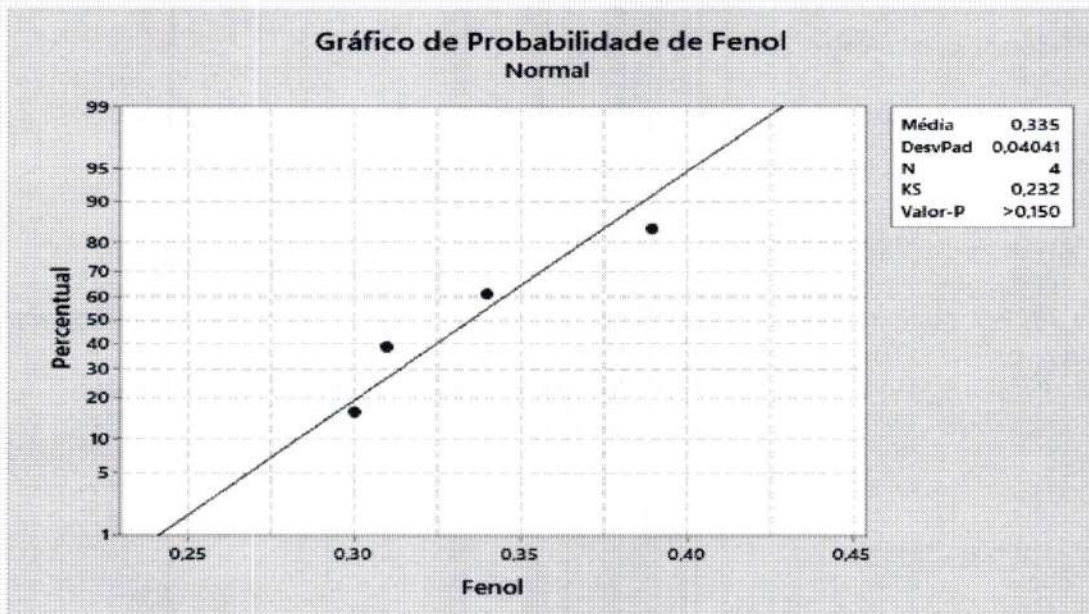


Av. Expedi
nº280, Cet
CNPJ 13.416.017/0017-18 | Tel: (24) 2471-8290
universidadevassouras.edu.br

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 50.).

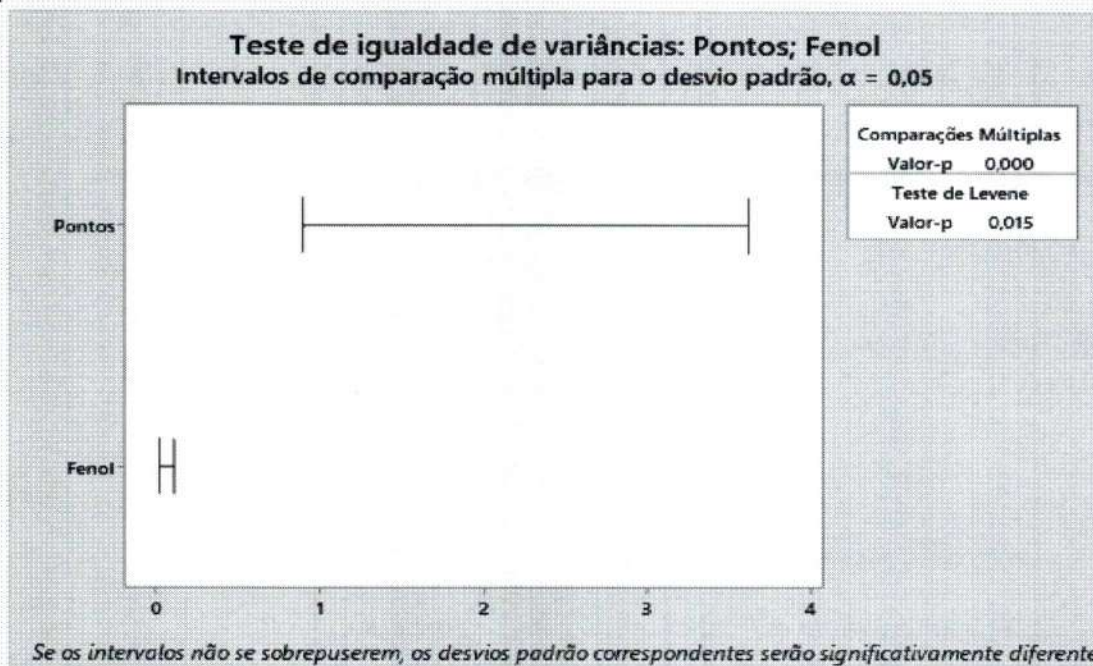
Figura 50. Teste normalidade da variável Fenol na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,015$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 51.).

Figura 51. Teste de igualdade das variâncias da variável Fenol na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 31.).

Tabela 31. Análise da variância (ANOVA) da variável Fenol na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fenol	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fenol entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

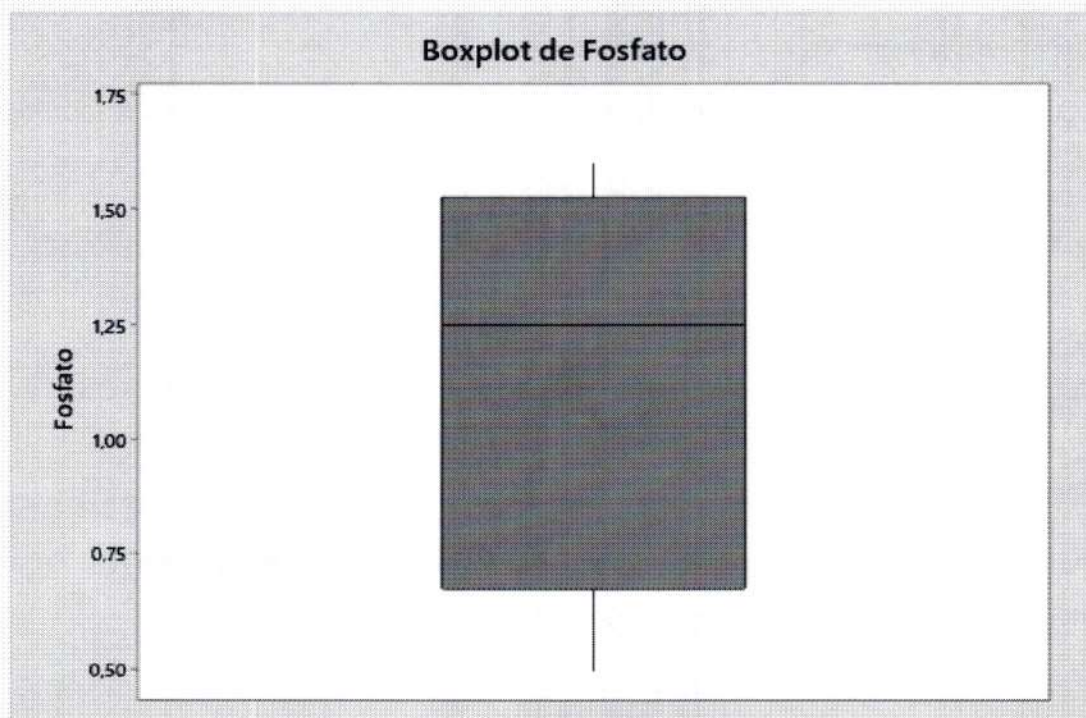
3.5. Análise da Variável Fosfato

Tabela 32. Estatísticas básicas descritivas da variável Fosfato na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	Média	EP				Soma	Mínimo	Mediana
			Média	DesvPad	Variância	CoefVar			
Fosfato	1	1,6000	*	*	*	*	1,6000	1,6000	1,6000
	2	1,3000	*	*	*	*	1,3000	1,3000	1,3000
	3	0,50000	*	*	*	*	0,50000	0,50000	0,50000
	4	1,2000	*	*	*	*	1,2000	1,2000	1,2000
Variável	Pontos	Máximo							
Fosfato	1	1,6000							
	2	1,3000							
	3	0,50000							
	4	1,2000							

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

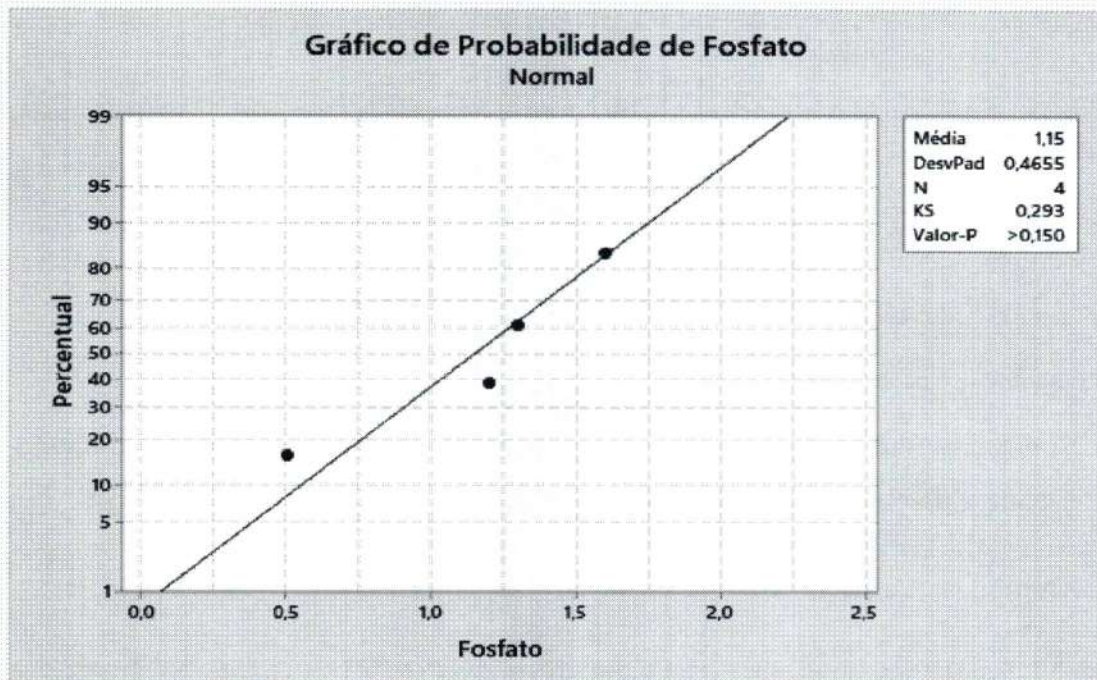
Figura 52. Boxplot da variável Fosfato na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na

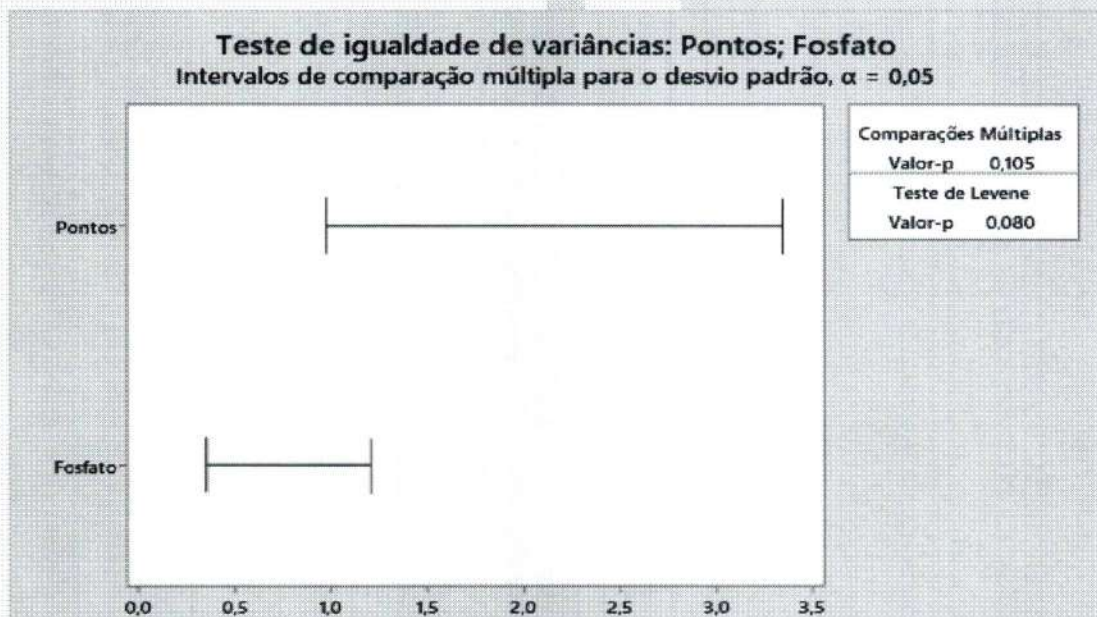
Figura 53. Teste normalidade da variável Fosfato na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,080$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 54.).

Figura 54. Teste de igualdade das variâncias da variável Fosfato na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Av. Expediente nº280, Cx. Postal 247, 24701-900 Vassouras, RJ. Telefone: (24) 3471-8200. www.universidadevassouras.edu.br

Se os intervalos não se sobrepuserem, os desvios padrão correspondentes serão significativamente diferentes.

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 33.).

Tabela 33. Análise da variância (ANOVA) da variável Fosfato na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fosfato	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fosfato entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

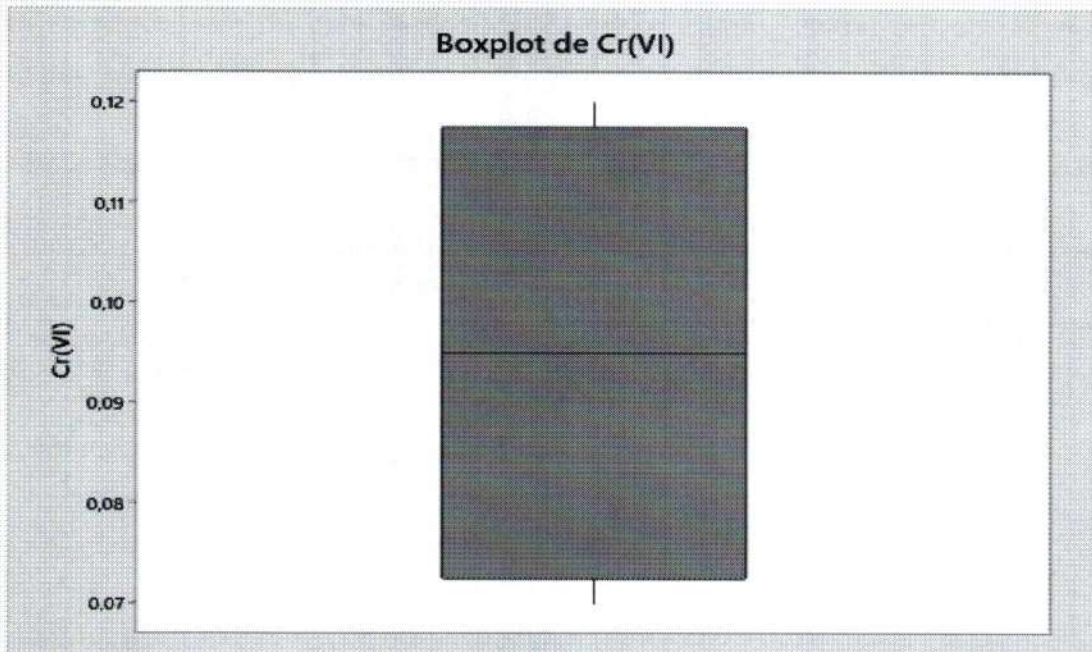
3.6. Análise da Variável Cr(VI)

Tabela 34. Estatísticas básicas descritivas da variável Cr(VI) na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP			CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana
		Média	Média	DesvPad				
Cr(VI)	1	0,11000	*	*	*	0,11000	0,11000	0,11000
	2	0,080000	*	*	*	0,080000	0,080000	0,080000
	3	0,070000	*	*	*	0,070000	0,070000	0,070000
	4	0,12000	*	*	*	0,12000	0,12000	0,12000
Variável	Pontos	Máximo						
Cr(VI)	1	0,11000						
	2	0,080000						
	3	0,070000						
	4	0,12000						

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

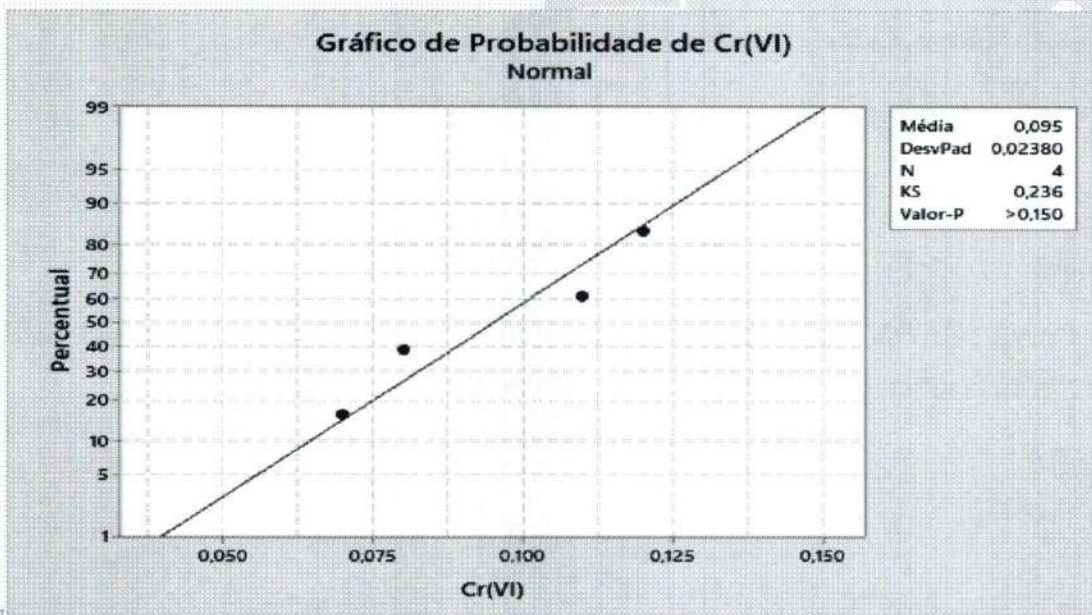
Figura 55. Boxplot da variável Cr(VI) na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 56.).

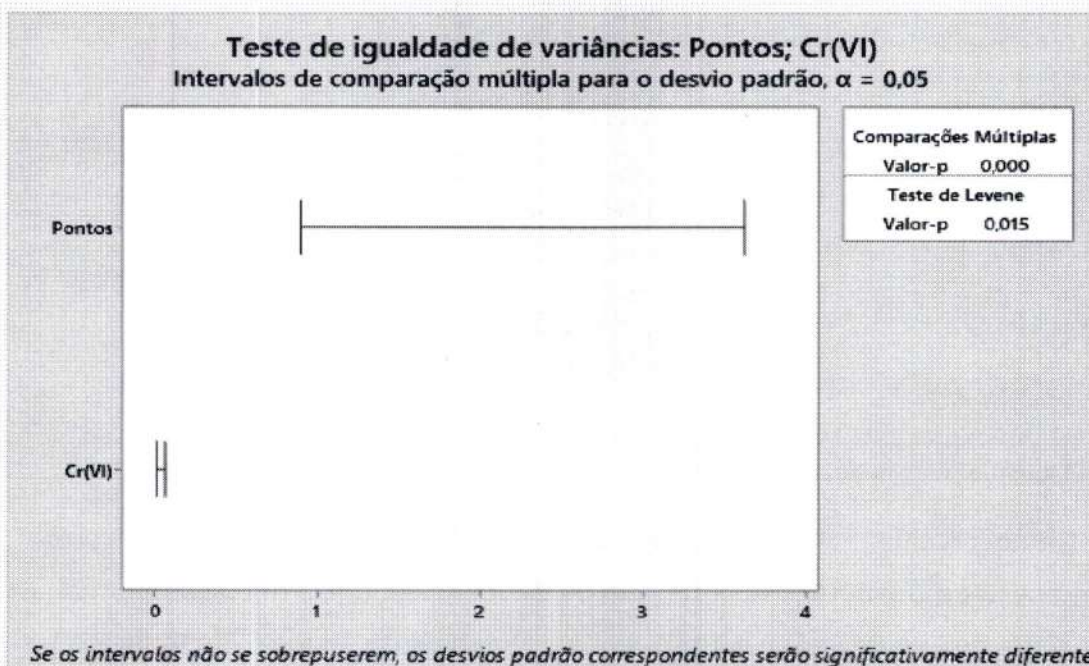
Figura 56. Teste normalidade da variável Cr(VI) na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Av. Expediente
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
CNPJ 32.410.037/0013-18 | tel (24) 2471-8200
universidadevassouras.edu.br

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,015$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 57.).

Figura 57. Teste de igualdade das variâncias da variável Ph na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O $p\text{-value} = *$ apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 35.).

Tabela 35. Análise da variância (ANOVA) da variável Cr(VI) na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cr(VI)	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fenol entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

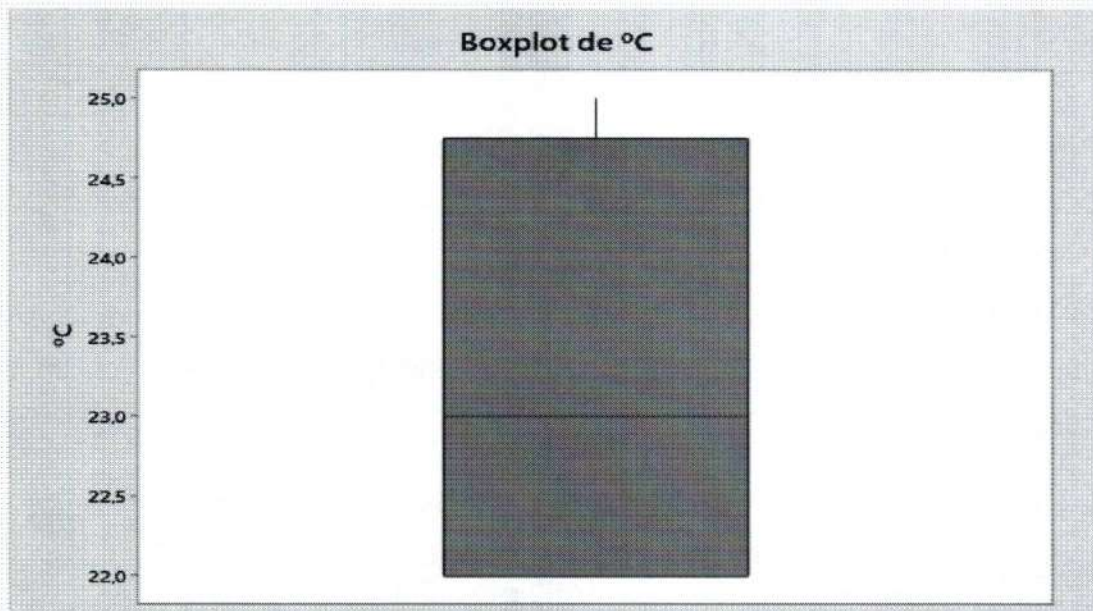
3.7. Análise da Variável °C

Tabela 36. Estatísticas básicas descritivas da variável °C na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP				Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
		Média	Média	DesvPad	Variância				
°C	1	22,000	*	*	*	* 22,000	22,000	22,000	22,000
	2	24,000	*	*	*	* 24,000	24,000	24,000	24,000
	3	25,000	*	*	*	* 25,000	25,000	25,000	25,000
	4	22,000	*	*	*	* 22,000	22,000	22,000	22,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

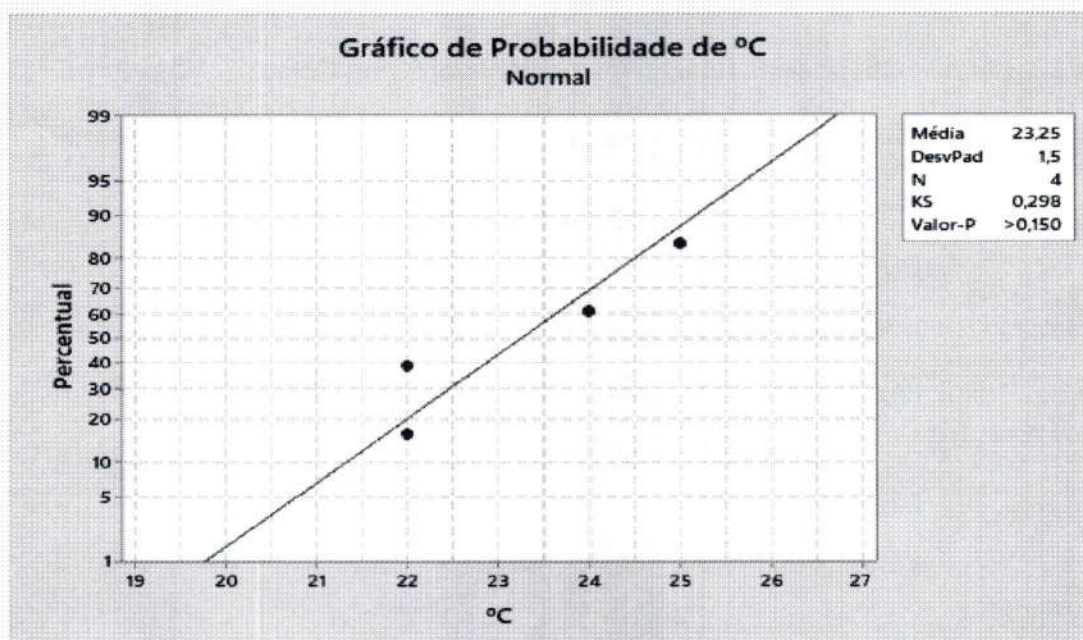
Figura 58. Boxplot da variável °C na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 59.).

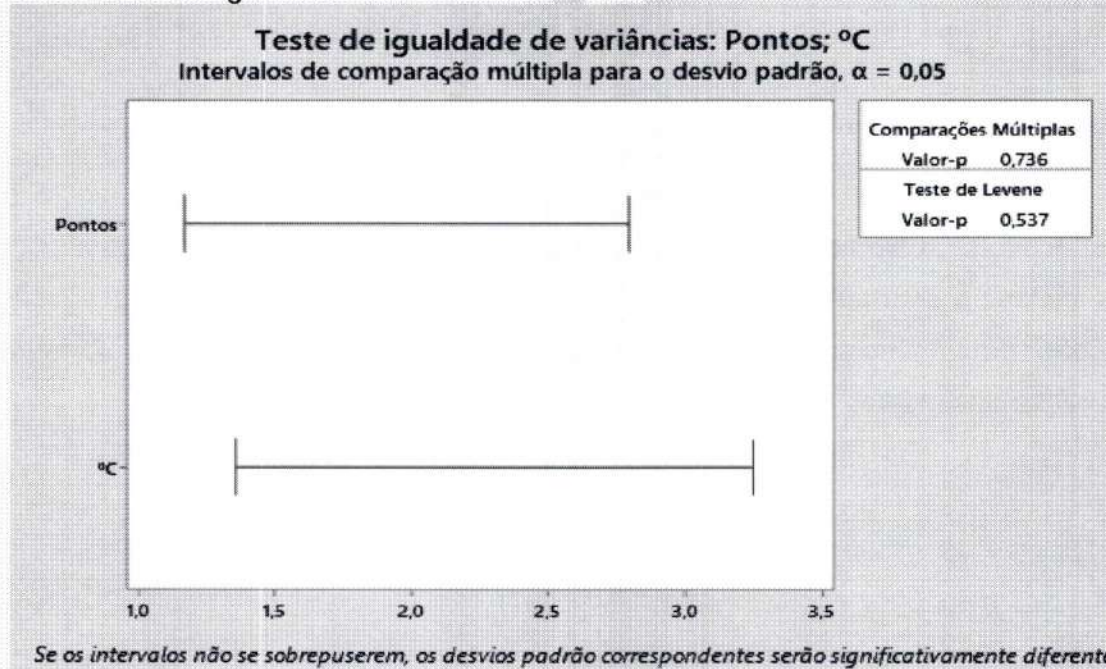
Figura 59. Teste normalidade da variável °C na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,537$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 60.).

Figura 60. Teste de igualdade das variâncias da variável °C na Coleta 3. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como p-value = 0,949 é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05) , aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 37.)

Tabela 37. Análise da variância (ANOVA) da variável °C na Coleta 3. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
°C	2	0,5000	0,2500	0,06	0,949
Erro	1	4,5000	4,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável °C entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

4. Coleta 4

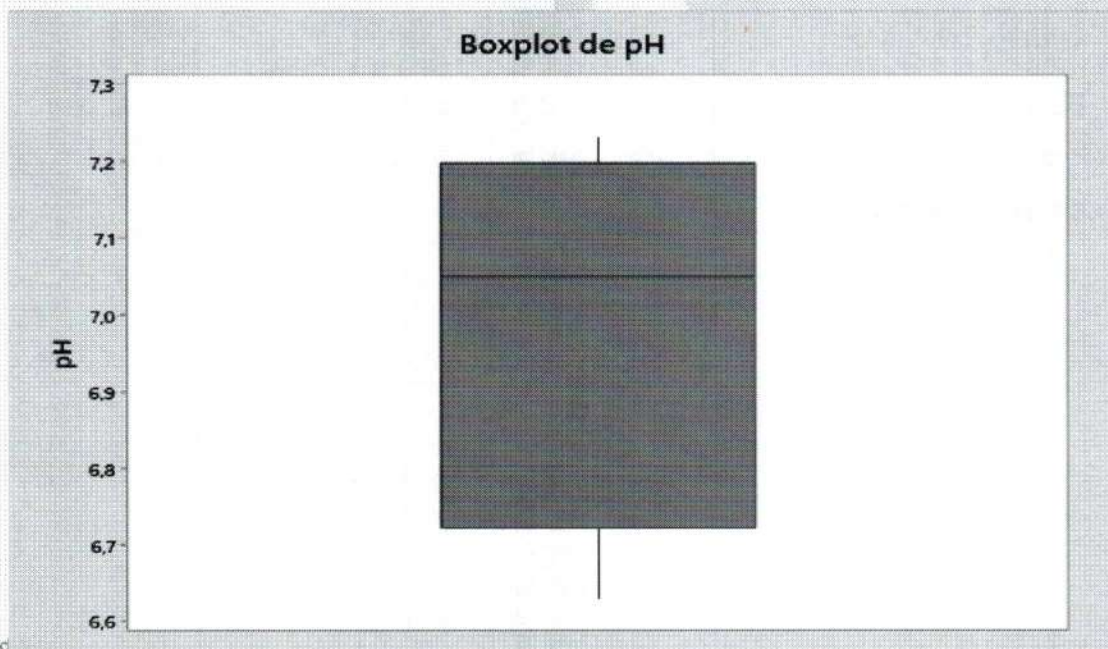
4.1. Análise da Variável pH

Tabela 38. Estatísticas básicas descritivas da variável pH na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP								
		Média	Média	DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
pH	1	7,1000	*	*	*	* 7,1000	7,1000	7,1000	7,1000	
	2	6,6300	*	*	*	* 6,6300	6,6300	6,6300	6,6300	
	3	7,2300	*	*	*	* 7,2300	7,2300	7,2300	7,2300	
	4	7,0000	*	*	*	* 7,0000	7,0000	7,0000	7,0000	

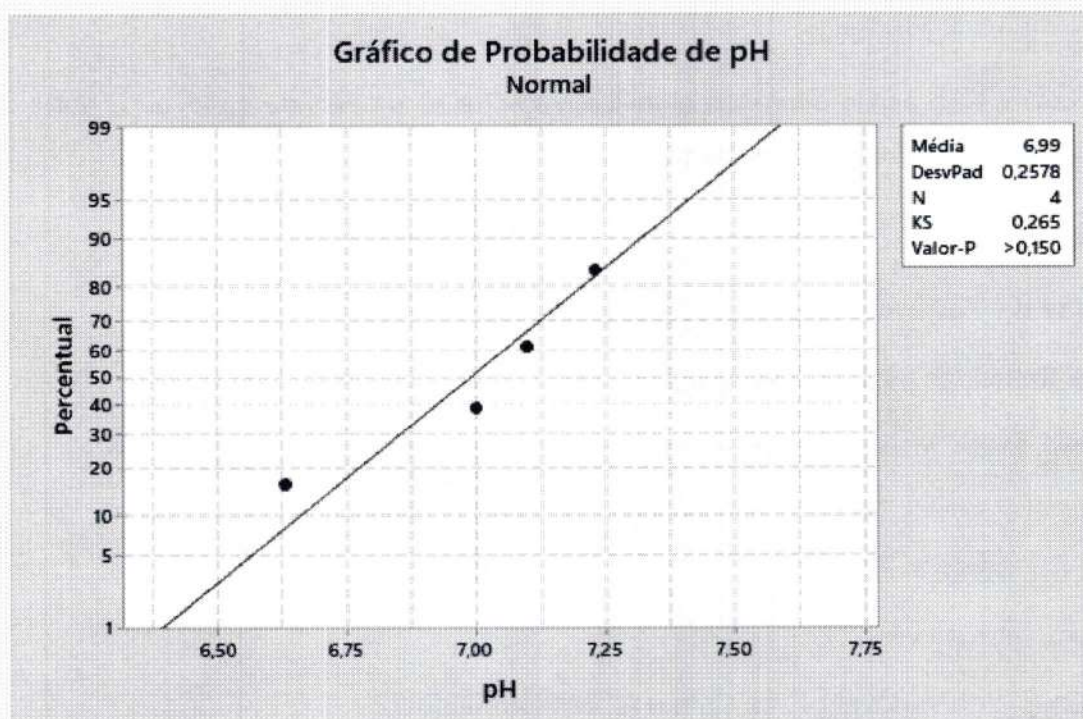
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 61. Boxplot da variável pH na Coleta 4. Vassouras. 2022.



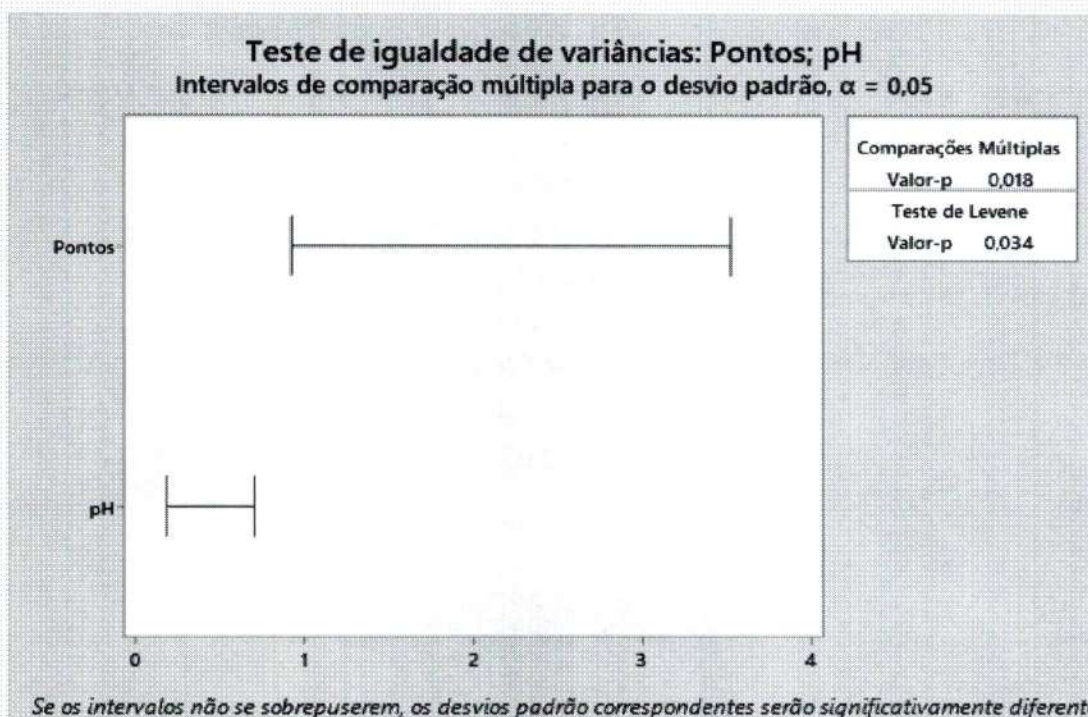
O p -value $> 0,150$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 62.).

Figura 62. Teste normalidade da variável Ph na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p -value = 0,034 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 63.).

Figura 63. Teste de igualdade das variâncias da variável Ph na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 39).

Tabela 39. Análise da variância (ANOVA) da variável pH na Coleta 1. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
pH	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável pH entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

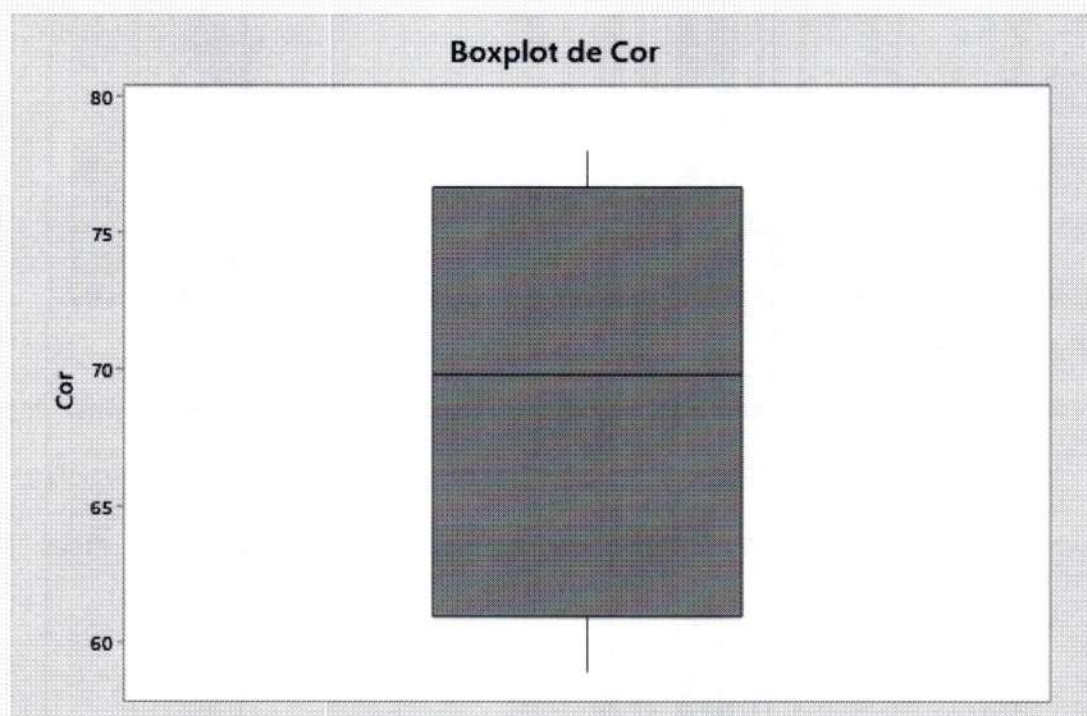
4.2. Análise da Variável Cor

Tabela 40. Estatísticas básicas descritivas da variável Cor na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	Média		DesvPad	Variância	CoefVar	Soma	Mínimo	Mediana	Máximo
		Média	EP							
Cor	1	72,700	*	*	*	*	* 72,700	72,700	72,700	72,700
	2	78,000	*	*	*	*	* 78,000	78,000	78,000	78,000
	3	59,000	*	*	*	*	* 59,000	59,000	59,000	59,000
	4	67,000	*	*	*	*	* 67,000	67,000	67,000	67,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

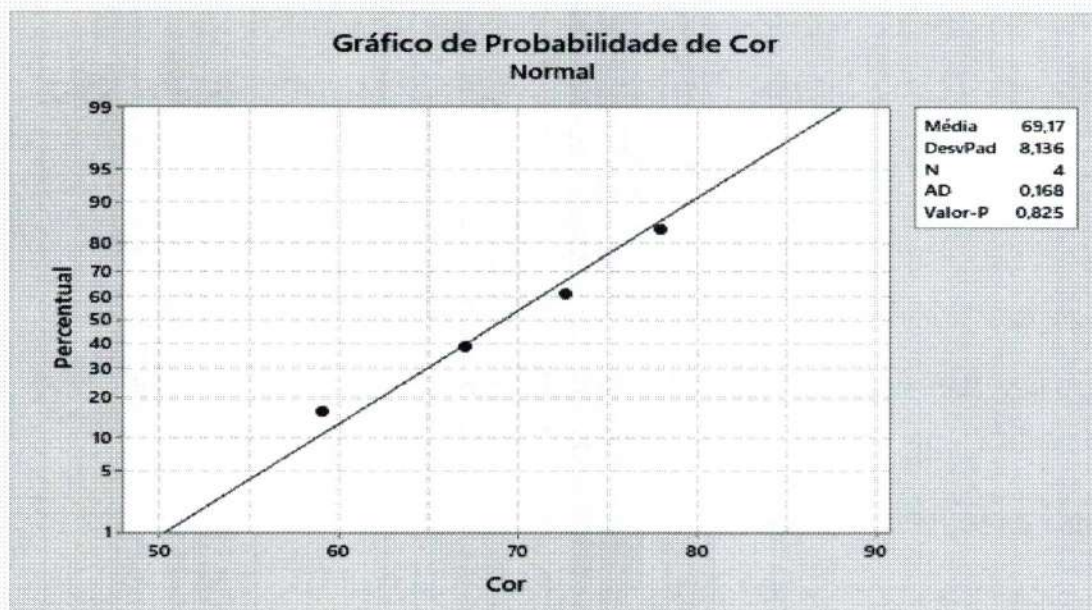
Figura 64. Boxplot da variável Cor na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p -value $> 0,825$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 65.).

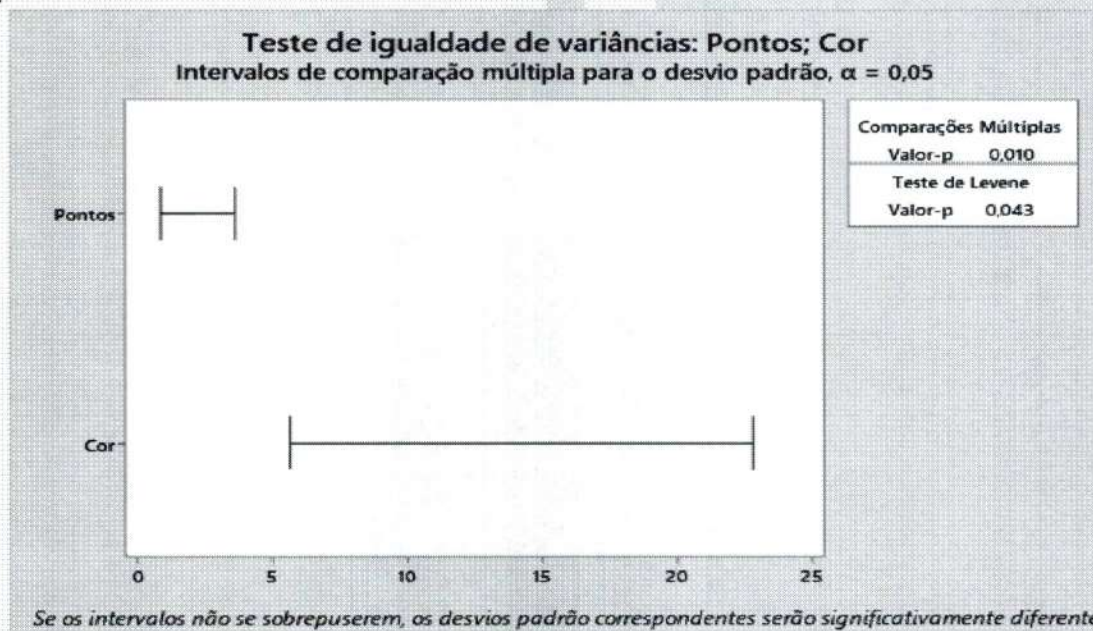
Figura 65. Teste normalidade da variável Cor na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,043$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 66.).

Figura 66. Teste de igualdade das variâncias da variável Cor na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 41.).

Tabela 41. Análise da variância (ANOVA) da variável Cor na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cor	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cor entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

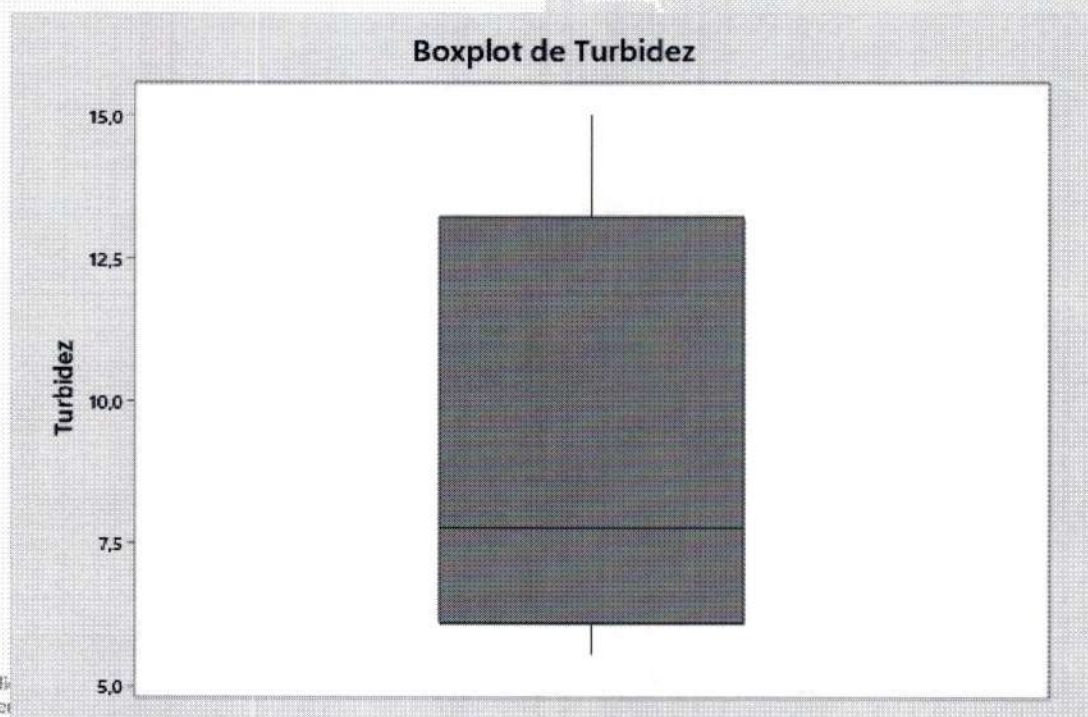
4.3. Análise da Variável Turbidez

Tabela 42. Estatísticas básicas descritivas da variável Turbidez na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Turbidez	1	1	0	15,000	*	*	15,000	*	15,000	*	15,000
	2	1	0	5,6000	*	*	5,6000	*	5,6000	*	5,6000
	3	1	0	7,9000	*	*	7,9000	*	7,9000	*	7,9000
	4	1	0	7,6500	*	*	7,6500	*	7,6500	*	7,6500

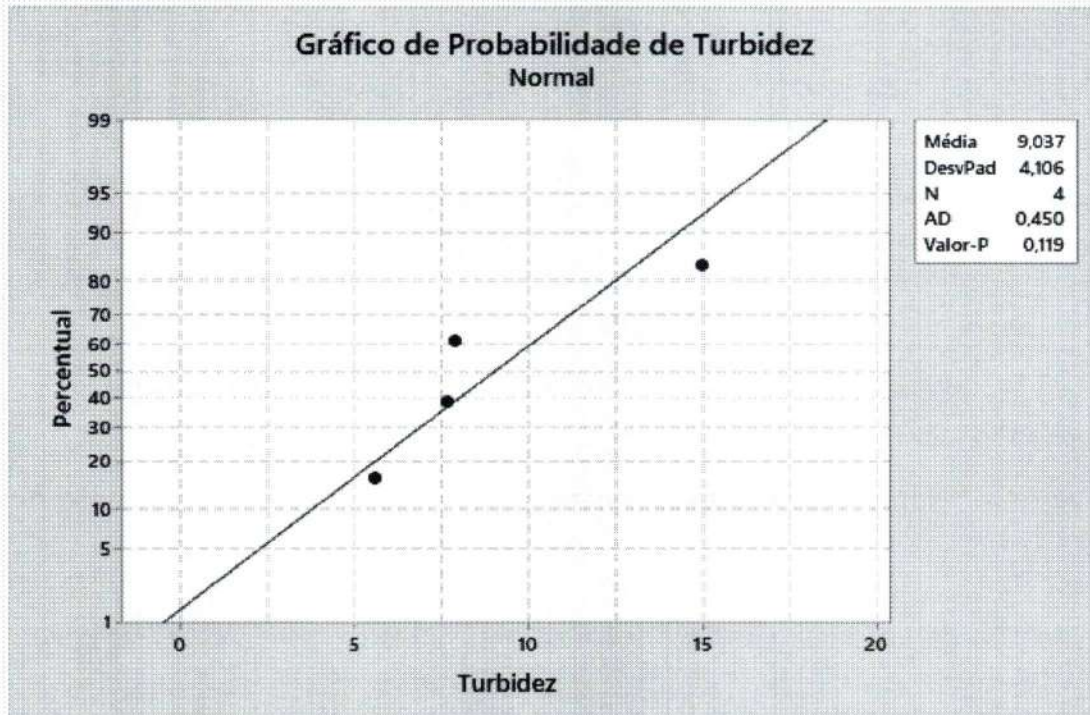
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 67. Boxplot da variável Turbidez na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Como $p\text{-value} > 0,119$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 68.).

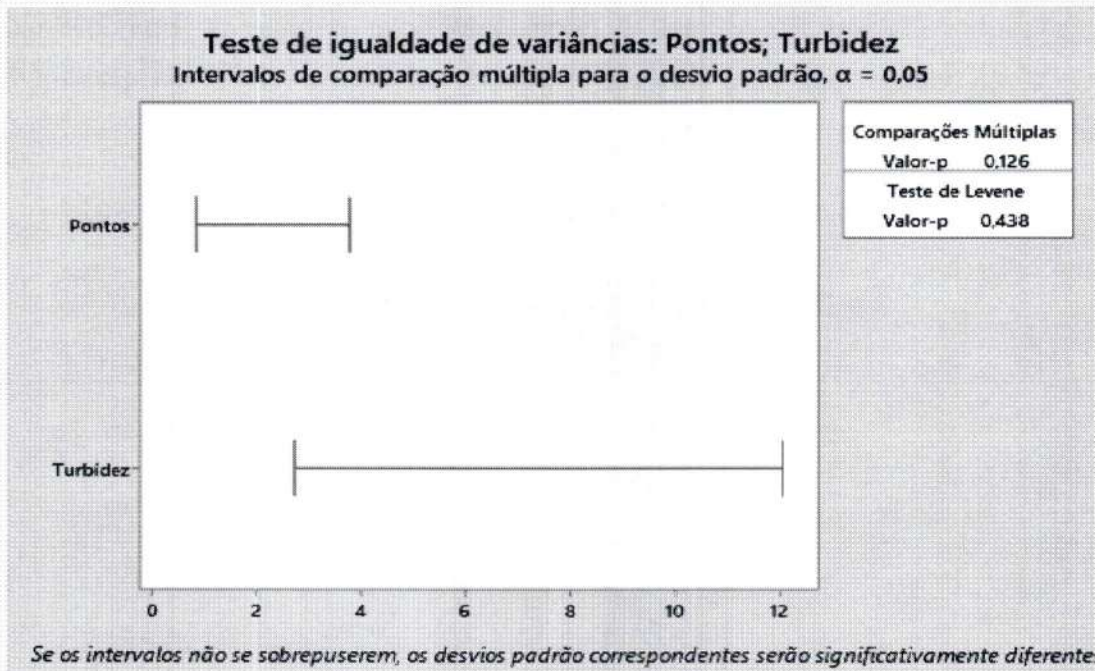
Figura 68. Teste normalidade da variável Turbidez na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,438$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 69.).

Figura 69. Teste de igualdade das variâncias da variável Turbidez na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 43.).

Tabela 43. Análise da variância (ANOVA) da variável Turbidez na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Turbidez	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Turbidez entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

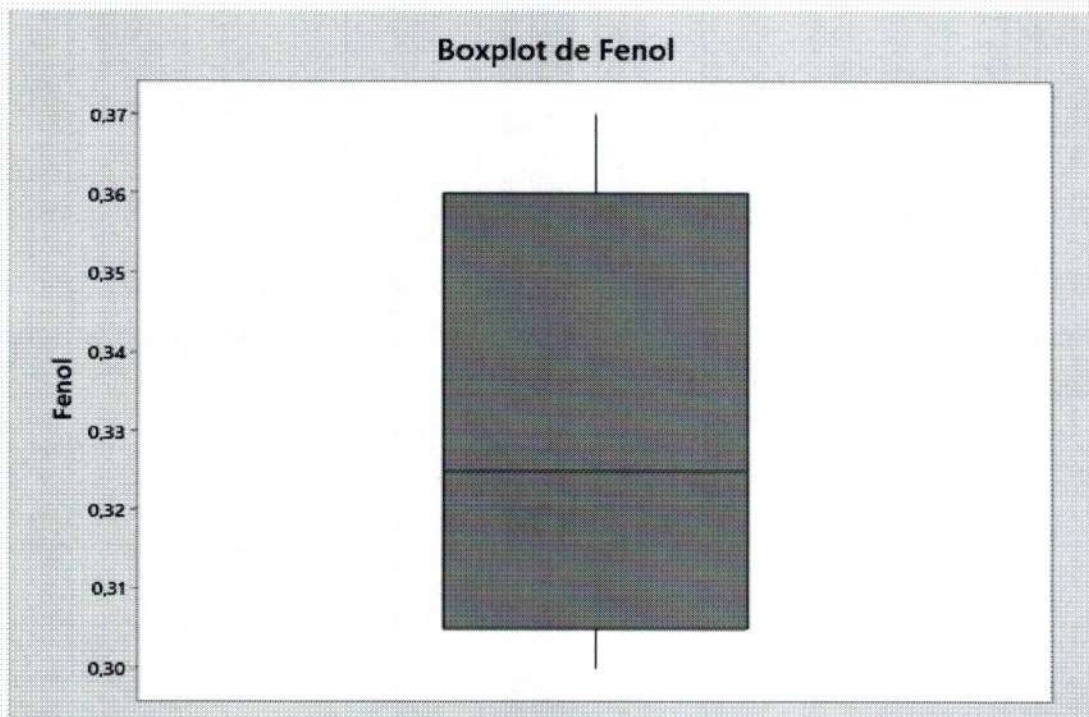
4.4. Análise da Variável Fenol

Tabela 44. Estatísticas básicas descritivas da variável Fenol na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Fenol	1	1	0	0,32000	*	*	0,32000	*	0,32000	*	0,32000
	2	1	0	0,37000	*	*	0,37000	*	0,37000	*	0,37000
	3	1	0	0,33000	*	*	0,33000	*	0,33000	*	0,33000
	4	1	0	0,30000	*	*	0,30000	*	0,30000	*	0,30000

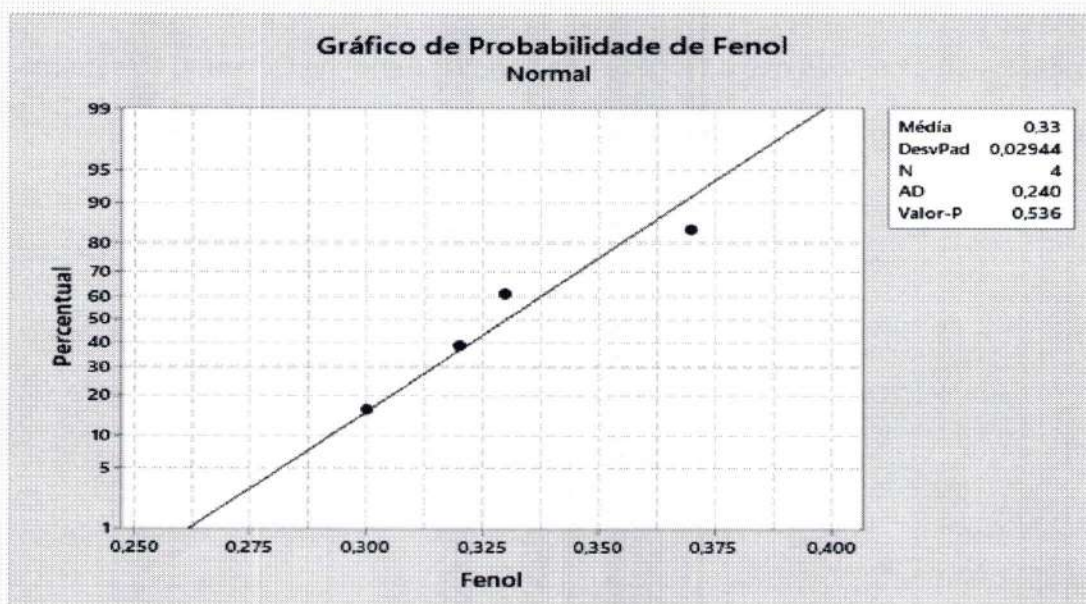
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 70. Boxplot da variável Fenol na Coleta 4. Vassouras. 2022.



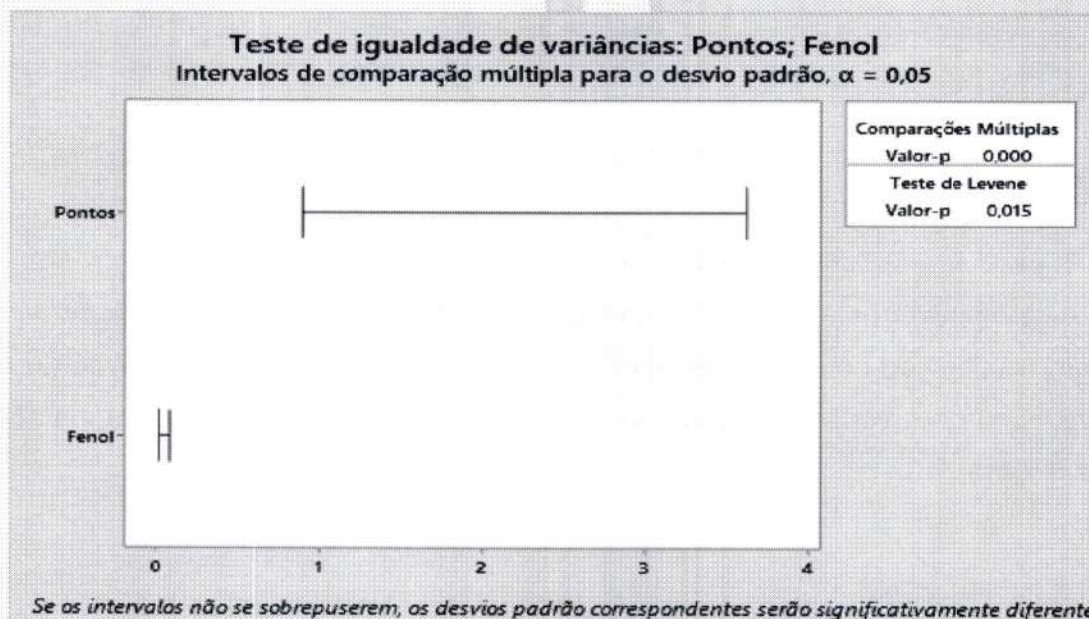
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p -value $> 0,536$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 71.).

Figura 71. Teste normalidade da variável Fenol na Coleta 4. Vassouras. 2022.


Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,015$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 72.).

Figura 72. Teste de igualdade das variâncias da variável Fenol na Coleta 4. Vassouras. 2022.


Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 45.).

Tabela 45. Análise da variância (ANOVA) da variável Fenol na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fenol	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Turbidez entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

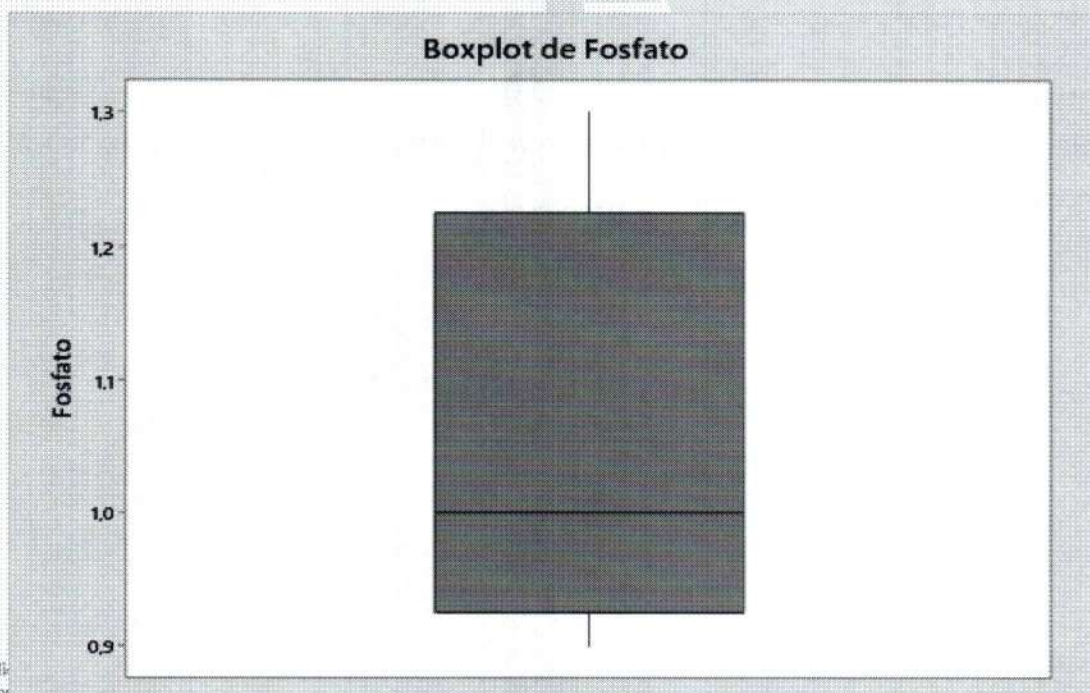
4.5. Análise da Variável Fosfato

Tabela 46. Estatísticas básicas descritivas da variável Fosfato na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Fosfato	1	1	0	1,3000	*	*	1,3000	*	1,3000	*	1,3000
	2	1	0	1,0000	*	*	1,0000	*	1,0000	*	1,0000
	3	1	0	0,90000	*	*	0,90000	*	0,90000	*	0,90000
	4	1	0	1,0000	*	*	1,0000	*	1,0000	*	1,0000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

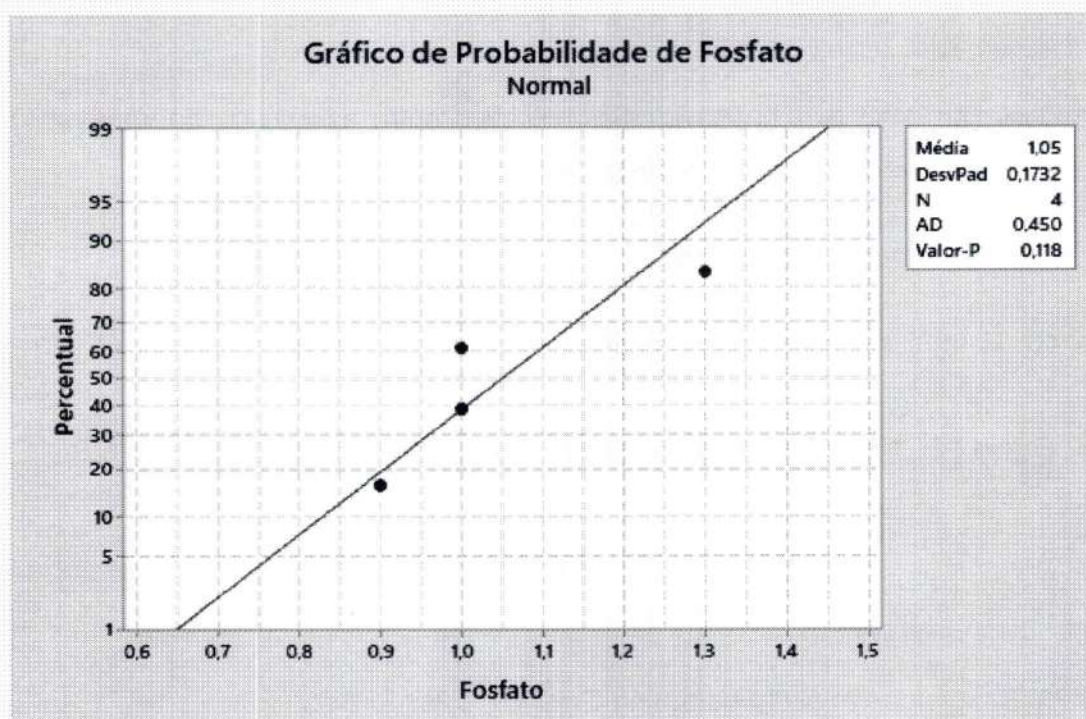
Figura 73. Boxplot da variável Fosfato na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Av. Exped.
nº280, Cet
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
universidadevassouras.edu.br

Como $p\text{-value} > 0,118$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 74.)

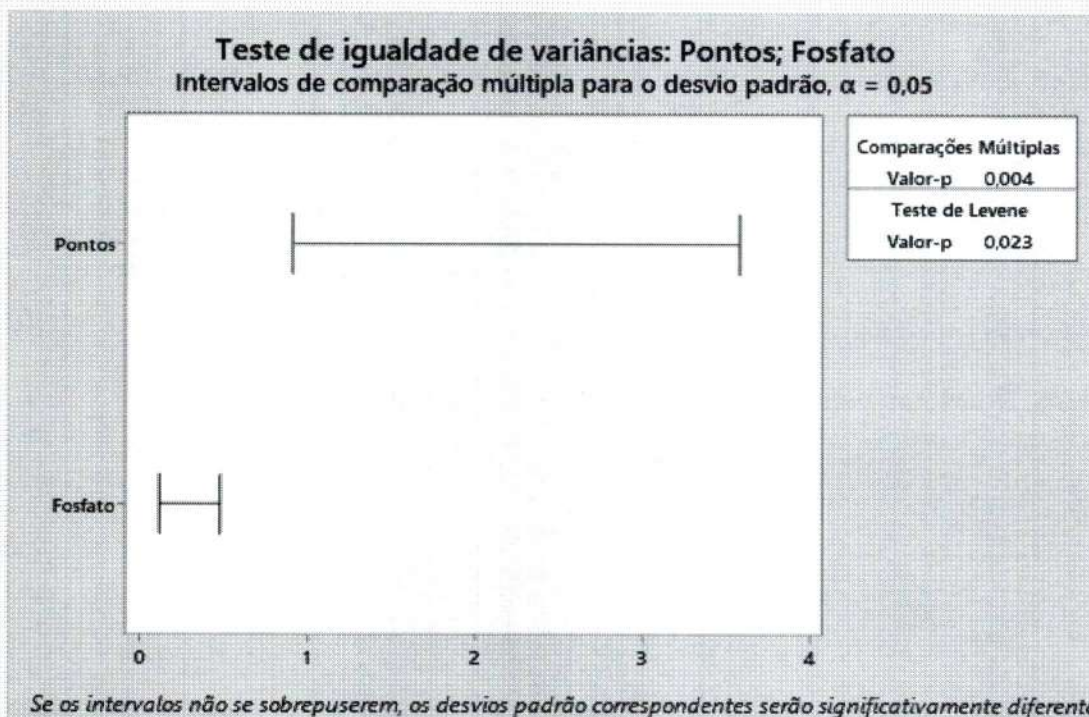
Figura 74. Teste normalidade da variável Fosfato na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,023$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 75.)

Figura 75. Teste de igualdade das variâncias da variável Fosfato na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} = 0,632$ é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 47.).

Tabela 47. Análise da variância (ANOVA) da variável Fosfato na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fosfato	2	3,000	1,500	0,75	0,632
Erro	1	2,000	2,000		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fosfato entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

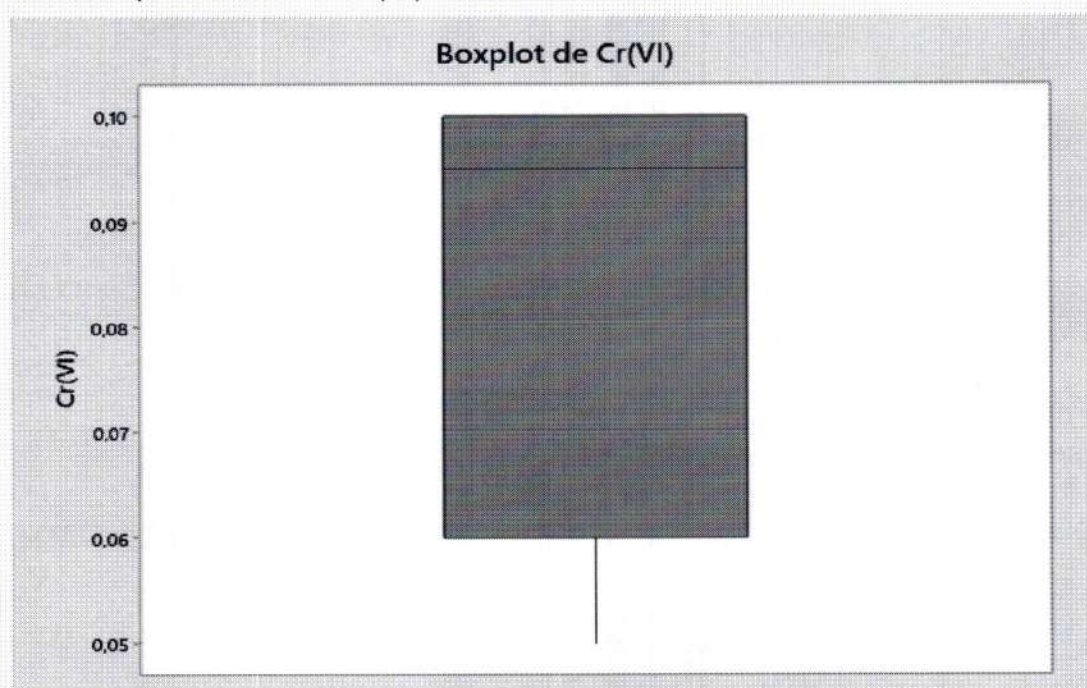
4.6. Análise da Variável Cr(VI)

Tabela 48. Estatísticas básicas descritivas da variável Cr(VI) na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Cr(VI)	1	1	0	0,10000	*	*	0,10000	*	0,10000	*	0,10000
	2	1	0	0,050000	*	*	0,050000	*	0,050000	*	0,050000
	3	1	0	0,090000	*	*	0,090000	*	0,090000	*	0,090000
	4	1	0	0,10000	*	*	0,10000	*	0,10000	*	0,10000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

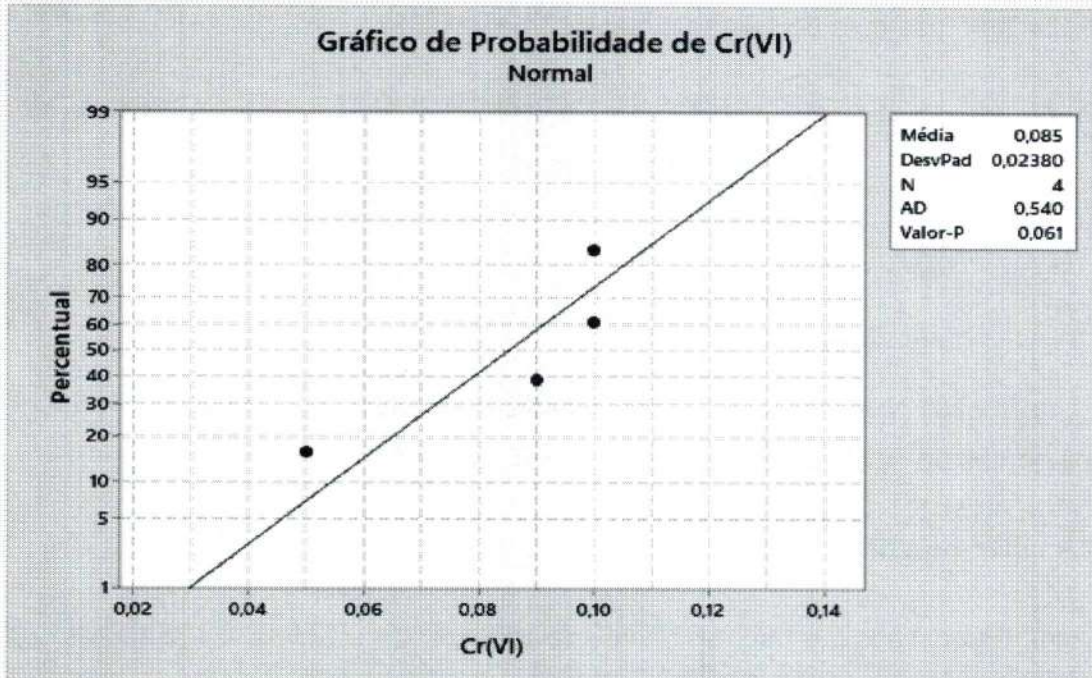
Figura 76. Boxplot da variável Cr(VI) na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,061$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 77.).

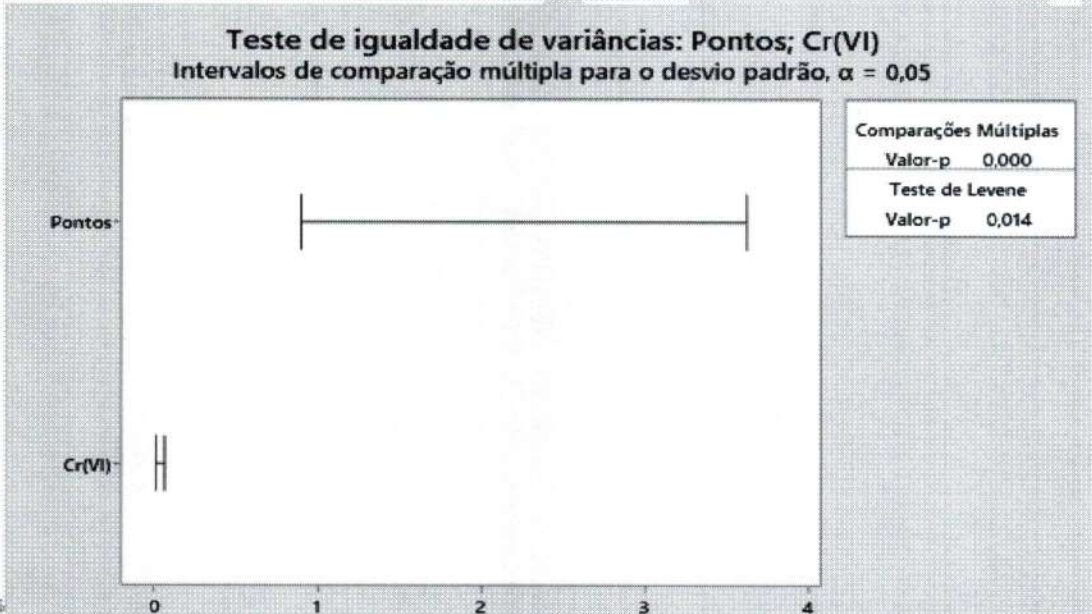
Figura 77. Teste normalidade da variável Cr(VI) na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,014$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 78.).

Figura 78. Teste de igualdade das variâncias da variável Cr(VI) na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} = 0,949$ é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 49.).

Tabela 49. Análise da variância (ANOVA) da variável Cr(VI) na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cr(VI)	2	0,5000	0,2500	0,06	0,949
Erro	1	4,5000	4,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cr(VI) entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

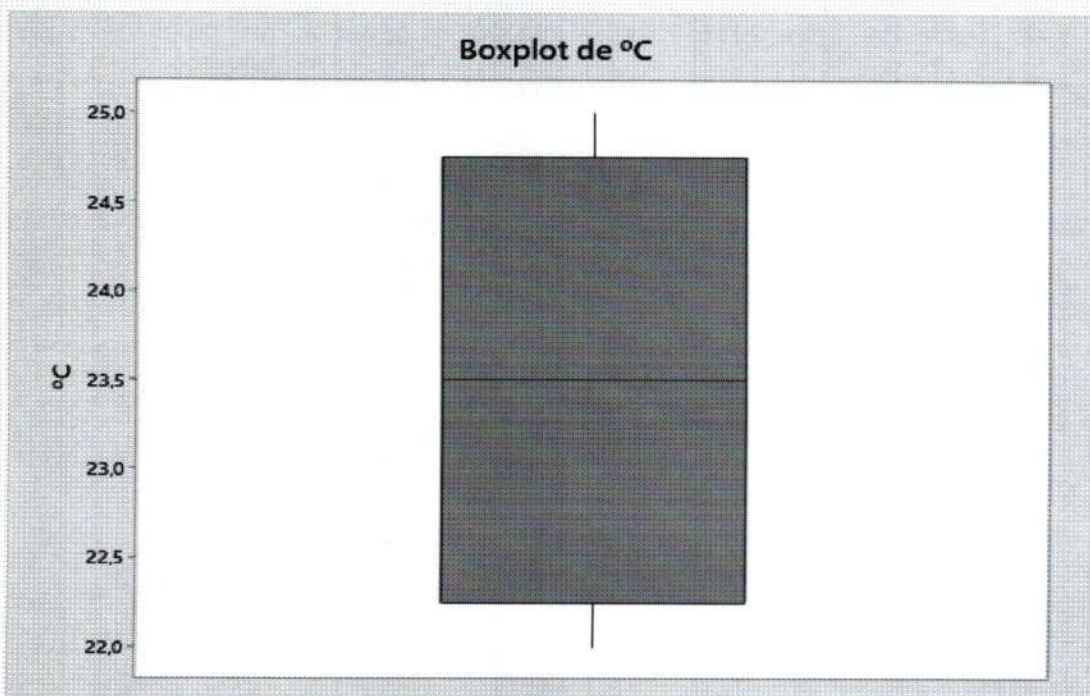
4.7. Análise da Variável °C

Tabela 50. Estatísticas básicas descritivas da variável °C na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
°C	1	1	0	23,000	*	*	23,000	*	23,000	*	23,000
	2	1	0	25,000	*	*	25,000	*	25,000	*	25,000
	3	1	0	24,000	*	*	24,000	*	24,000	*	24,000
	4	1	0	22,000	*	*	22,000	*	22,000	*	22,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

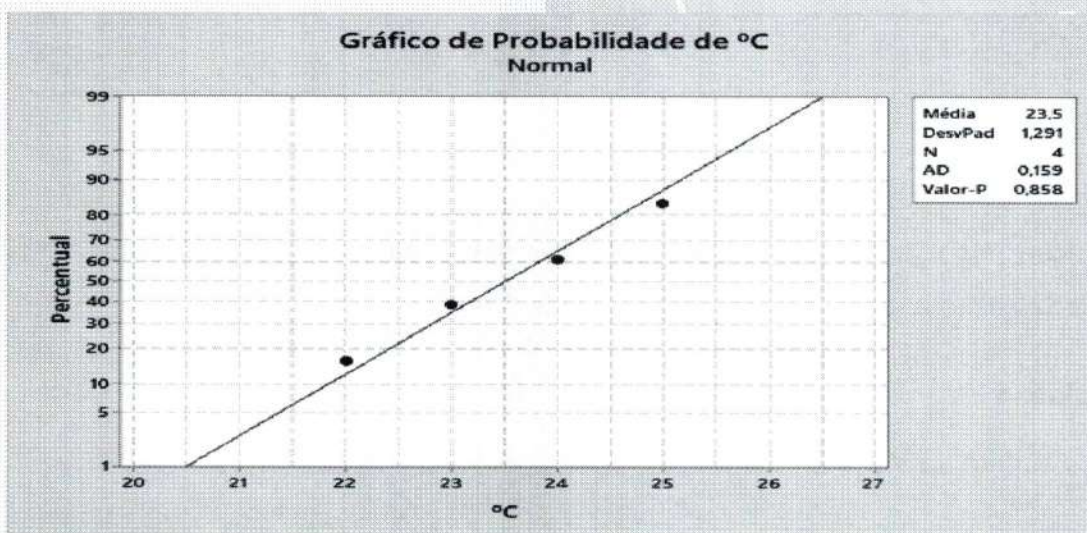
Figura 79. Boxplot da variável °C na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value $> 0,858$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 80.).

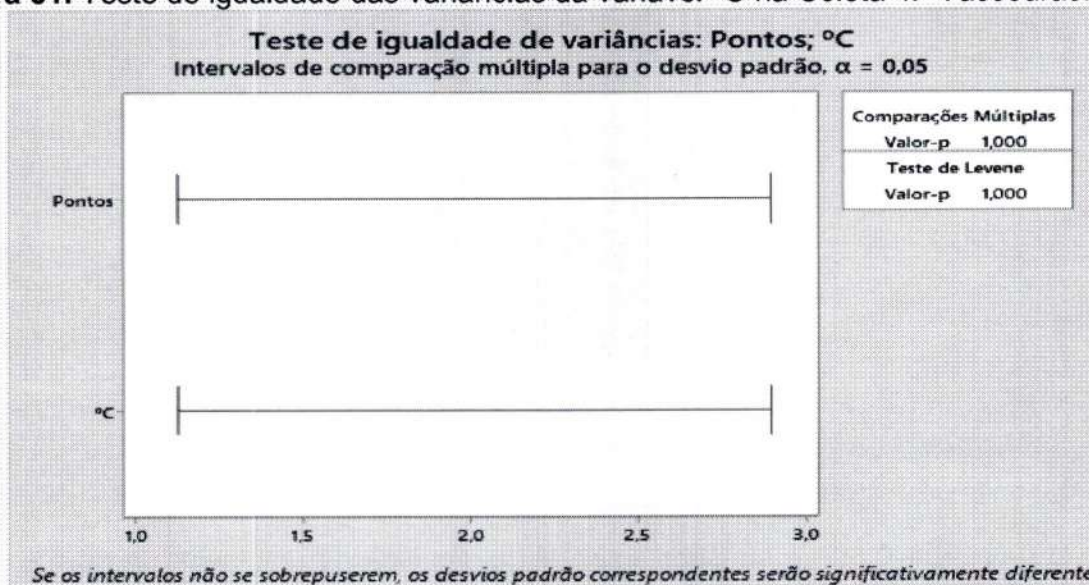
Figura 80. Teste normalidade da variável °C na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 1,000$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 81.).

Figura 81. Teste de igualdade das variâncias da variável °C na Coleta 4. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O $p\text{-value} = *$ apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 51.).

Tabela 51. Análise da variância (ANOVA) da variável °C na Coleta 4. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
°C	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável °C entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

5. Coleta 5

5.1. Análise da Variável pH

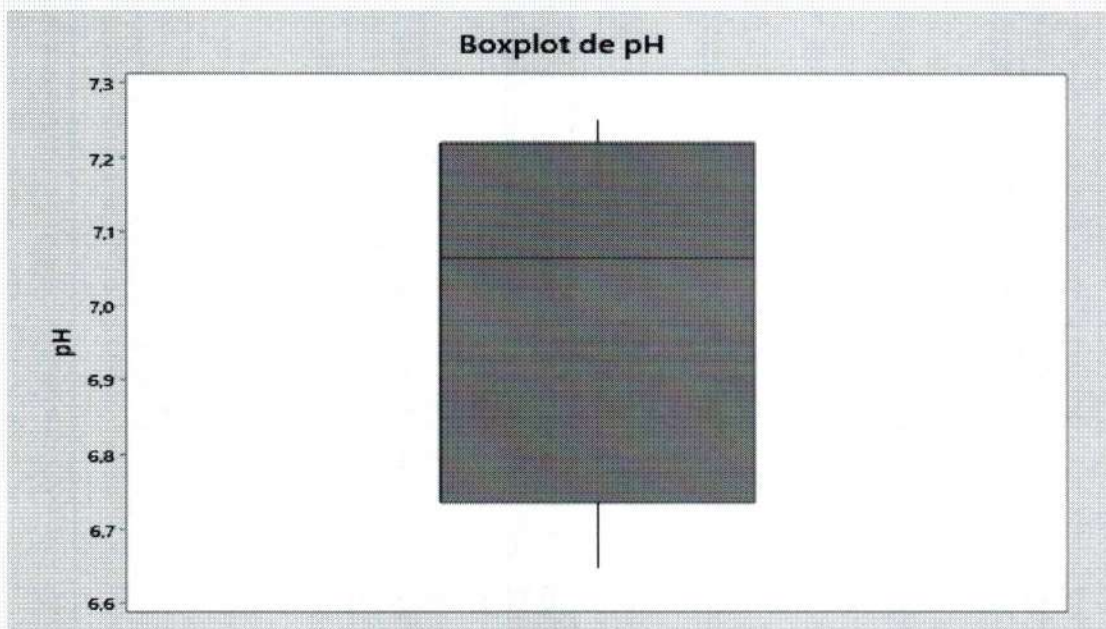
Tabela 52. Estatísticas básicas descritivas da variável pH na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
A	1	1	0	7,1300	*	*	7,1300	*	7,1300	*	7,1300
C	2	1	0	6,6500	*	*	6,6500	*	6,6500	*	6,6500

3	1	0	7,2500	*	*	7,2500	*	7,2500	*	7,2500
4	1	0	7,0000	*	*	7,0000	*	7,0000	*	7,0000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

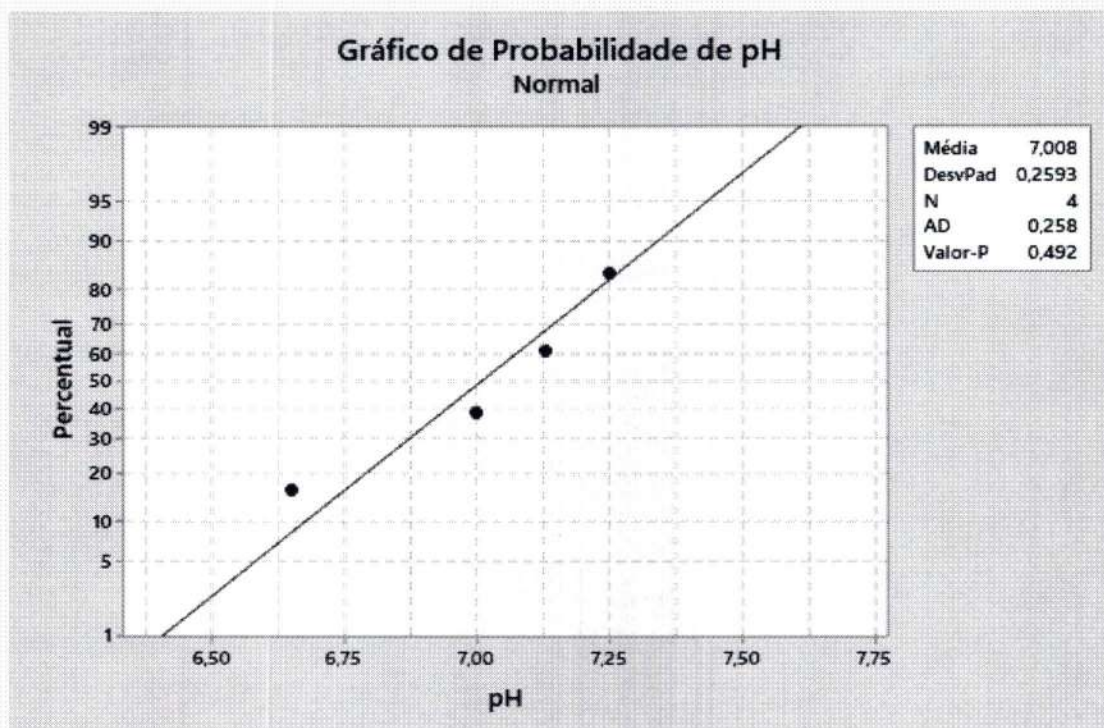
Figura 82. Boxplot da variável pH na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,492$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 83.).

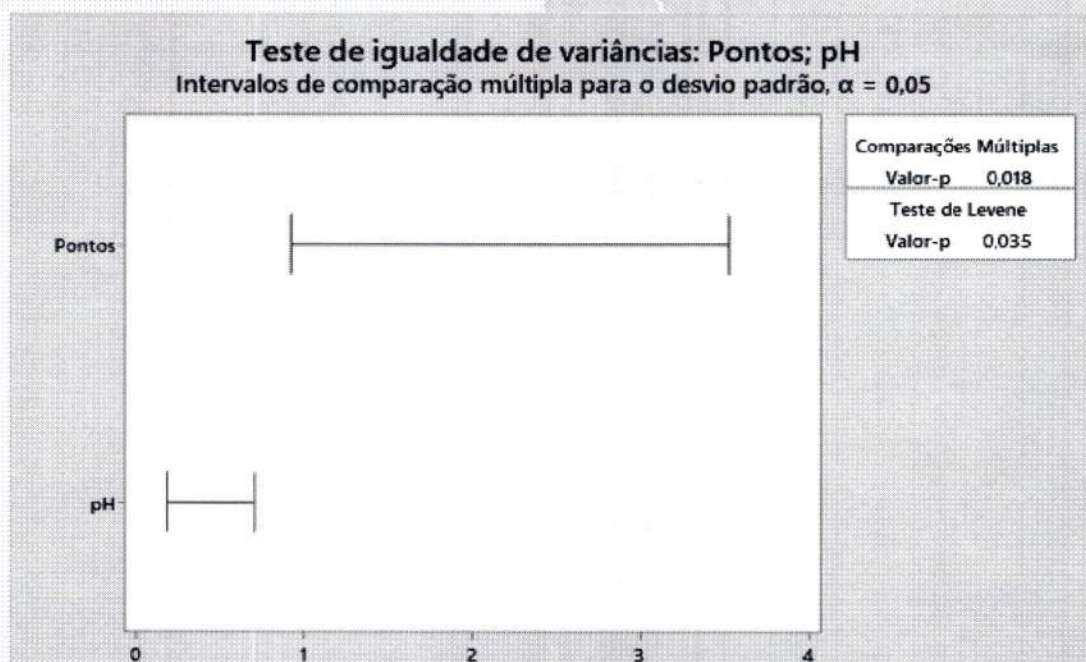
Figura 83. Teste normalidade da variável Ph na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,035 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 84.)

Figura 84. Teste de igualdade das variâncias da variável Ph na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 53.).

Tabela 53. Análise da variância (ANOVA) da variável pH na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
pH	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável °C entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

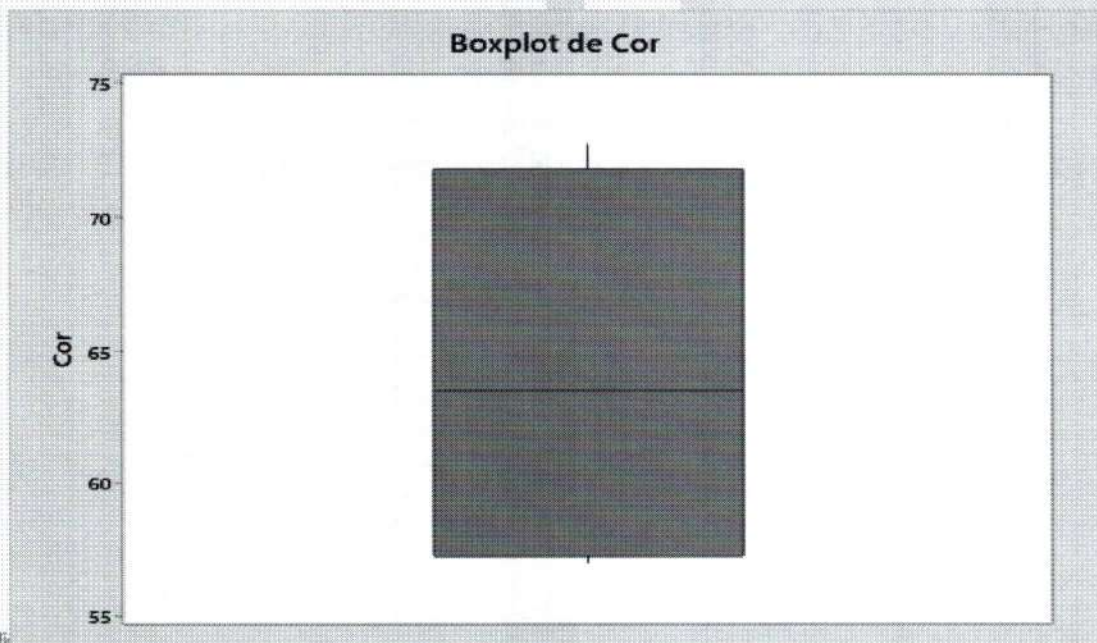
5.2. Análise da Variável Cor

Tabela 54. Estatísticas básicas descritivas da variável Cor na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Cor	1	1	0	72,700	*	*	72,700	*	72,700	*	72,700
	2	1	0	58,000	*	*	58,000	*	58,000	*	58,000
	3	1	0	69,000	*	*	69,000	*	69,000	*	69,000
	4	1	0	57,000	*	*	57,000	*	57,000	*	57,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

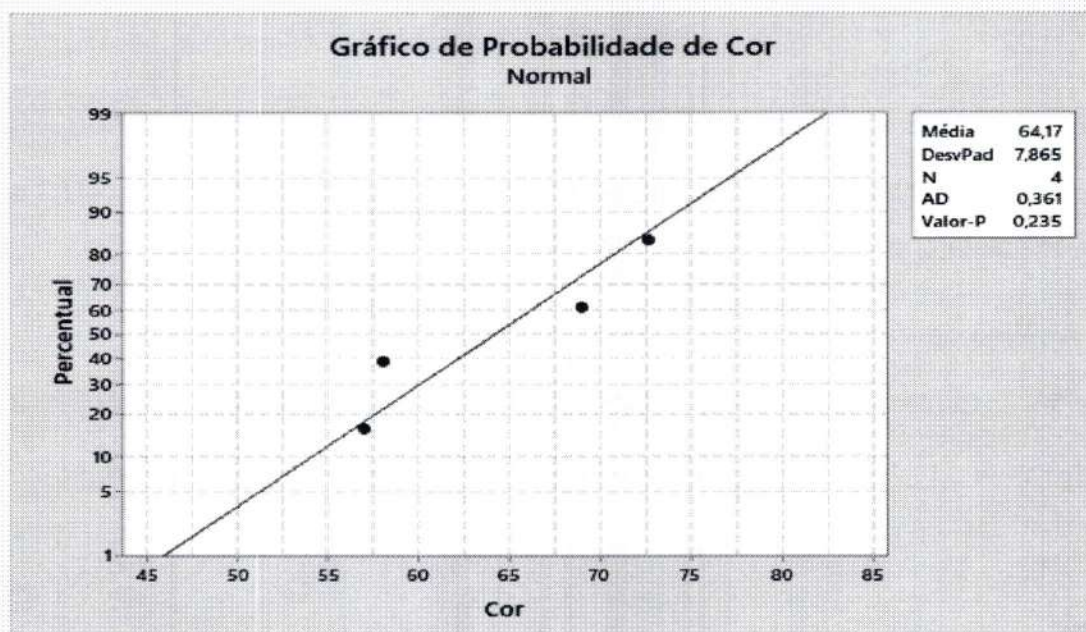
Figura 85. Boxplot da variável Cor na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Av. Expediente
 Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
 CNPJ 32.410.037/0013-18 | tel (24) 2471-8200
 universidadedevassouras.edu.br

O p-value > 0,235 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 86.)

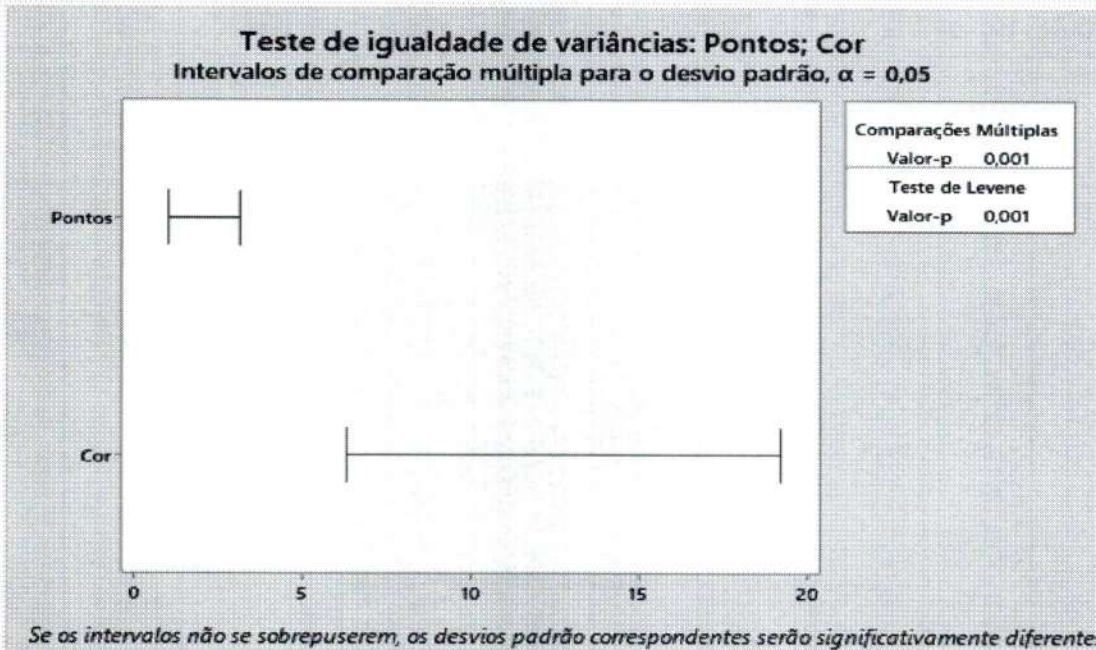
Figura 86. Teste normalidade da variável Cor na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,001 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 87.).

Figura 87. Teste de igualdade das variâncias da variável Cor na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 55.).

Tabela 55. Análise da variância (ANOVA) da variável Cor na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cor	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

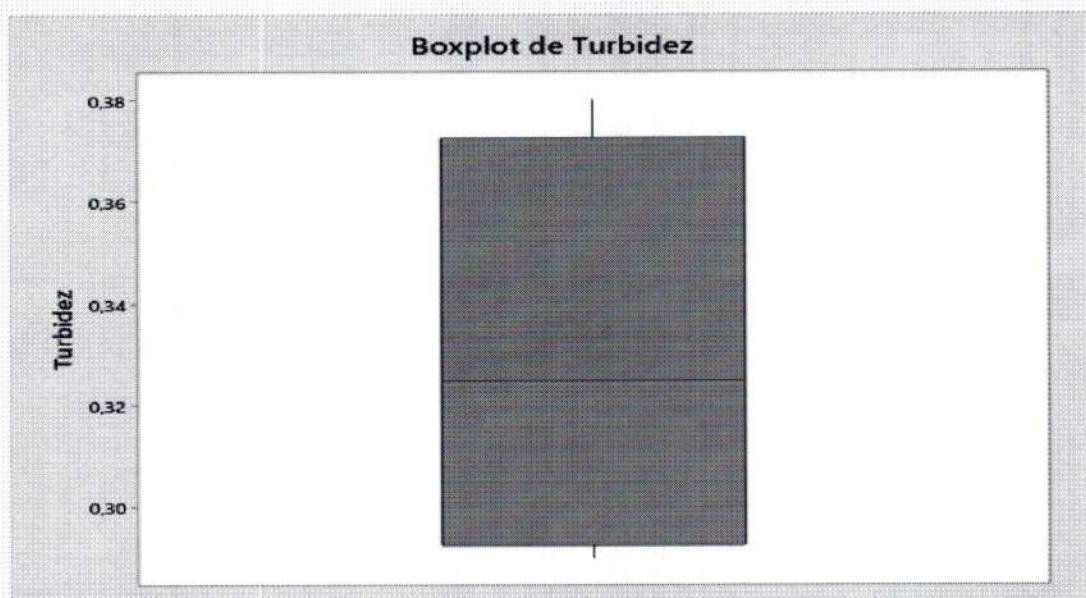
Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cor entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

5.3. Análise da Variável Turbidez

Tabela 56. Estatísticas básicas descritivas da variável Turbidez na Coleta 5. Vassouras. 2022.

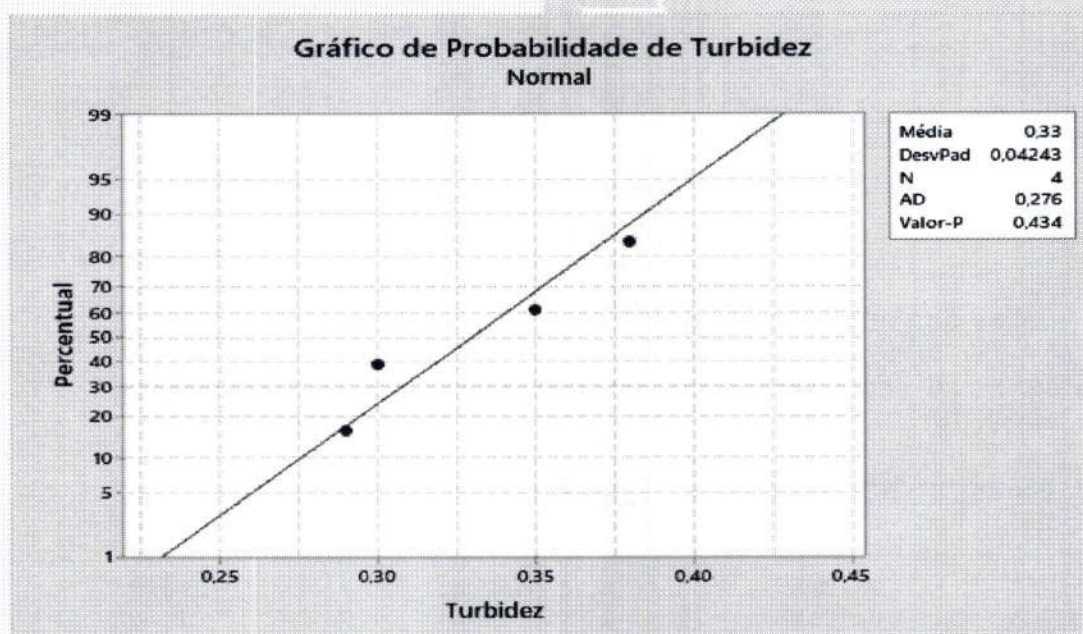
Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Turbidez	6,65	1	0	0,35000	*	*	0,35000	*	0,35000	*	0,35000
	7,00	1	0	0,29000	*	*	0,29000	*	0,29000	*	0,29000
	7,13	1	0	0,30000	*	*	0,30000	*	0,30000	*	0,30000
	7,25	1	0	0,38000	*	*	0,38000	*	0,38000	*	0,38000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
Av. Expedienteário, Cavaleiro de Almeida, Pontes,
n° 280, Centro, Vassouras - RJ | CEP 27700-000
CNPJ 32.410.037/0013-18 | tel (24) 2471-8200
universidadevassouras.edu.br

Figura 88. Boxplot da variável Turbidez na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

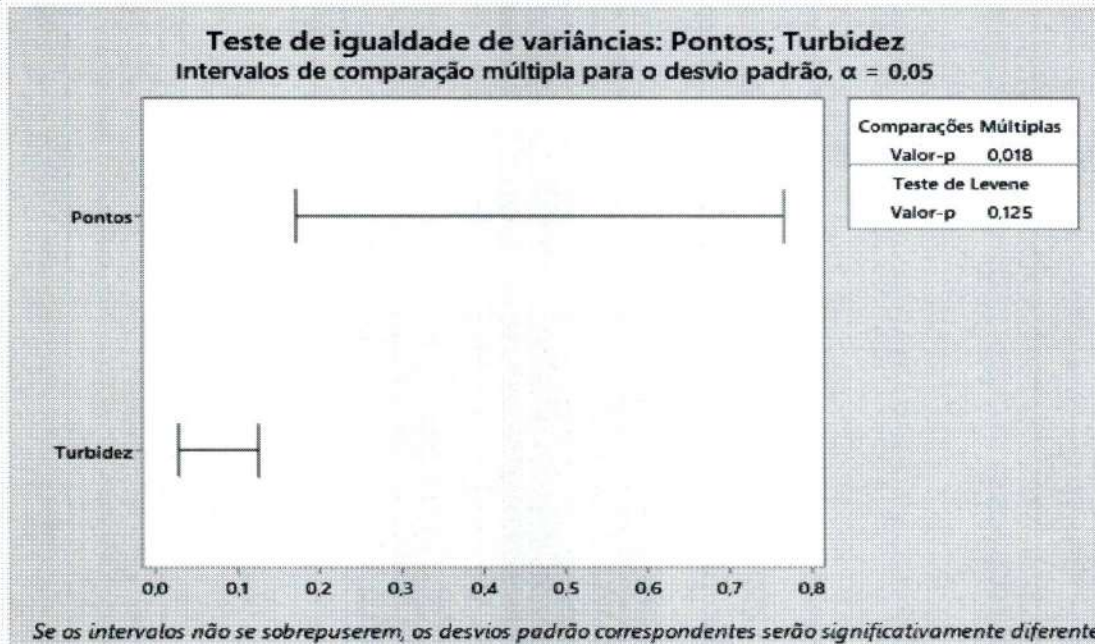
O p -value $> 0,434$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 89).

Figura 89. Teste normalidade da variável Turbidez na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,125$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 90.).

Figura 90. Teste de igualdade das variâncias da variável Turbidez na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O $p\text{-value} = *$ apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 57.).

Tabela 57. Análise da variância (ANOVA) da variável Turbidez na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Turbidez	3	0,2017	0,06722	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	0,2017			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Turbidez entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

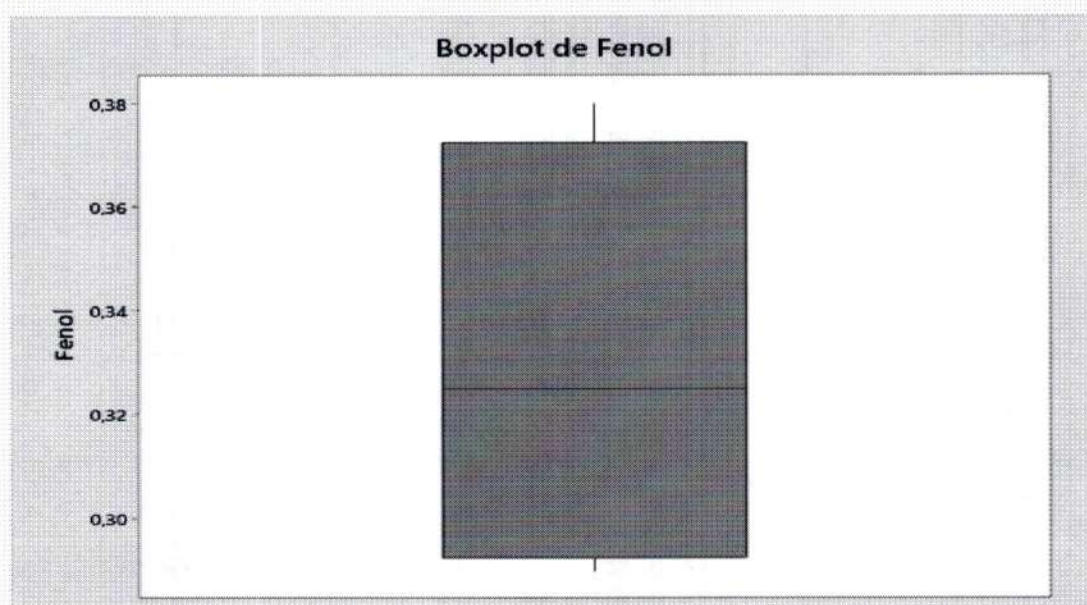
5.4. Análise da Variável Fenol

Tabela 58. Estatísticas básicas descritivas da variável Fenol na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	EP		DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
				Média	Média						
Fenol	1	1	0	0,30000	*	*	0,30000	*	0,30000	*	0,30000
	2	1	0	0,35000	*	*	0,35000	*	0,35000	*	0,35000
	3	1	0	0,38000	*	*	0,38000	*	0,38000	*	0,38000
	4	1	0	0,29000	*	*	0,29000	*	0,29000	*	0,29000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

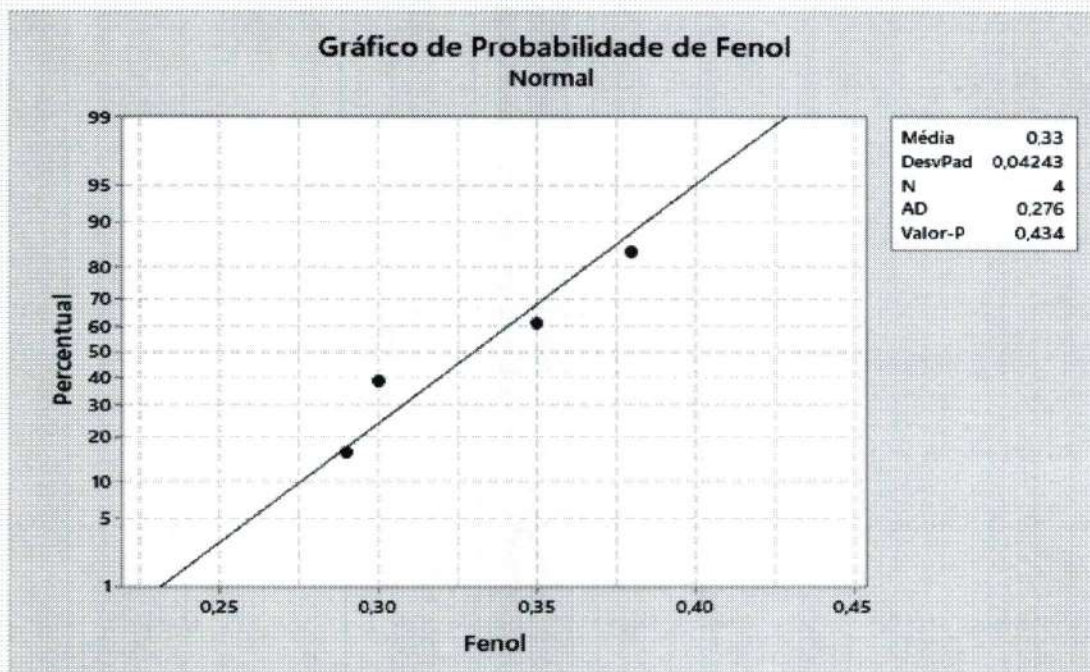
Figura 91. Boxplot da variável Fenol na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p -value $> 0,434$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 92.).

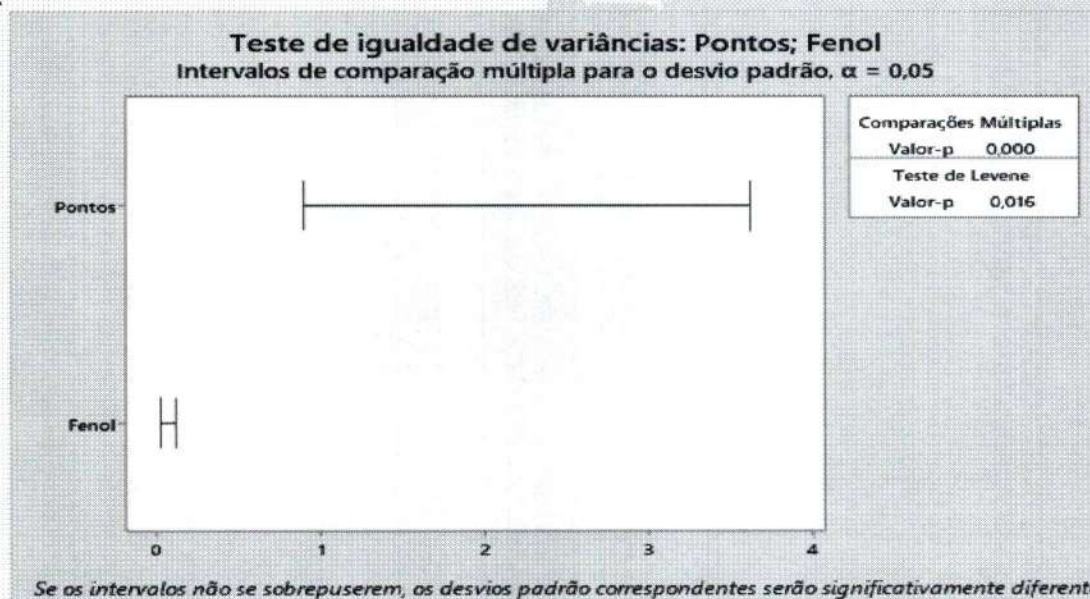
Figura 92. Teste normalidade da variável Fenol na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,016 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 93.).

Figura 93. Teste de igualdade das variâncias da variável Fenol na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Tabela 59. Análise da variância (ANOVA) da variável Fenol na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fenol	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

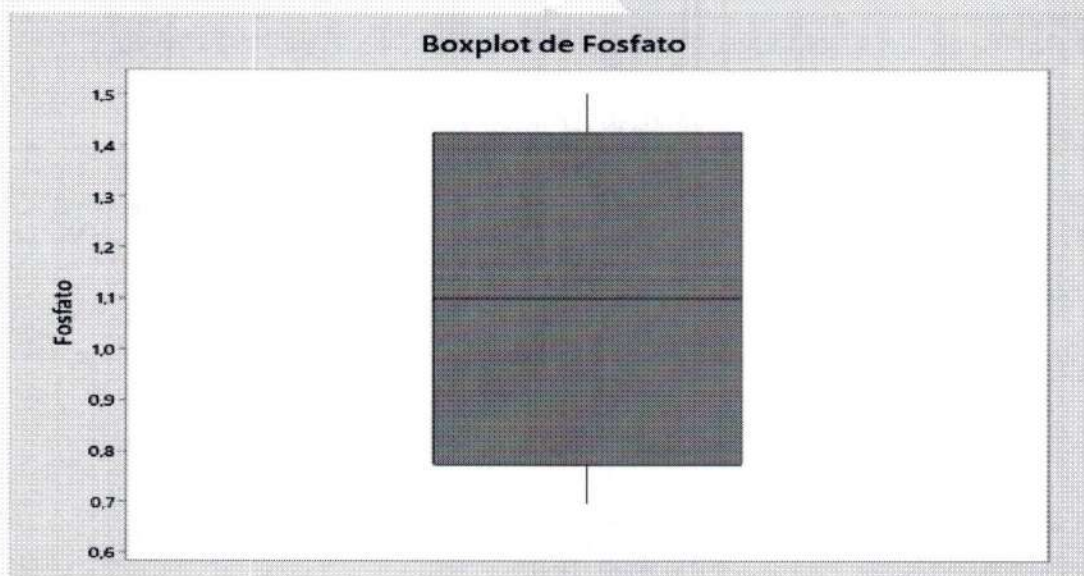
Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fenol entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

5.5. Análise da Variável Fosfato

Tabela 60. Estatísticas básicas descritivas da variável Fosfato na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP						
					Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
Fosfato	1	1	0	1,5000	*	*	1,5000	*	1,5000	*	1,5000
	2	1	0	1,2000	*	*	1,2000	*	1,2000	*	1,2000
	3	1	0	0,70000	*	*	0,70000	*	0,70000	*	0,70000
	4	1	0	1,0000	*	*	1,0000	*	1,0000	*	1,0000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

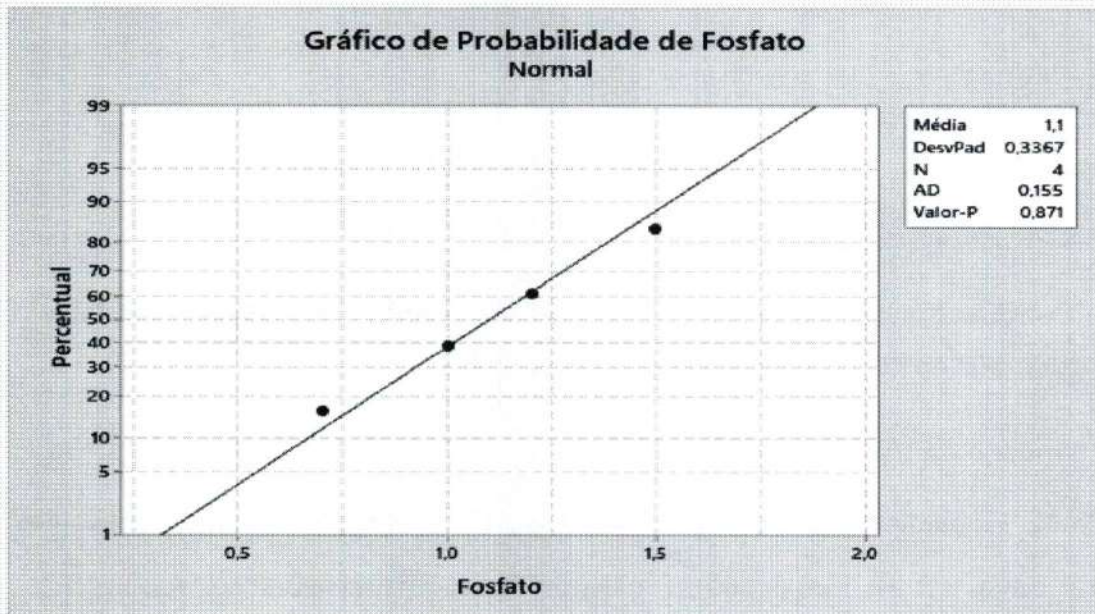
Figura 94. Boxplot da variável Fosfato na Coleta 5. Vassouras. 2022.


Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value > 0,871 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade

de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 95.).

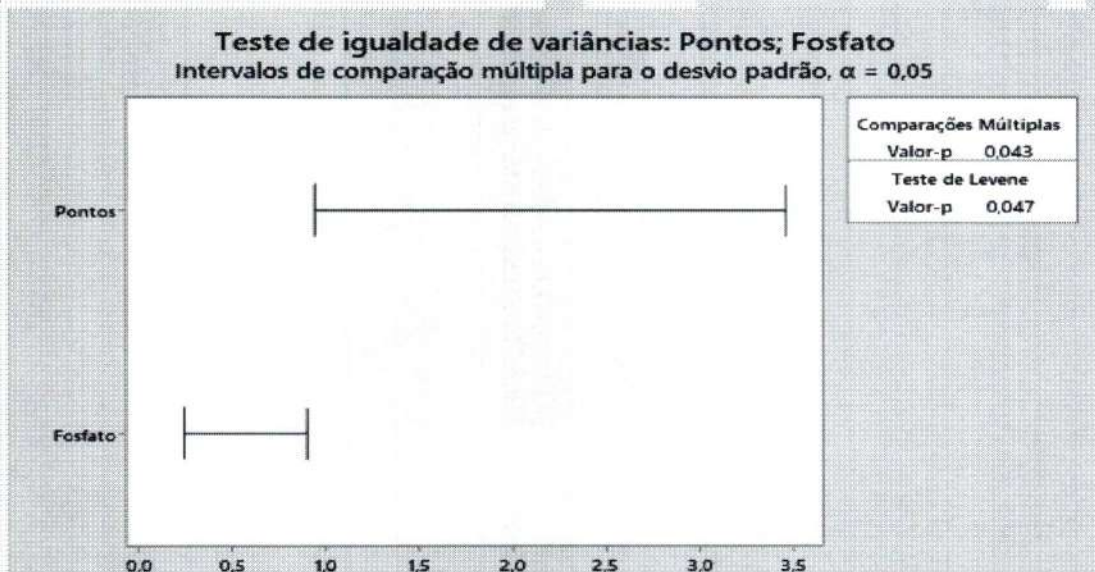
Figura 95. Teste normalidade da variável Fosfato na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,047 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 96.).

Figura 96. Teste de igualdade das variâncias da variável Fosfato na Coleta 5. Vassouras. 2022.



O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 61.).

Tabela 61. Análise da variância (ANOVA) da variável Fosfato na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fosfato	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fosfato entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

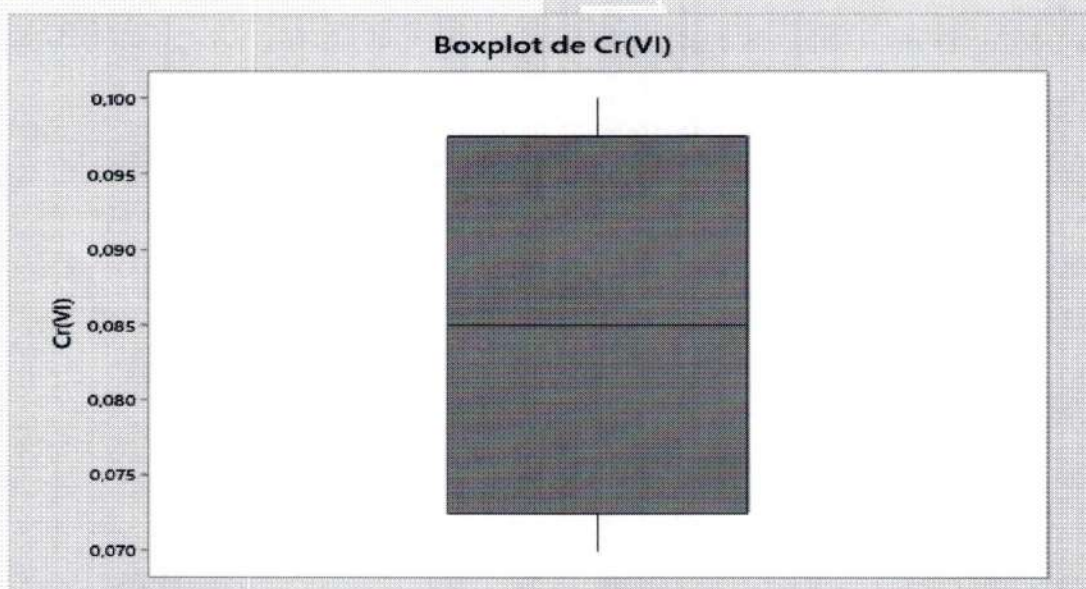
5.6. Análise da Variável Cr(VI)

Tabela 62. Estatísticas básicas descritivas da variável Cr(VI) na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Cr(VI)	1	1	0	0,090000	*	*	0,090000	*	0,090000	*	0,090000
	2	1	0	0,070000	*	*	0,070000	*	0,070000	*	0,070000
	3	1	0	0,080000	*	*	0,080000	*	0,080000	*	0,080000
	4	1	0	0,100000	*	*	0,100000	*	0,100000	*	0,100000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

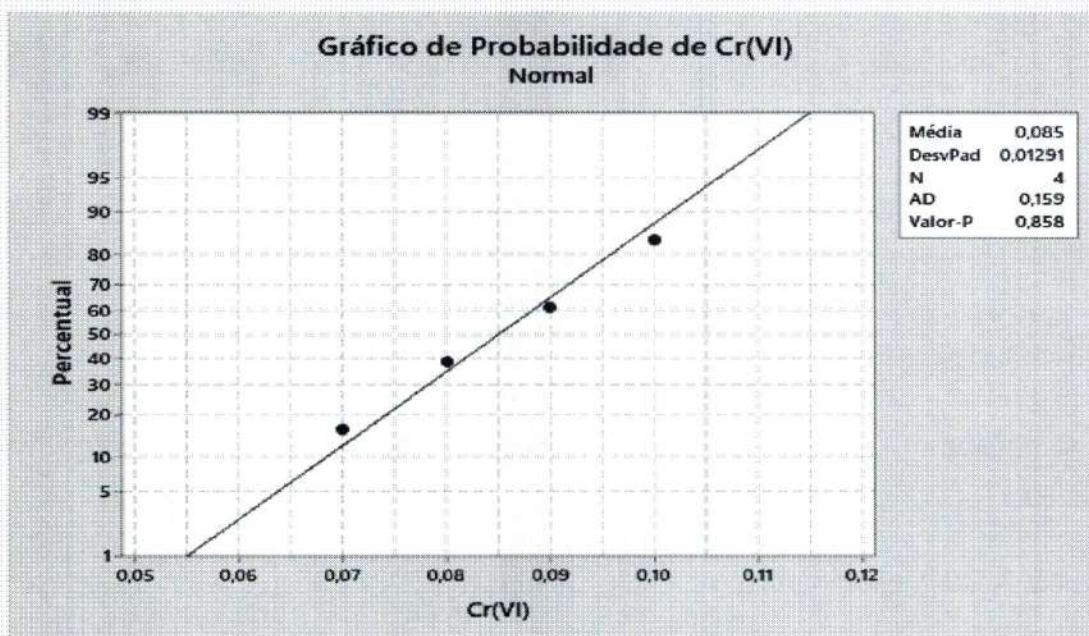
Figura 97. Boxplot da variável Cr(VI) na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value > 0,858 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 98.).

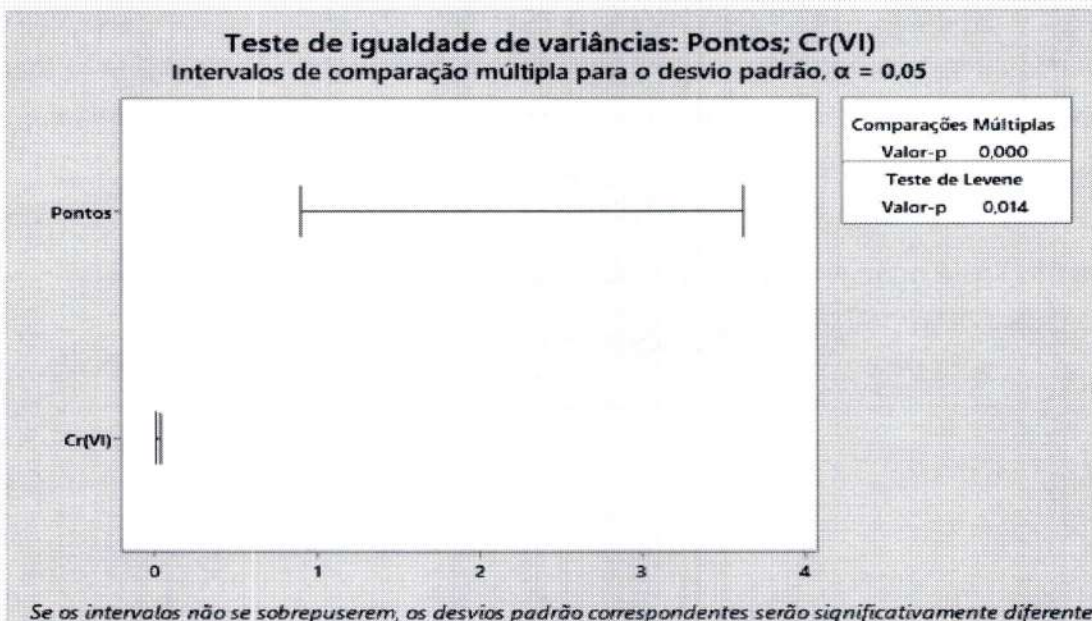
Figura 98. Teste normalidade da variável Cr(VI) na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,014 é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 99.).

Figura 99. Teste de igualdade das variâncias da variável Cr(VI) na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 63.).

Tabela 63. Análise da variância (ANOVA) da variável Cr(VI) na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cr(VI)	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cr(VI) entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

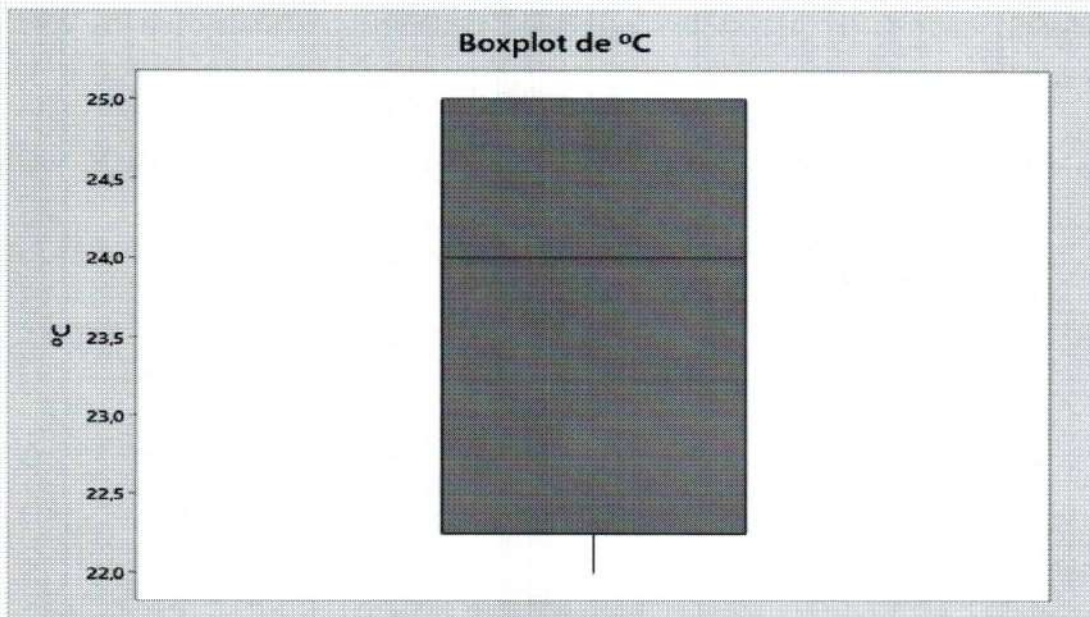
5.7. Análise da Variável °C

Tabela 64. Estatísticas básicas descritivas da variável °C na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	EP							
				Média	Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
°C	1	1	0	22,000	*	*	22,000	*	22,000	*	22,000
	2	1	0	25,000	*	*	25,000	*	25,000	*	25,000
	3	1	0	25,000	*	*	25,000	*	25,000	*	25,000
	4	1	0	23,000	*	*	23,000	*	23,000	*	23,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

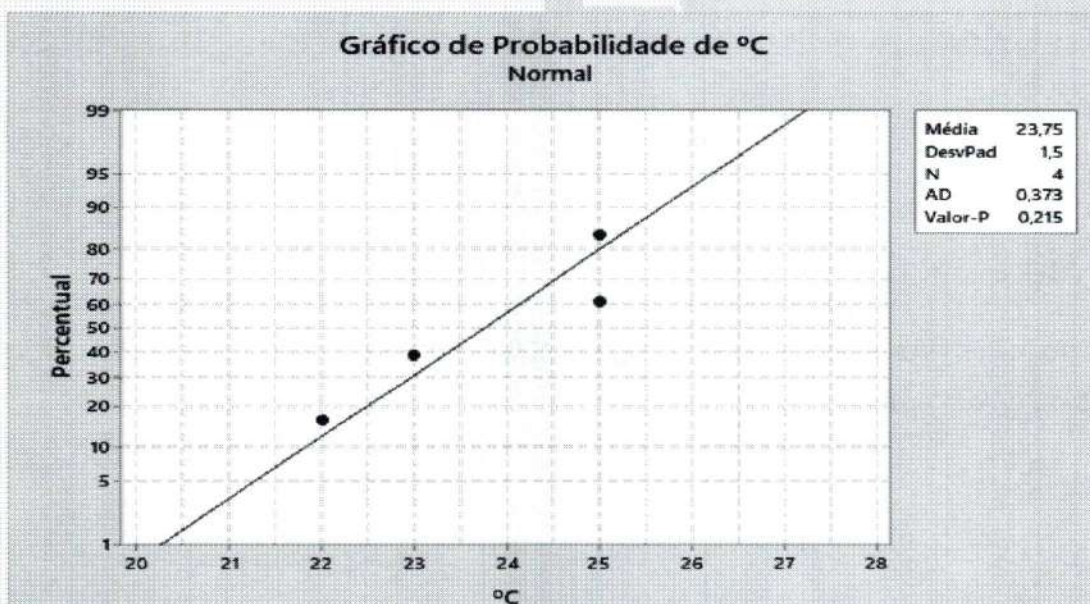
Figura 100. Boxplot da variável °C na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,373$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 101.).

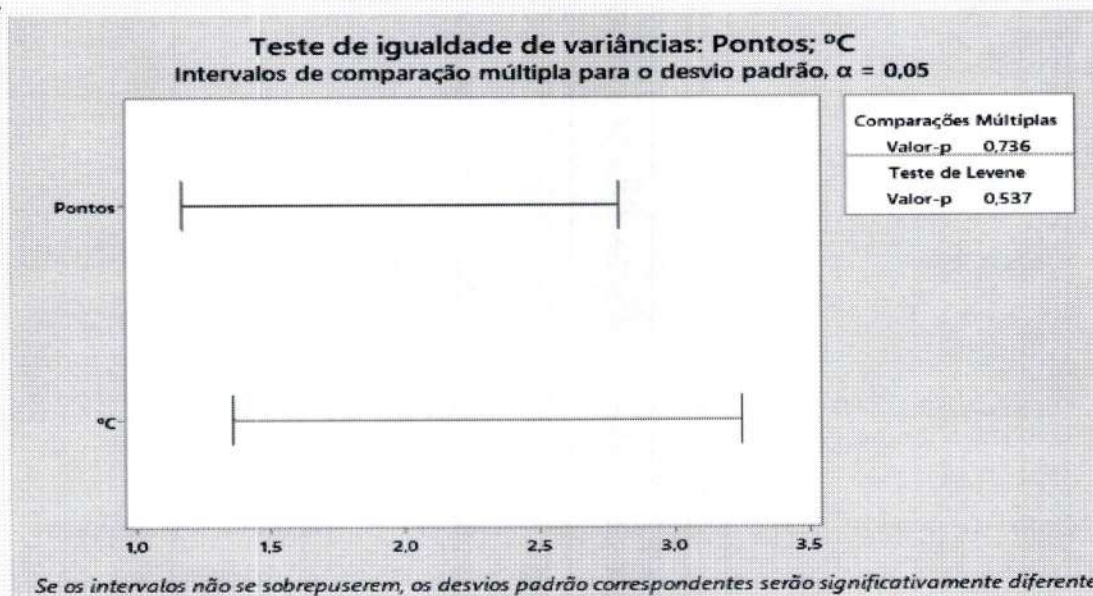
Figura 101. Teste normalidade da variável °C na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Av. Expedicionário Osvaldo de Almeida Ramos
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
CNPJ 32.410.037/0013-18 | tel (24) 2471-8200
universidadevassouras.edu.br

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,0537$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 102.).

Figura 102. Teste de igualdade das variâncias da variável $^{\circ}\text{C}$ na Coleta 5. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} = 0,316$ é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 65.).

Tabela 65. Análise da variância (ANOVA) da variável $^{\circ}\text{C}$ na Coleta 5. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
$^{\circ}\text{C}$	2	4,5000	2,2500	4,50	0,316
Erro	1	0,5000	0,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável $^{\circ}\text{C}$ entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

6. Coleta 6

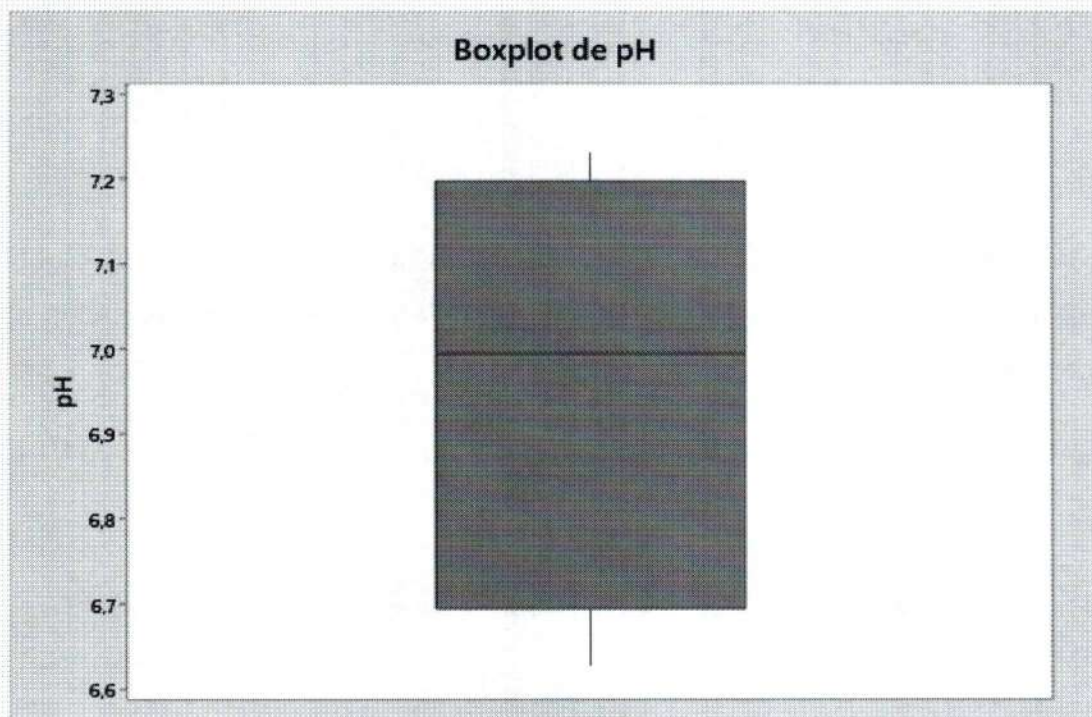
6.1. Análise da Variável Ph

Tabela 66. Estatísticas básicas descritivas da variável pH na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
pH	1	1	0	7,1000	*	*	7,1000	*	7,1000	*	7,1000
	2	1	0	6,6300	*	*	6,6300	*	6,6300	*	6,6300
	3	1	0	7,2300	*	*	7,2300	*	7,2300	*	7,2300
	4	1	0	6,8900	*	*	6,8900	*	6,8900	*	6,8900

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

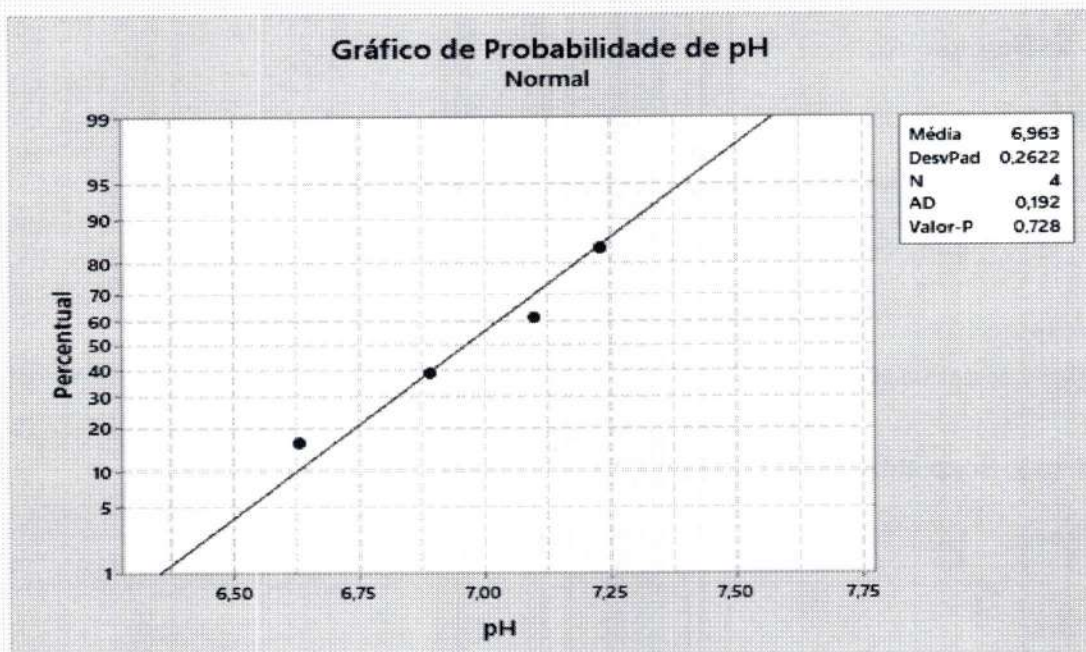
Figura 103. Boxplot da variável pH na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,728$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 104.).

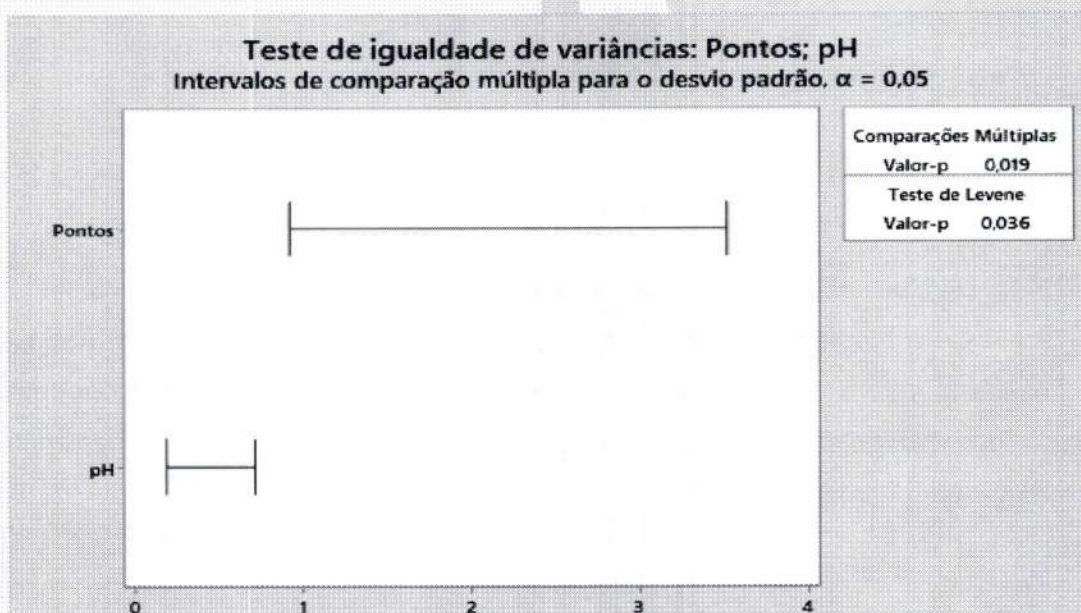
Figura 104. Teste normalidade da variável Ph na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,036$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 105).

Figura 105. Teste de igualdade das variâncias da variável Ph na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Se os intervalos não se sobrepuserem, os desvios padrão correspondentes serão significativamente diferentes.

Av. Expediente, s/n, CEP 24700-000 Vassouras, RJ
 Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
 CNPJ 32.410.037/0013-18 | tel (24) 2471-8200
 universidadevassouras.edu.br

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 67).

Tabela 67. Análise da variância (ANOVA) da variável pH na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
pH	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável pH entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

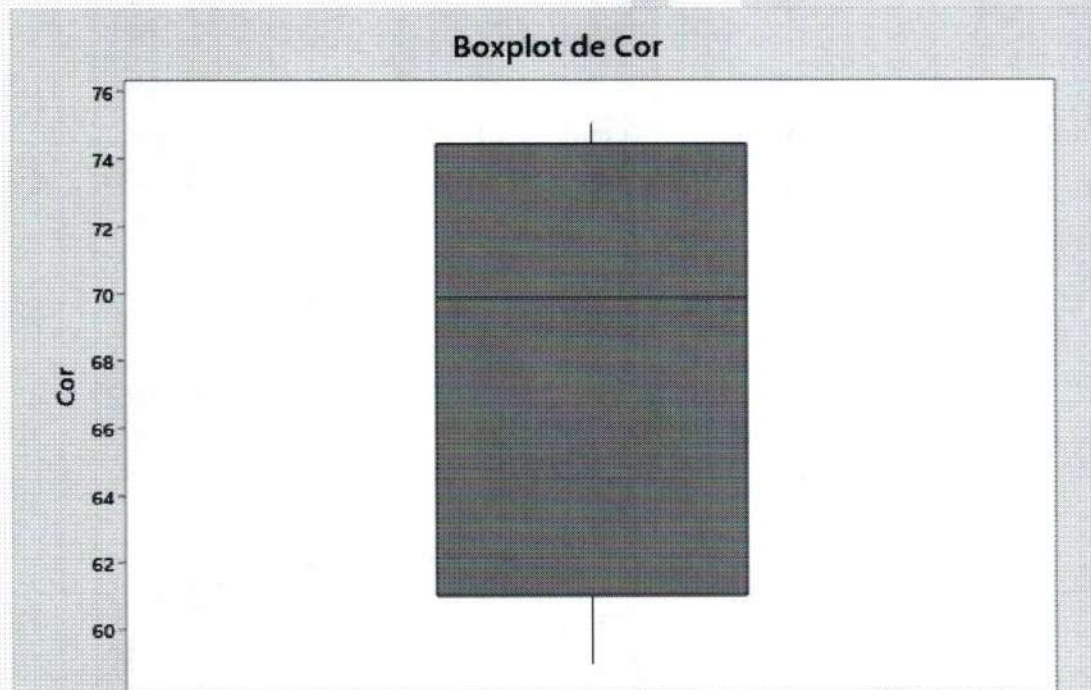
6.2. Análise da Variável Cor

Tabela 68. Estatísticas básicas descritivas da variável Cor na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	EP		Média	Média	DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
		N	N*								
Cor	1	1	0	72,700	*	*	72,700	*	72,700	*	72,700
	2	1	0	75,000	*	*	75,000	*	75,000	*	75,000
	3	1	0	59,000	*	*	59,000	*	59,000	*	59,000
	4	1	0	67,000	*	*	67,000	*	67,000	*	67,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

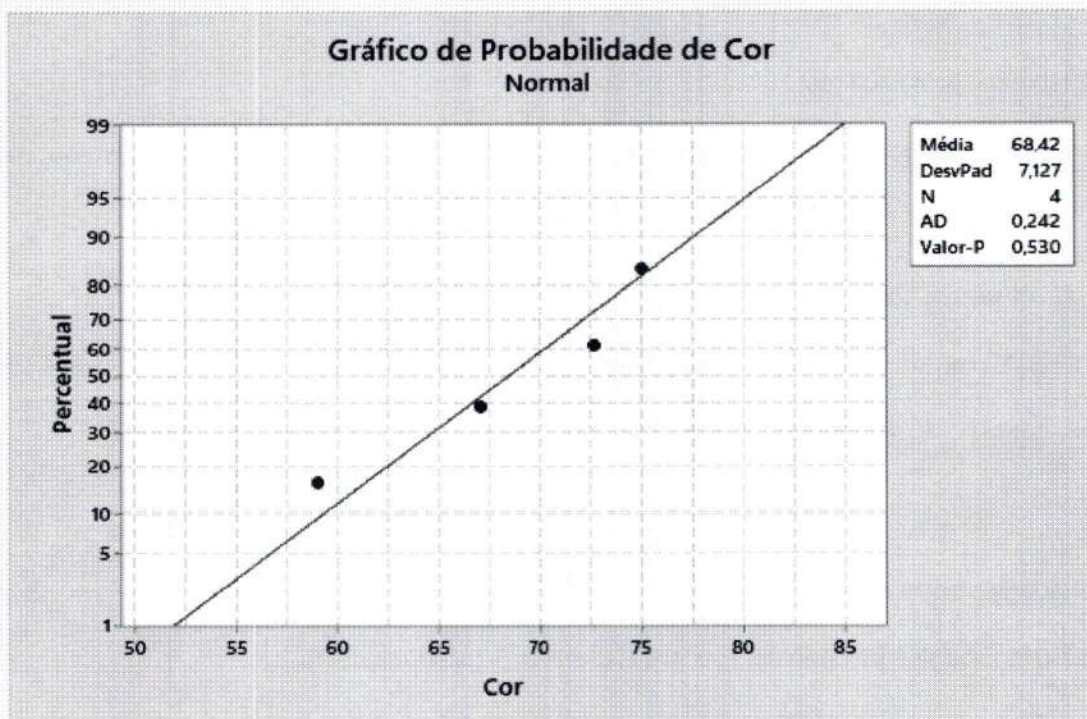
Figura 106. Boxplot da variável Cor na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
universidadedevassouras.edu.br

O p-value > 0,530 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 107.).

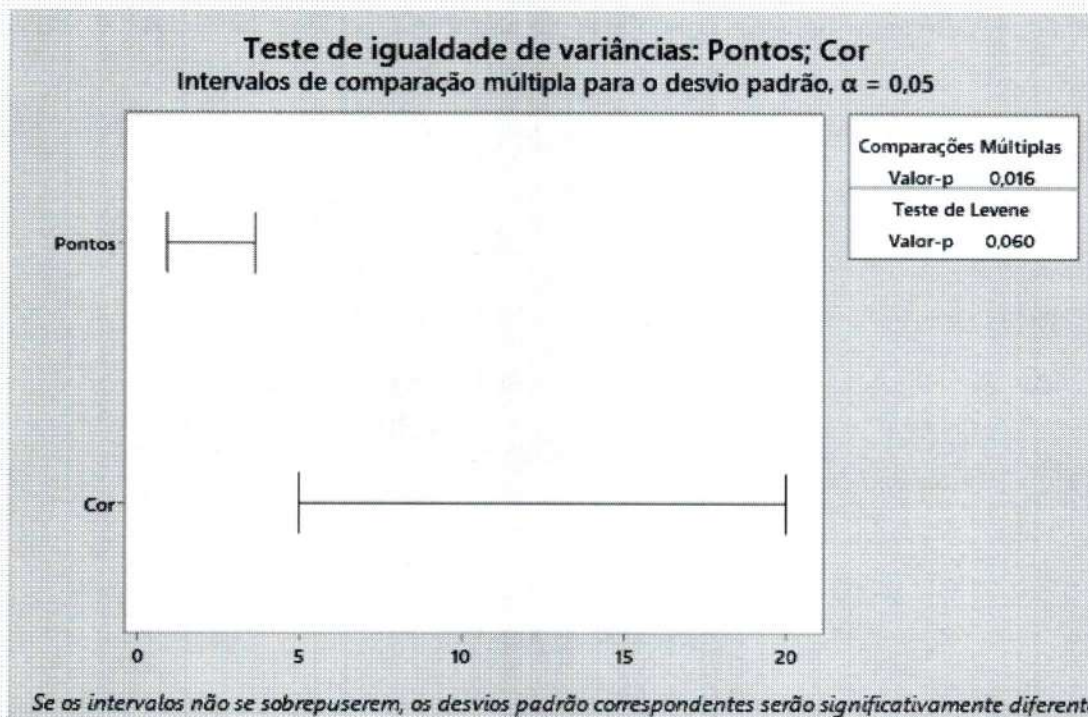
Figura 107. Teste normalidade da variável Cor na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,060 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 108.).

Figura 108. Teste de igualdade das variâncias da variável Cor na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 69).

Tabela 69. Análise da variância (ANOVA) da variável Cor na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cor	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cor entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

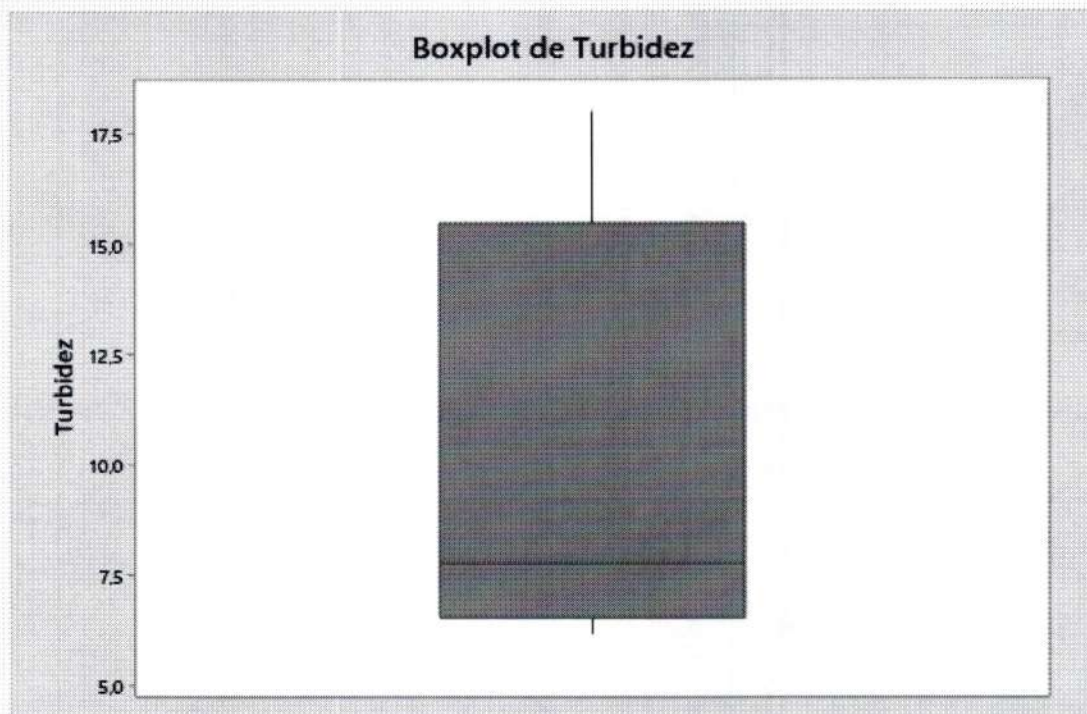
6.3. Análise da Variável Turbidez

Tabela 70. Estatísticas básicas descritivas da variável Turbidez na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Turbidez	1	1	0	18,000	*	*	18,000	*	18,000	*	18,000
	2	1	0	6,2000	*	*	6,2000	*	6,2000	*	6,2000
	3	1	0	7,9000	*	*	7,9000	*	7,9000	*	7,9000
	4	1	0	7,6500	*	*	7,6500	*	7,6500	*	7,6500

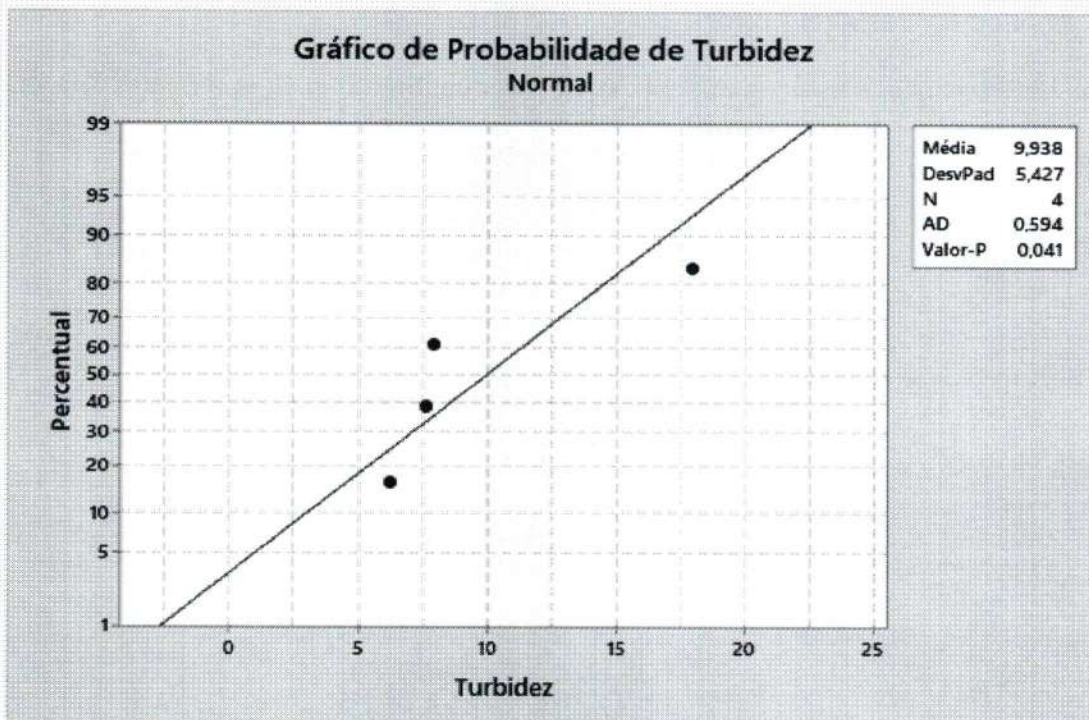
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 109. Boxplot da variável Turbidez na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O $p\text{-value} > 0,041$ é menor que o nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) então aceita-se a hipótese alternativa de que os dados não possuem distribuição normal. Como os dados não possuem distribuição normal, não é necessário fazer o teste de homocedasticidade (Figura 110.).

Figura 110. Teste normalidade da variável Turbidez na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 71.).

Tabela 71. Análise da variância (ANOVA) da variável Turbidez na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Turbidez	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Turbidez entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

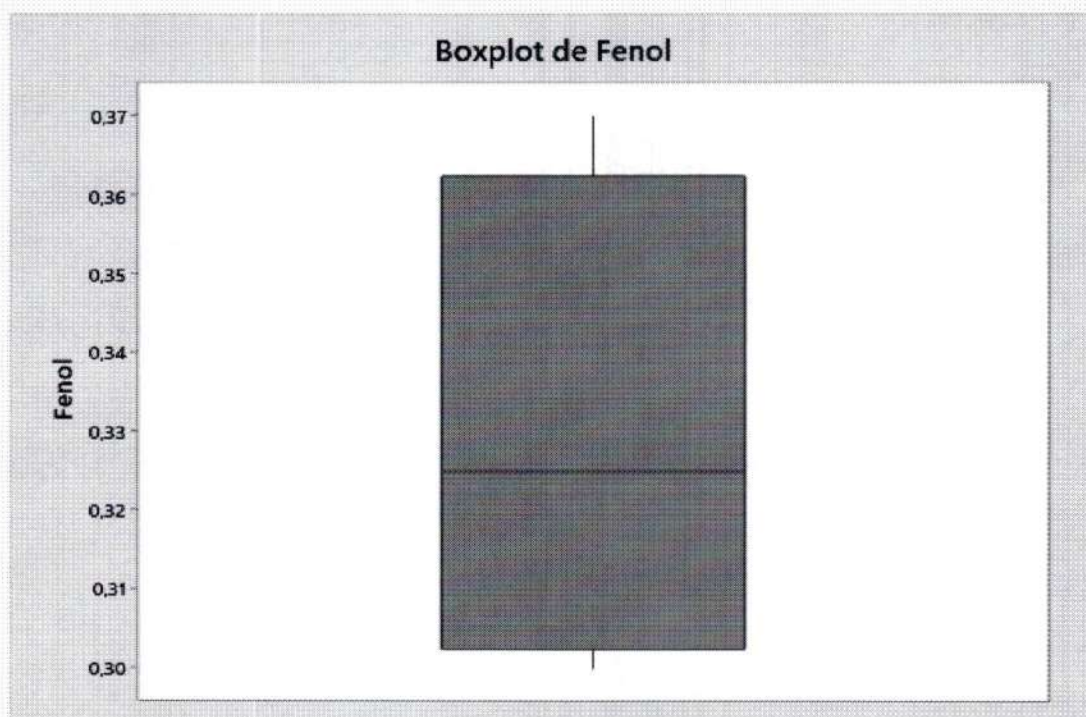
6.4. Análise da Variável Fenol

Tabela 72. Estatísticas básicas descritivas da variável Fenol na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Fenol	1	1	0	0,31000	*	*	0,31000	*	0,31000	*	0,31000
	2	1	0	0,37000	*	*	0,37000	*	0,37000	*	0,37000
	3	1	0	0,34000	*	*	0,34000	*	0,34000	*	0,34000
	4	1	0	0,30000	*	*	0,30000	*	0,30000	*	0,30000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

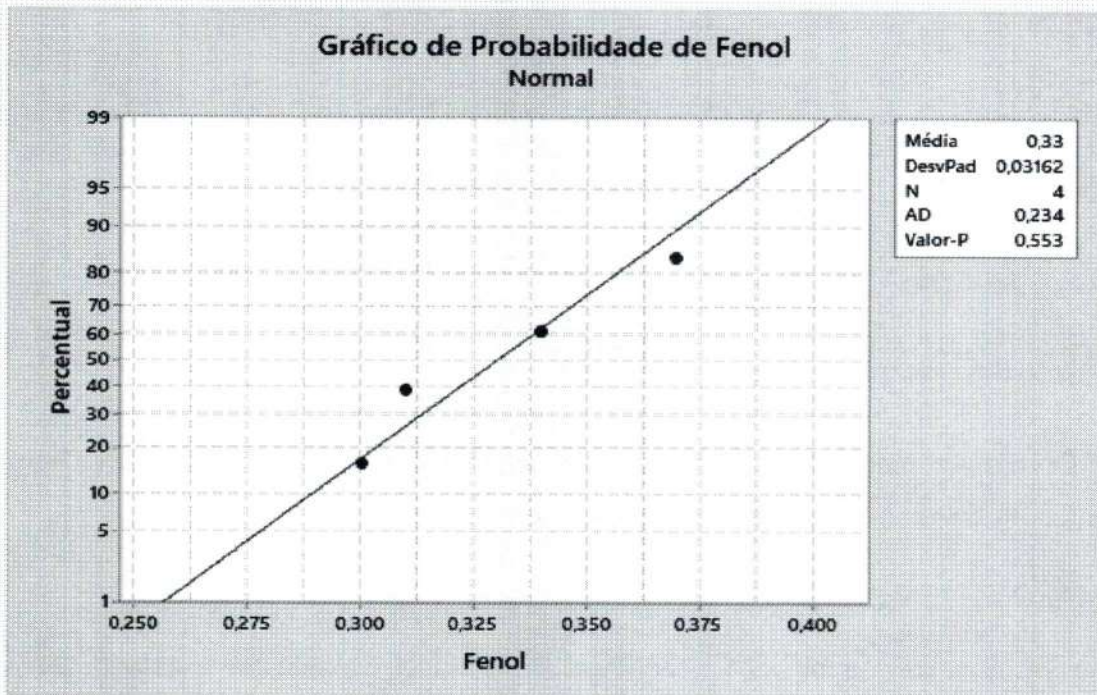
Figura 111. Boxplot da variável Fenol na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O $p\text{-value} > 0,553$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 112.).

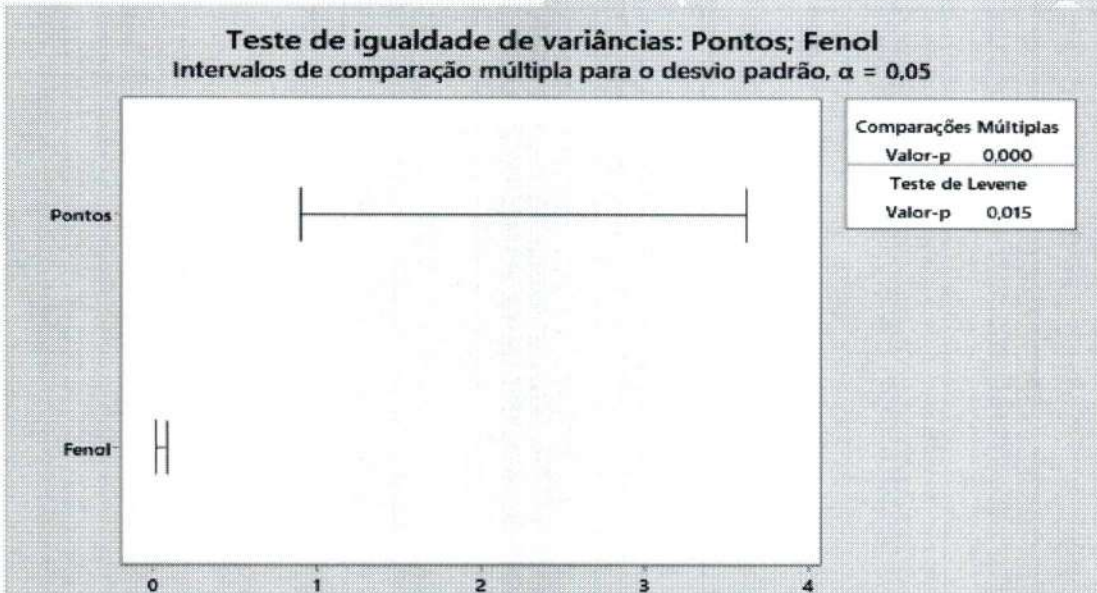
Figura 112. Teste normalidade da variável Fenol na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,015$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 113.).

Figura 113. Teste de igualdade das variâncias da variável Fenol na Coleta 6. Vassouras. 2022.



O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 73.).

Tabela 73. Análise da variância (ANOVA) da variável Fenol na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fenol	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fenol entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

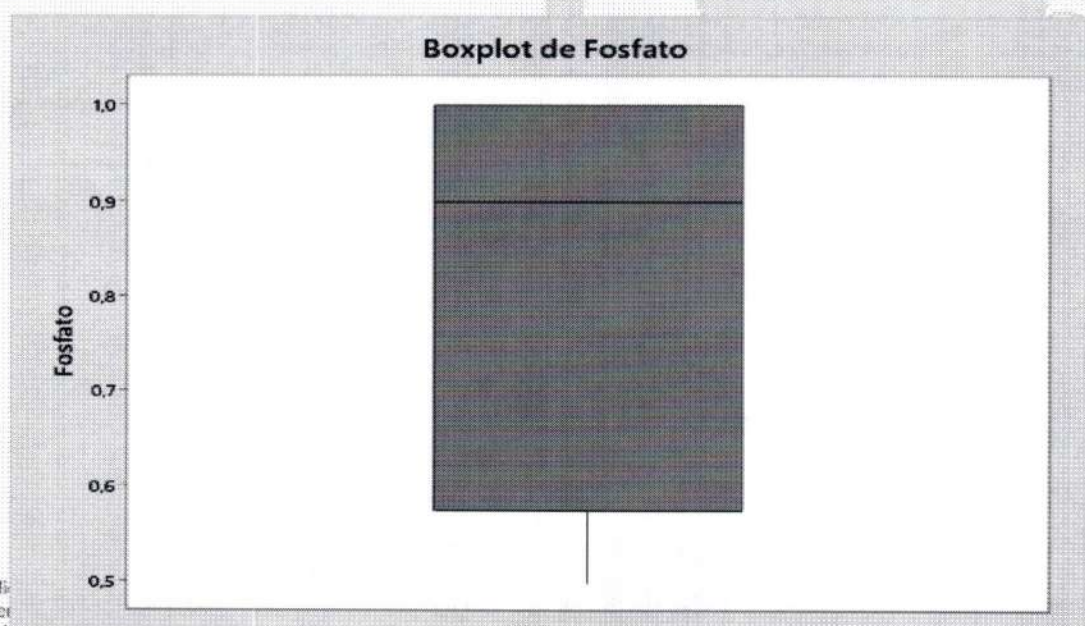
6.5. Análise da Variável Fosfato

Tabela 74. Estatísticas básicas descritivas da variável Fosfato na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Fosfato	1	1	0	1,0000	*	*	1,0000	*	1,0000	*	1,0000
	2	1	0	1,0000	*	*	1,0000	*	1,0000	*	1,0000
	3	1	0	0,50000	*	*	0,50000	*	0,50000	*	0,50000
	4	1	0	0,80000	*	*	0,80000	*	0,80000	*	0,80000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

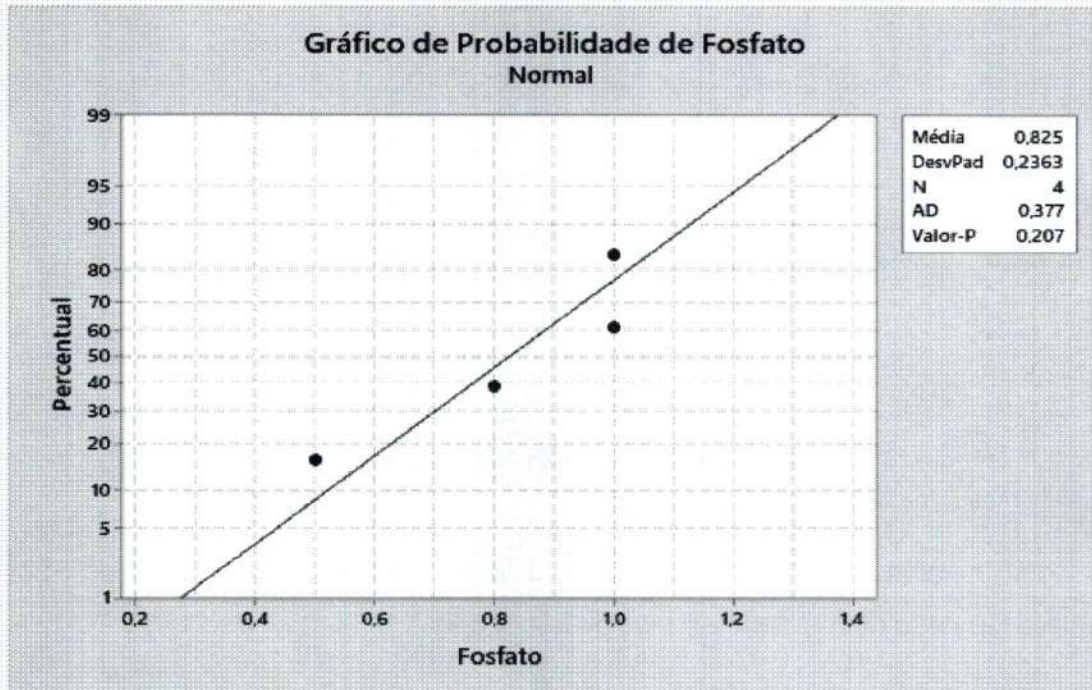
Figura 114. Boxplot da variável Fosfato na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Av. Expedi
nº280, C. C
CNPJ 32.410.057/0001-10 | Tel: (24) 2471-0200
Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p -value $> 0,207$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 115.).

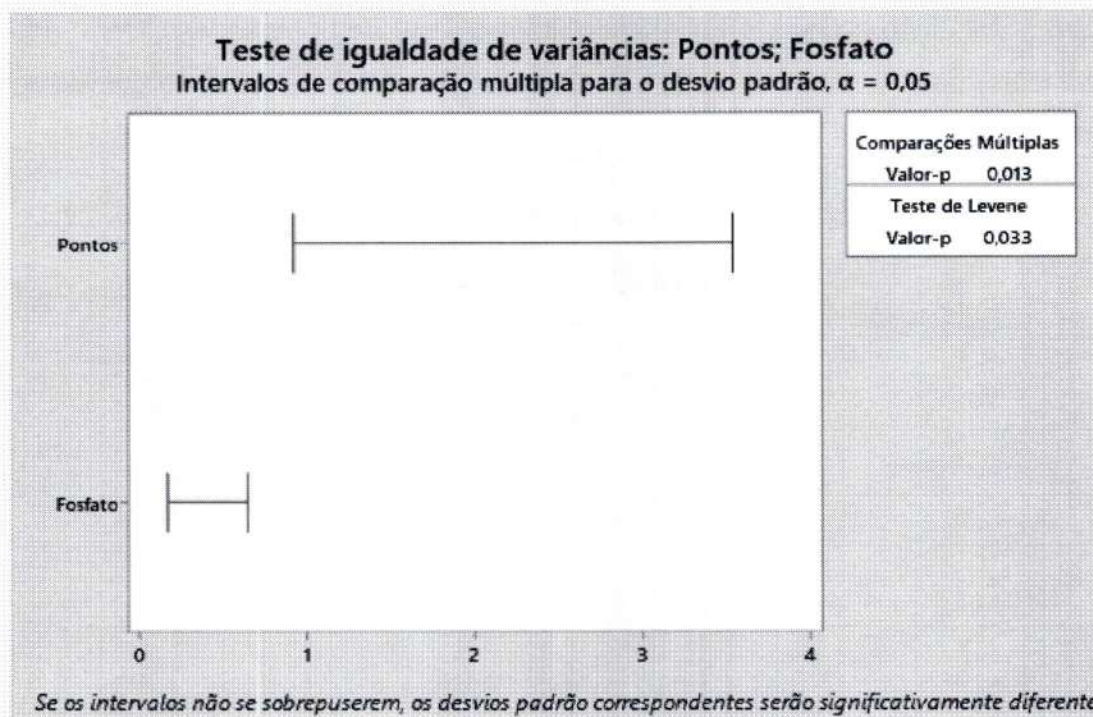
Figura 115. Teste normalidade da variável Fosfato na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p -value = $0,033$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 116.).

Figura 116. Teste de igualdade das variâncias da variável Fosfato na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como p-value = 0,316 é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais.

Tabela 75. Análise da variância (ANOVA) da variável Fosfato na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Fosfato	2	4,5000	2,2500	4,50	0,316
Erro	1	0,5000	0,5000		
Total	3	5,0000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Fosfato entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

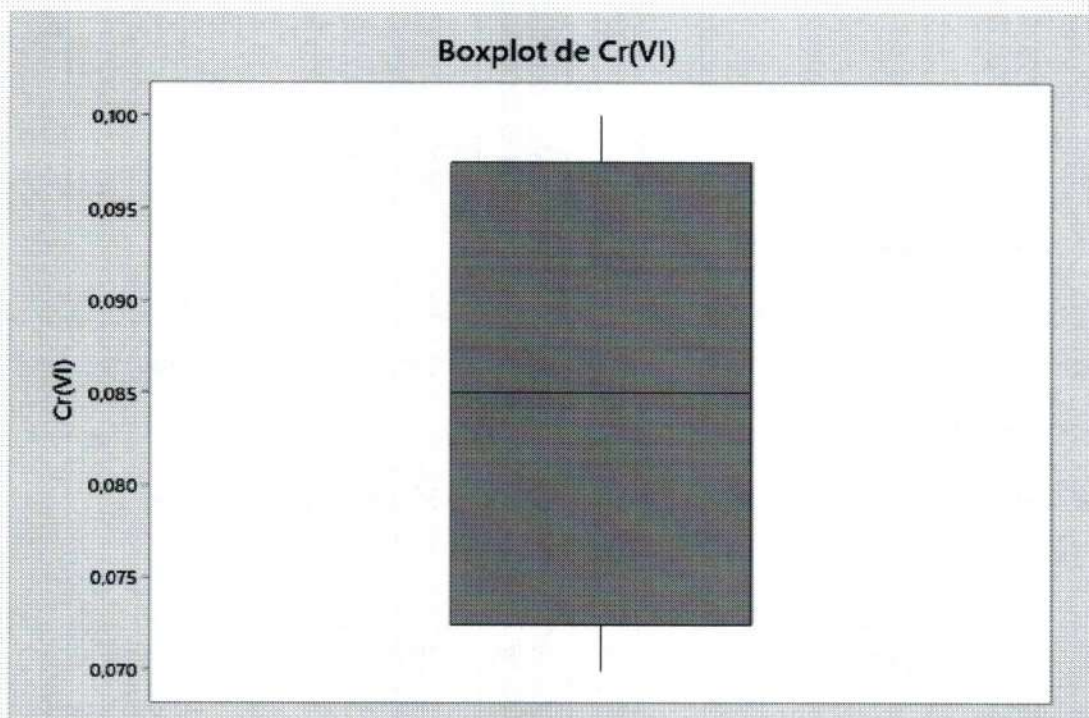
6.6. Análise da Variável Cr(VI)

Tabela 76. Estatísticas básicas descritivas da variável Cr(VI) na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Cr(VI)	1	1	0	0,10000	*	*	0,10000	*	0,10000	*	0,10000
	2	1	0	0,080000	*	*	0,080000	*	0,080000	*	0,080000
	3	1	0	0,090000	*	*	0,090000	*	0,090000	*	0,090000
	4	1	0	0,070000	*	*	0,070000	*	0,070000	*	0,070000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

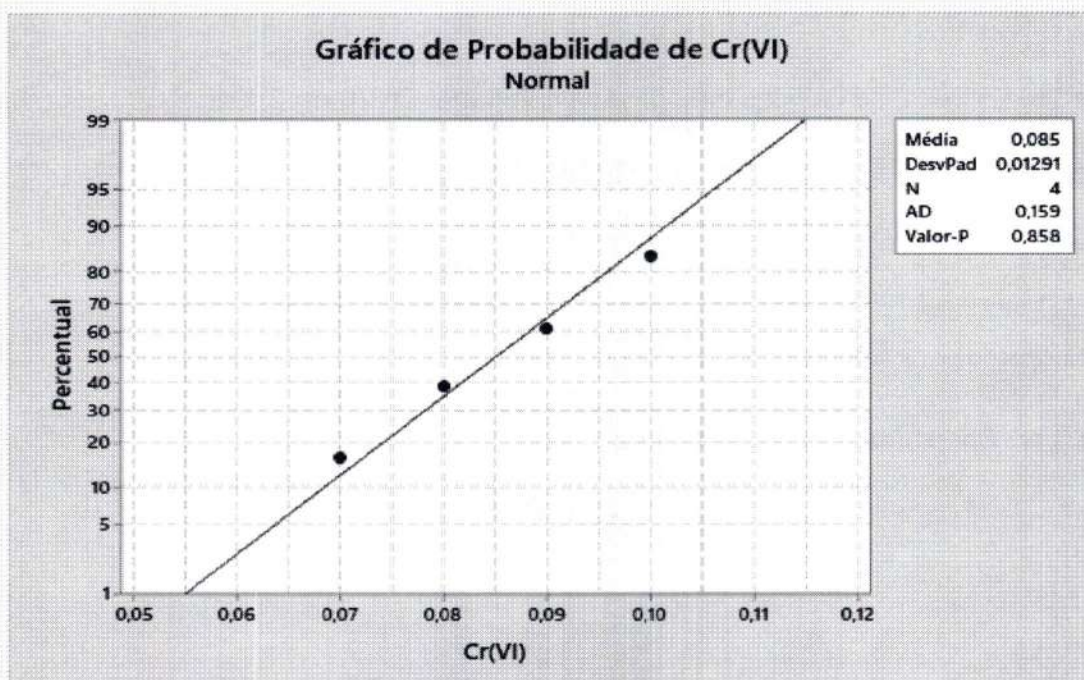
Figura 117. Boxplot da variável Cr(VI) na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,858$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (117).

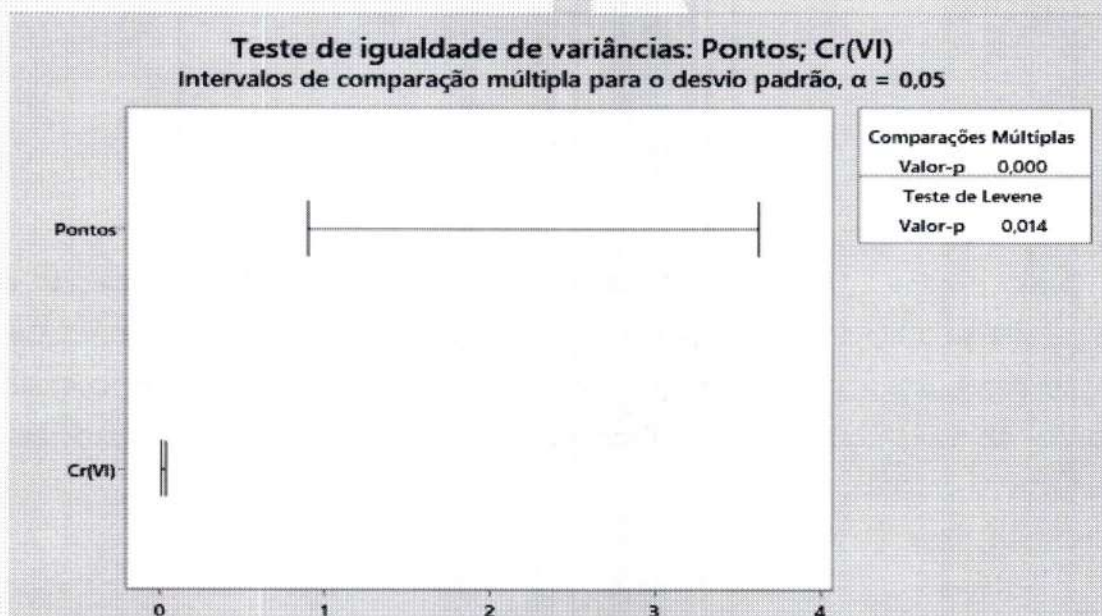
Figura 117. Teste normalidade da variável Cr(VI) na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,014$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (118).

Figura 118. Teste de igualdade das variâncias da variável Cr(VI) na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Av. Exped. n°280, Cr... *Se os intervalos não se sobrepuserem, os desvios padrão correspondentes serão significativamente diferente:*

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
universidadeevassouras.edu.br

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 77.).

Tabela 77. Análise da variância (ANOVA) da variável Cr (VI) na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Cr(VI)	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável Cr(VI) entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

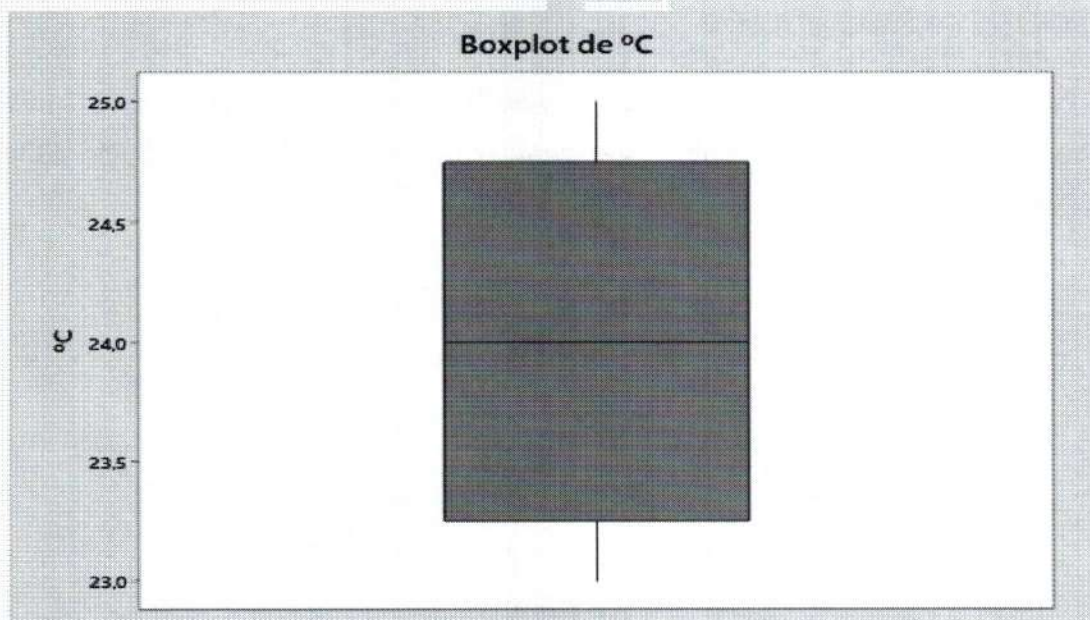
6.7. Análise da Variável °C

Tabela 78. Estatísticas básicas descritivas da variável °C na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	EP		DesvPad	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
				Média	Média						
°C	1	1	0	24,000	*	*	24,000	*	24,000	*	24,000
	2	1	0	25,000	*	*	25,000	*	25,000	*	25,000
	3	1	0	24,000	*	*	24,000	*	24,000	*	24,000
	4	1	0	23,000	*	*	23,000	*	23,000	*	23,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

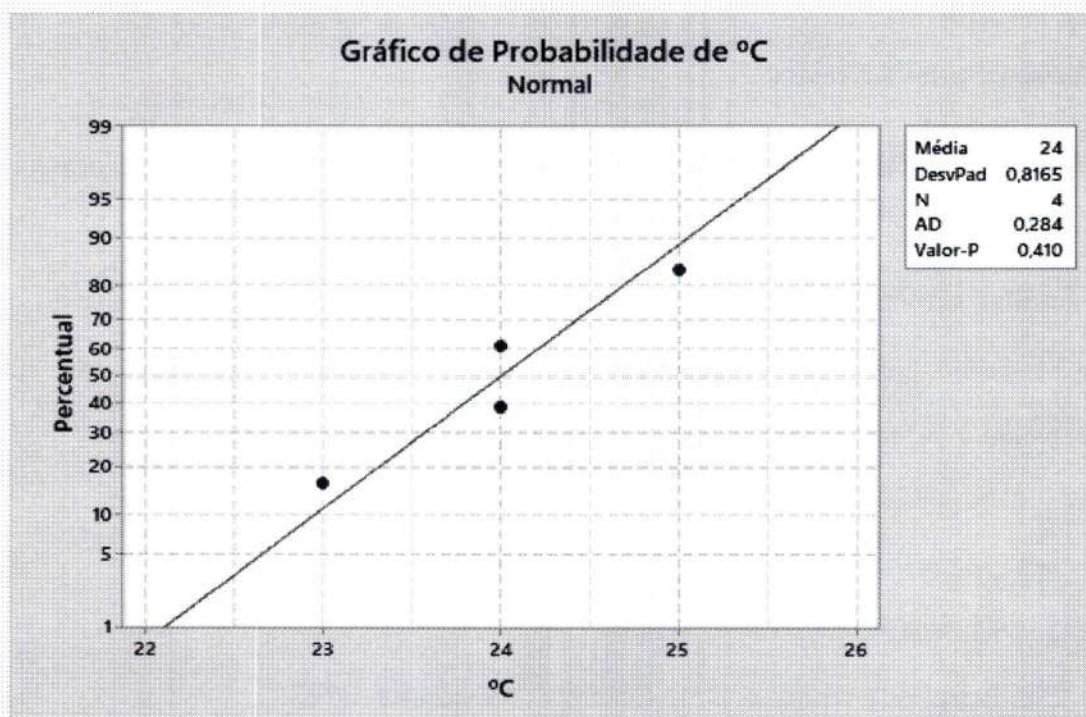
Figura 119. Boxplot da variável °C na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

O p-value > 0,410 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (120.).

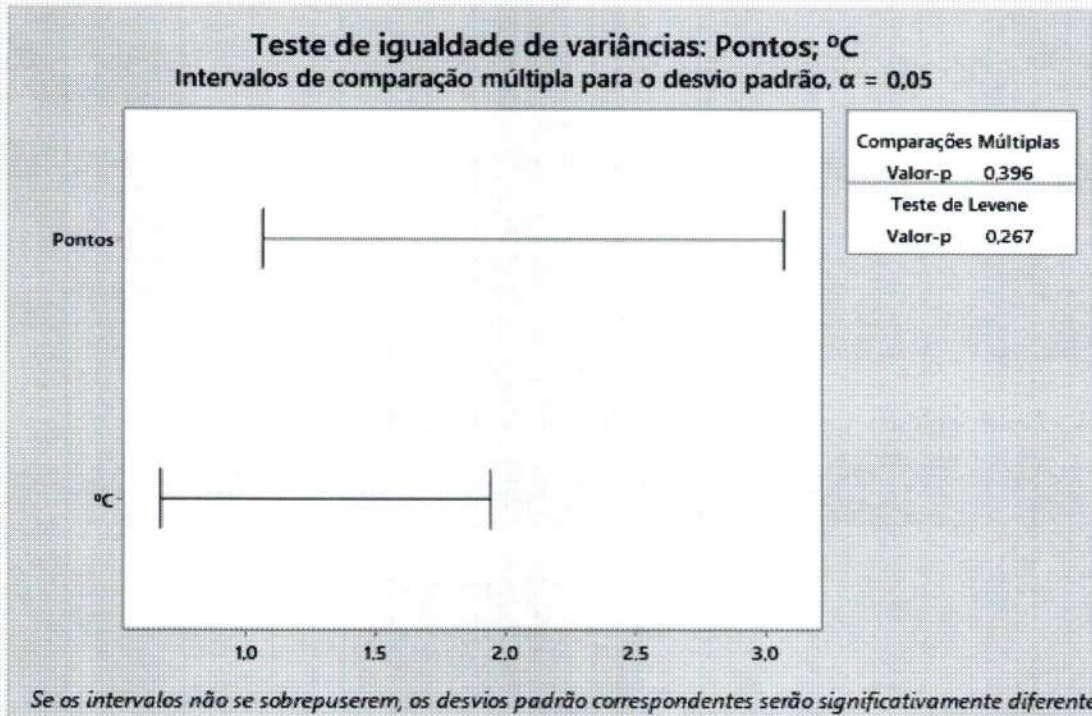
Figura 120. Teste normalidade da variável °C na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, p-value = 0,267 é superior ao nível de significância estabelecido de 5% (=0,05), então aceita-se a hipótese nula de que os dados são homocedásticos (Figura 121.).

Figura 121. Teste de igualdade das variâncias da variável °C na Coleta 6. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como p-value = 0,632 é maior que o nível de significância estabelecido 5% (0,05), aceita-se a hipótese nula de que as médias são iguais (Tabela 79.).

Tabela 79. Análise da variância (ANOVA) da variável °C na Coleta 6. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
°C	2	3,000	1,500	0,75	0,632
Erro	1	2,000	2,000		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável °C entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

Coleta 7

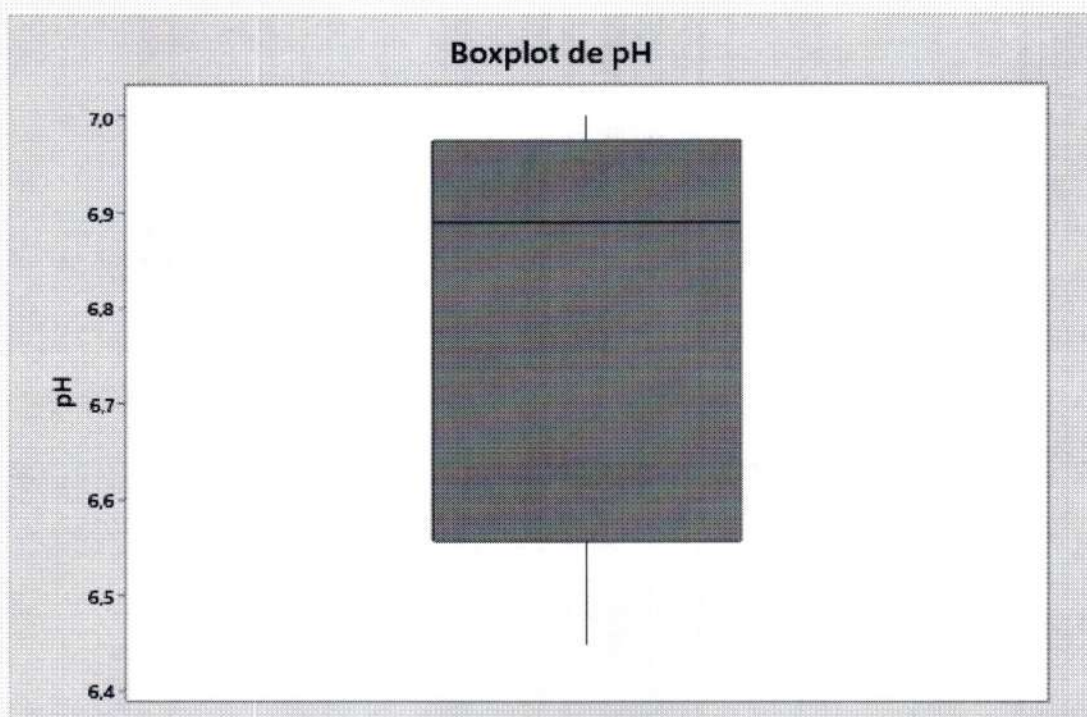
7.1. Análise da Variável pH

Tabela 80. Estatísticas básicas descritivas da variável pH na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
pH	1	1	0	6,8800	*	*	6,8800	*	6,8800	*	6,8800
	2	1	0	6,4500	*	*	6,4500	*	6,4500	*	6,4500
	3	1	0	6,9000	*	*	6,9000	*	6,9000	*	6,9000
	4	1	0	7,0000	*	*	7,0000	*	7,0000	*	7,0000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

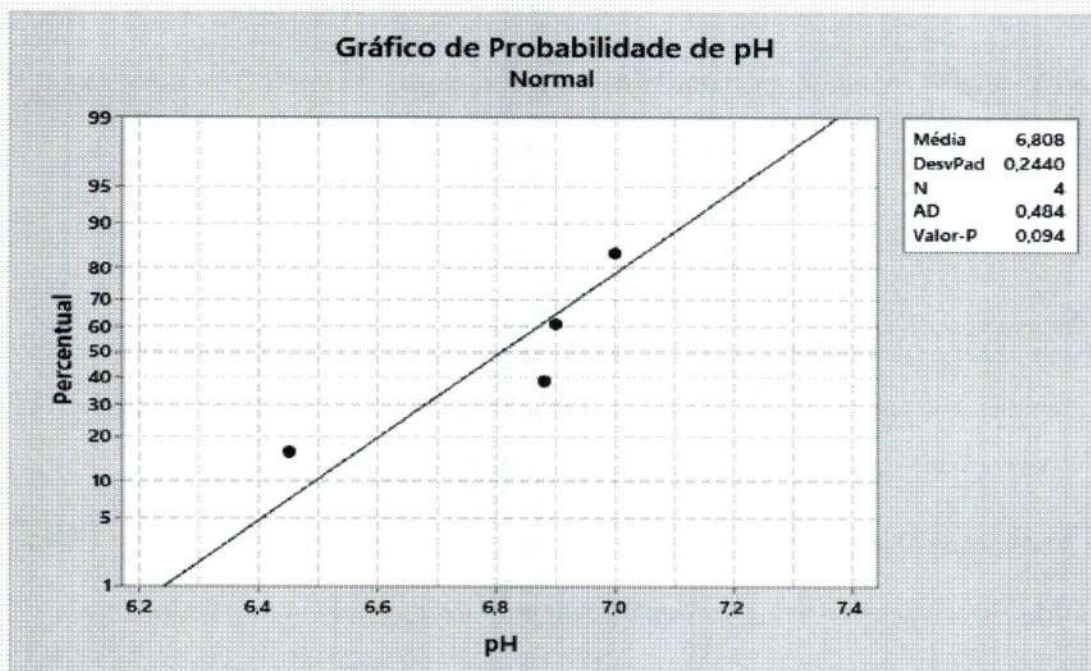
Figura 122. Boxplot da variável pH na Coleta 1. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Como $p\text{-value} > 0,094$ é superior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$) aceita-se a hipótese nula de que os dados possuem distribuição normal. Como os dados possuem distribuição normal, é necessário fazer o teste de homocedasticidade (igualdade de variâncias) para verificar se pode-se utilizar um teste paramétrico na comparação das médias (Figura 123.).

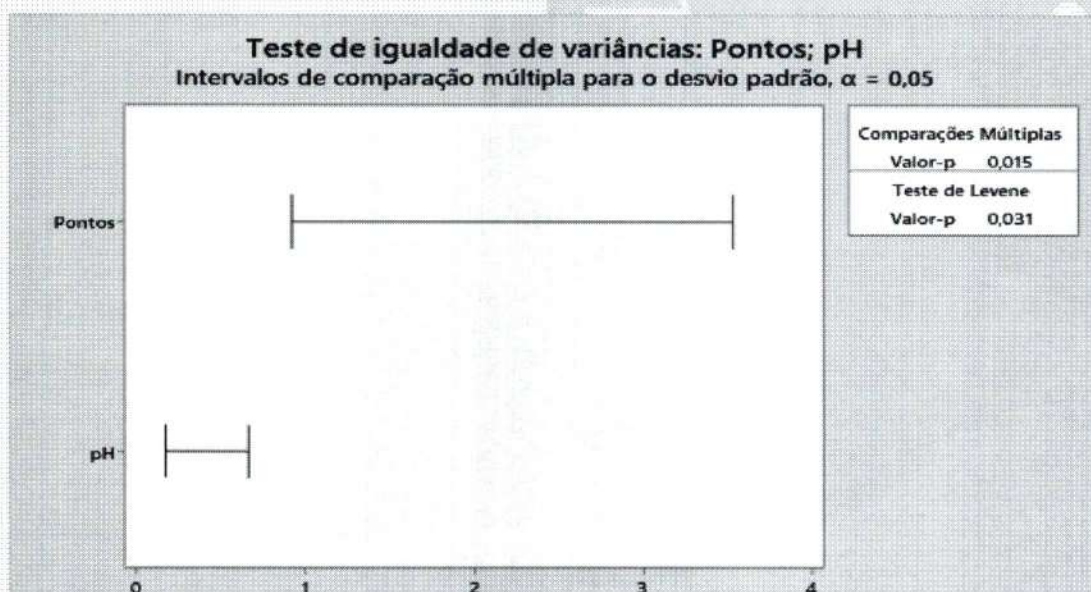
Figura 123. Teste normalidade da variável Ph na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Pelo teste de Levene, $p\text{-value} = 0,031$ é inferior ao nível de significância estabelecido de 5% ($=0,05$), então aceita-se a hipótese nula de que os dados não são homocedásticos (Figura 124.).

Figura 124. Teste de igualdade das variâncias da variável Ph na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Av. Expediente nº280, Cep 13.141-907/0018-18 | 13243-3471-8200
Se os intervalos não se sobrepuserem, os desvios padrão correspondentes serão significativamente diferentes!

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.
universidadevassouras.edu.br

O p-value = * apresentou resultado inconsistente, então rejeita-se a hipótese nula (Tabela 81).

Tabela 81. Análise da variância (ANOVA) da variável pH na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
pH	3	5,000	1,667	*	*
Erro	0	*	*		
Total	3	5,000			

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Conclusão: Não existe diferença significativa entre as médias da variável pH entre os pontos de coleta a um nível de significância de 5%.

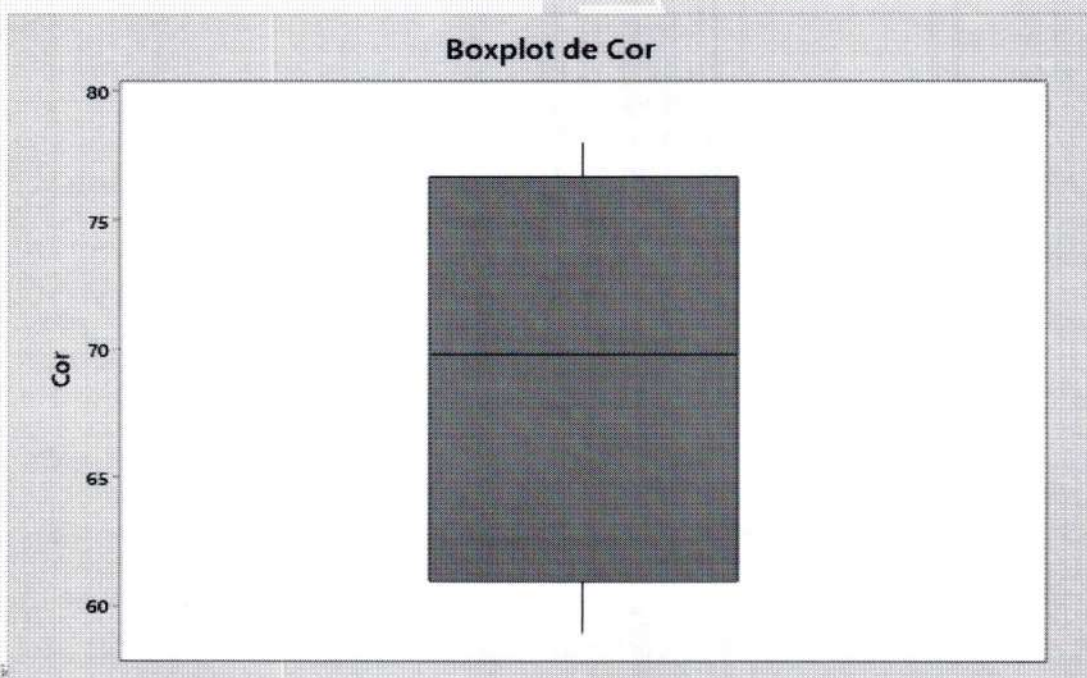
7.2. Análise da Variável Cor

Tabela 82. Estatísticas básicas descritivas da variável Cor na Coleta 7. Vassouras. 2022.

Variável	Pontos	N	N*	Média	EP		Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
					Média	DesvPad					
Cor	1	1	0	72,700	*	*	72,700	*	72,700	*	72,700
	2	1	0	78,000	*	*	78,000	*	78,000	*	78,000
	3	1	0	59,000	*	*	59,000	*	59,000	*	59,000
	4	1	0	67,000	*	*	67,000	*	67,000	*	67,000

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.

Figura 125. Boxplot da variável Cor na Coleta 7. Vassouras. 2022.



Av. Expediente 1
nº 280 - Centro, Vassouras - RJ | CEP: 27700-000
CNPJ: 16.163.700/0001-16 | Tel: (24) 2471-3200
universidadedevassouras.edu.br

Fonte. Elaborado pelos autores. 2022.