



Universidade Federal do Espírito Santo
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica



ELZIANE FAVORETO ALVES FIRMINO

**QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO DE CORPOS HÍDRICOS
DO MUNICÍPIO DE ALEGRE, ESPÍRITO SANTO**

ALEGRE
2018

ELZIANE FAVORETO ALVES FIRMINO

**QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO DE CORPOS HÍDRICOS
DO MUNICÍPIO DE ALEGRE, ESPÍRITO SANTO**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Agroquímica, do Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Agroquímica, na área de concentração Química Ambiental.

Orientador: Alexandre dos Santos Anastácio
Co-orientador: Atanásio Alves do Amaral

ALEGRE
2018

F525q Firmino, Elziane Favoreto Alves, 1980-
Qualidade da água e do sedimento de corpos hídricos do
município de Alegre, Espírito Santo / Elziane Favoreto Alves Firmino. –
2018.
161 f. : il.

Orientador: Alexandre dos Santos Anastácio.
Coorientador: Atanásio Alves do Amaral.
Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde.

1. Fungicidas. 2. Conselho Nacional de Meio Ambiente. 3.
Cromatografia a gás. 4. Água – Qualidade. I. Anástacio, Alexandre
dos Santos. II. Amaral, Atanásio Alves do. III. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde. IV.
Título.

CDU: 631.41

ELZIANE FAVORETO ALVES FIRMINO

QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO DE CORPOS HÍDRICOS DO
MUNICÍPIO DE ALEGRE, ESPÍRITO SANTO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Agroquímica da
Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para
obtenção do Título de Mestre em Agroquímica.

Aprovada em 03 de maio de 2018.



Prof. Dr. Alexandre dos Santos Anastácio
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Prof. Dr. Atanásio Alves do Amaral
Instituto Federal do Espírito Santo
Coorientador



Prof. Dr. Jéferson Luiz Ferrari
Instituto Federal do Espírito Santo
Examinador



Prof. Dr. Marcelo Antônio Tomaz
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador

Dedico esta dissertação a cada trabalhador brasileiro que madruga para laborar e ganhar dignamente o sustento da família. E ao meu esposo Jackson, exemplo de trabalhador e a minha filha Yanê, benção em nossas vidas. Foi por vocês.

AGRADECIMENTOS

A Deus, todo poderoso, senhor do céu e da terra, que mesmo antes do meu nascer já sabia da jornada a ser enfrentada neste projeto. Senhor, dou graças por cada situação pela qual passei, pois é na certeza de que estás comigo e guardando os meus que consegui vencer esta etapa.

Ao meu esposo, Jackson, cúmplice de toda hora. Obrigada pelo apoio incondicional, pela ajuda nas coletas, pela paciência em me ouvir e orientar, por cuidar da nossa filha Yanê e tentar suprir a ausência da mãe por causa dos estudos. Amo vocês dois, incondicionalmente.

À minha mãe, por ser meu apoio em tudo, meu porto seguro.

Ao grupo de casais Peregrinos do Amor, Marcelino e Ivonete, João Batista e Margarida, João Batista e Josianny e as nossas bênçãos Gabriel, João Paulo e Yanê. Vocês tornaram esta empreitada mais leve. E Marcelino, “Não basta ser amigo. Tem que participar”.

Às amigas, Leticya Ellen e tia Miguelina, pelas palavras acertadas de incentivo em cada momento e sentirem comigo este projeto.

À família do senhor Clerinei Pereira Dal’Rio, pela disponibilização da propriedade e ajuda em campo para a coleta do solo-matriz. Que o senhor continue a valorizar e preservar as terras de Alegre.

Aos meus cúmplices de trabalho e técnicos da salinha, Flaviane, Soninha, Gustavo, Davi, Arlan e a saudosa Francielli. Sem a cumplicidade e retaguarda de vocês eu não teria conseguido.

Aos técnicos de laboratório do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Alegre, Luciano Bestete Oliveira, Adriano Azevedo Merson e Jaqueline Rodrigues Cindra de Lima Souza, pelo apoio com as análises de laboratório. Obrigada por toda ajuda dispensada e pelas dicas que tornaram minha conduta laboratorial mais prática.

Ao setor de transporte da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), *campus de Alegre*, pela dedicação em sempre conseguir carro para as minhas

coletas e aos motoristas por encurtarem as distâncias e até mesmo colocarem a mão-na-massa.

Aos alunos da graduação, Anderson Borges Pinto e Jaqueline da Silva Escouto, pela ajuda nas coletas e análises laboratoriais e principalmente, pelo apoio e conversa boa nos longos momentos juntos.

À chefe do Departamento de Zootecnia, professora Maria Izabel Vieira de Almeida e demais professores pelo apoio e liberação para cursar o mestrado.

Aos professores Adilson Vidal Costa e Vanessa Moreira Osório, pela disponibilização do laboratório e auxílio com as análises cromatográficas e Simone Aparecida Fernandes com as aulas extras de metodologia.

Ao meu orientador, professor Alexandre dos Santos Anastácio, pela paciência com as minhas limitações, orientação e ajuda na concretização deste projeto.

Ao meu co-orientador, professor Atanásio Alves do Amaral, por cada sugestão a complementar esse projeto.

E ao Programa de Apoio à Pós-Graduação, PROAP, pela disponibilização de recurso.

"Inteligente é o que possui o coração sábio; a doçura da linguagem aumenta o saber."

Provérbios 16, 21.

RESUMO

FIRMINO, Elziane Favoreto Alves. Qualidade da água e do sedimento de corpos hídricos do município de Alegre, Espírito Santo. 2018. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Alexandre dos Santos Anastácio. Co-orientador: Atanásio Alves do Amaral.

A atividade agrícola utiliza-se de grande quantidade de defensivos para a garantia e aumento da sua produtividade. No entanto, tal prática impacta o meio-ambiente, principalmente a qualidade dos corpos d'água. A persistência de agrotóxicos no meio ambiente pode ser outro agravante, pois sua mobilidade está relacionada com a retenção/liberação nos solos e sedimentos. Assim, neste estudo, avaliou-se a qualidade da água superficial e do sedimento de rio de três localidades da Sub-bacia hidrográfica do rio Alegre em relação ao uso e ocupação do solo e à contaminação por agrotóxico. Pelo período de um ano, foram coletadas amostras de água para determinação de variáveis físico-químicas e estabelecimento do Índice de Qualidade de Água (IQA). As águas foram enquadradas como de classe 2, segundo CONAMA 357/2005, e em sua maioria classificadas como boa ou ótima pelo IQA. Das variáveis analisadas pelo método de Análise de Componentes Principais, as mais representativas da variabilidade espacial e temporal da qualidade da água foram: sólidos totais, sólidos fixos, condutividade, alcalinidade, ortofosfato, pH e oxigênio dissolvido. No mesmo período, coletaram-se amostras de sedimento para investigar a presença do pesticida flutriafol. Nas determinações cromatográficas, não foi detectado flutriafol nas amostras de sedimento em qualquer período de amostragem. O método apresentou eficiência de recuperação acima de 78% para as amostras fortificadas, que pode ser considerado satisfatório, dada a natureza complexa da matriz.

PALAVRAS-CHAVE: Flutriafol. CONAMA 357. Cromatografia a gás. Índice de qualidade de água. Sedimento.

ABSTRACT

FIRMINO, Elziane Favoreto Alves. Quality of the water and sediment of water bodies of the municipality of Alegre, Espírito Santo. 2018. Dissertation. (Master in Agrochemistry) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Alexandre dos Santos Anastácio. Co-adviser: Atanásio Alves do Amaral.

The agricultural activity uses a great amount of agrochemicals for the guarantee and increase of its productivity. However, this practice affects the environment, especially the quality of water bodies. The persistence of agrochemicals in the environment can be another aggravating factor, since its mobility is related to the retention/release in soils and sediments. Thus, in this study the surface water quality and the river sediment of three SBHRA localities were evaluated in relation to soil use and occupation and to agrochemical contamination. For the period of one year, water samples were collected for the determination of physicochemical variables and the evaluation of the Water Quality Index (WQI). All water samples were classified as class 2 according to the CONAMA 357/2005 law and mostly classified as good or great by the WQI. According to the Principal Component Analysis method, the most representative for the spatial and temporal water quality variability were: total solids, fixed solids, conductivity, alkalinity, orthophosphate, pH and dissolved oxygen. In the same period, sediment samples were collected to investigate the presence of the pesticide flutriafol. In the chromatographic determinations, flutriafol was not detected in any sediment samples in the sampling period. The method presented a recovery efficiency of above 78% for the fortified samples, which can be considered satisfactory given the complex nature of the matrix.

KEYWORDS: Flutriafol. CONAMA 357. Gas chromatography. Water quality index. Sediment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da dinâmica do agrotóxico no ambiente	30
Figura 2. Usos das águas doces	31
Figura 3. Diagrama em bloco de um espectrômetro de absorção molecular, indicando os seus componentes: (a) fonte de luz, (b) sistema de seleção de comprimentos de onda, (c) porta amostra e (d) detector. *corrente elétrica	40
Figura 4. Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente.....	41
Figura 5. Esquema de um cromatógrafo gasoso indicando os seus componentes: (a) Reservatório de gás e controles de vazão e de pressão, (b) Injetor de amostra, (c) Coluna cromatográfica e forno da coluna, (d) detector, (e) Amplificador de sinal e (f) Registros de Sinal	42
Figura 6. Mecanismo de reação entre o nitrito proveniente da amostra, a sulfanilamida e o NED	43
Figura 7. Reação entre a monocloramina e o fenol para formar indofenol	44
Figura 8. Localização da SBHRA, município de Alegre, Estado do Espírito Santo, Brasil.....	54
Figura 9. Imagem do ponto P1, localidade do Café.....	56
Figura 10. Imagem do ponto P2, localidade do Café.....	56
Figura 11. Imagem do ponto P3, localidade de Celina	56
Figura 12. Imagem do ponto P4, localidade de Celina	56
Figura 13. Imagem do ponto P5, localidade de Varjão da Cotia	56
Figura 14. Imagem do ponto P6, localidade de Varjão da Cotia.....	56
Figura 15. Diluição da amostra em água peptonada	63
Figura 16. Fórmula molecular do composto flutriafol	68
Figura 17. Volume mensal de chuva acumulada no período abordado	72
Figura 18. Mapa de uso e cobertura da terra no município de Alegre	74
Figura 19. Amplitude/Diferença entre o maior e o menor valor de IQA calculado.....	76
Figura 20. Valores de turbidez tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta.	82
Figura 21. Valores de pH tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta	83
Figura 22. Valores de OD tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta	84
Figura 23. Valores de DBO ₅ tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta	85

Figura 24. Valores de amônia tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta	86
Figura 25. Valores de nitrito tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta	86
Figura 26. Valores de nitrato tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta	87
Figura 27. Valores de ortofosfato tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta	87
Figura 28. Valores de sólidos totais tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta	88
Figura 29. Dendrograma de similaridade para o período chuvoso	91
Figura 30. Dendrograma de similaridade para o período seco	93
Figura 31. Análise de Componentes Principais: período chuvoso	94
Figura 32. Análise de Componentes Principais: período seco	95
Figura 33. Curva de calibração do flutriafol	103
Figura 34. Cromatograma comparando solução padrão e amostra fortificada	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos defensivos agrícolas quanto a sua finalidade	23
Tabela 2. Classificação das águas quanto ao grau de dureza	34
Tabela 3. Distritos que compõem o município de Alegre e seus respectivos cursos d'água	53
Tabela 4. Localização dos pontos de coleta.....	55
Tabela 5. Metodologia aplicada para análise de água segundo o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, da American Public Health Association	58
Tabela 6. Formulação do reagente misto para análise de ortofosfato	61
Tabela 7. Variáveis para cálculo do IQA e seus respectivos pesos (w)	64
Tabela 8. Faixas de classificação da água pelo IQA segundo cada Estado da nação 65	
Tabela 9. Metodologia aplicada segundo o manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes	67
Tabela 10. Propriedades físico-químicas do agrotóxico flutriafol	68
Tabela 11. Fotointerpretação das imagens	73
Tabela 12. Valores calculados do IQA para as localidades deste estudo.....	75
Tabela 13. Valores limites para enquadramento de águas lóxicas na Classe II, segundo a Resolução nº 357/2005, do CONAMA	80
Tabela 14. Médias das variáveis físico-químicas tabuladas neste estudo	81
Tabela 15. Análise textural dos sedimentos coletados nas três localidades	98
Tabela 16. Análise química do sedimento para a localidade do Café.....	99
Tabela 17. Análise química do sedimento para a localidade de Celina	100
Tabela 18. Análise química do sedimento para a localidade de Varjão da Cotia	101
Tabela 19. Níveis para interpretação de fertilidade do solo	100
Tabela 20. Resultado do teste de Bartlett para homocedasticidade das variâncias. $p < 0,05$	118
Tabela 21. Matriz de correlação PCA para o período chuvoso.....	139
Tabela 22. Autovalores e correlação entre as variáveis originais para o período chuvoso	140
Tabela 23. Matriz de correlação PCA para o período seco	141
Tabela 24. Autovalores e correlação entre as variáveis originais para o período seco 142	
Tabela 25. Resultado do IQA para a localidade Café.....	143

Tabela 26. Resultado do IQA para a localidade Celina	144
Tabela 27. Resultado do IQA para a localidade Varjão da Cotia	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de Componentes Principais
ANA	Agência Nacional de Águas
APHA	American Public Health Association
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio a 5 dias e 20 °C
DL ₅₀	Dose letal capaz de matar 50% dos indivíduos de uma população
DT ₅₀	Tempo de meia vida
DLLME/LDS	Microextração líquido-líquido dispersiva com solvente de baixa densidade
DLLME/LTP	Microextração líquido-líquido dispersiva com partição em baixa temperatura
DLLME/LDS/LTP	Microextração líquido-líquido dispersiva com solvente de baixa densidade com partição à baixa temperatura
EPA	Environmental Protection Agency
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
GC/MS	Cromatógrafo a gás com detector por espectrometria de massas
GUS	Groundwater Ubiquity Score
HPLC-HRMS	Cromatografia a líquido acoplada à Espectrometria de Massas de alta resolução
HPLC/UV-VIS	Cromatografia a líquido acoplada a detector UV-visível
IDA	Ingestão Diária Aceitável
IDAF	Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo
IFES	Instituto Federal do Espírito Santo
IQA	Índice de Qualidade de Água

INCAPER	Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural
LMR	Limite Máximo de Resíduo
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NED	N-(1-naftil) etilenodiamina
NMP	Número Mais Provável
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
OCP	Organoclorado policíclico
OD	Oxigênio Dissolvido
SAAE	Serviço Autônomo de Água e Esgoto
SBHRA	Sub-Bacia Hidrográfica do Rio Alegre
SiBCS	Sistema Brasileiro de Classificação de Solos
SLE/LTP	Extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 AGROTÓXICOS	22
3.1.1 Classificação	23
3.1.2 Comportamento no ambiente	24
3.1.3 Dinâmica no solo	26
3.1.3.1 Processos de retenção (sorção)	26
3.1.3.2 Processos de transporte	27
3.1.3.3 Processos de transformação	29
3.2 PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA	30
3.2.1 Turbidez	31
3.2.2 Temperatura	32
3.2.3 pH	32
3.2.4 Condutividade elétrica	32
3.2.5 Alcalinidade total	33
3.2.6 Dureza total	33
3.2.7 Oxigênio dissolvido	34
3.2.8 Demanda bioquímica de oxigênio	35
3.2.9 Nitrogênio	35
3.2.10 Fósforo	36
3.2.11 Sólidos totais, fixos e voláteis	37
3.2.12 Coliformes totais e termotolerantes	37
3.3 ÍNDICE DE QUALIDADE DE ÁGUA – IQA	38
3.4 INFLUÊNCIA ANTRÓPICA SOBRE OS CURSOS D'ÁGUA NO MUNICÍPIO DE ALEGRE	38
3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS	39
3.5.1 Titulação	39
3.5.2 Espectrometria de absorção molecular	40
3.5.3 Cromatografia gasosa	41
3.6 PRINCIPAIS REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NAS ANÁLISES	43

3.6.1	Determinação de nitrito e de nitrato em amostras de água.....	43
3.6.2	Determinação de amônia em amostras de água	44
3.6.3	Determinação de fósforo total e ortofosfato em amostras de água	44
3.6.4	Determinação de dureza em amostras de água	45
3.6.5	Determinação da alcalinidade em amostras de água	46
3.6.6	Determinação do teor de OD e DBO ₅ em amostras de água	46
3.6.7	Determinação de coliformes totais e termotolerantes em amostras de água.....	48
3.6.8	Extração do agrotóxico da matriz sólida	48
3.6.9	Validação do método de extração do agrotóxico da matriz sólida .	49
3.7	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS E ANÁLISE DE AGRUPAMENTO.....	51
4.	METODOLOGIA	53
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	53
4.2	FOTOINTERPRETAÇÃO DAS IMAGENS	55
4.3	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA	57
4.3.1	Alcalinidade Total	58
4.3.2	Dureza Total	58
4.3.3	Oxigênio Dissolvido	59
4.3.4	Demanda Bioquímica de Oxigênio	59
4.3.5	Amônia	60
4.3.6	Nitrato.....	60
4.3.7	Nitrito.....	61
4.3.8	Nitrogênio Total	61
4.3.9	Ortofosfato	61
4.3.10	Fósforo Total.....	62
4.3.11	Sólidos Totais	62
4.3.12	Sólidos Fixos e Voláteis.....	62
4.3.13	Análise Microbiológica da Água.....	63
4.4	ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA - IQA	64
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	65
4.6	ANÁLISE DO SEDIMENTO	65
4.6.1	Determinação do teor de umidade	66
4.6.2	Análises físico-químicas do sedimento	66

4.6.3	Escolha do agrotóxico	67
4.6.4	Reagentes	69
4.6.5	Preparo das soluções analíticas cromatográficas	69
4.6.6	Extração do agrotóxico da matriz sólida	69
4.6.7	Condições cromatográficas.....	70
4.6.8	Validação do método.....	70
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	PLUVIOSIDADE PARA O PERÍODO ABORDADO	72
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	73
5.3	ÁGUA.....	75
5.3.1	Cálculo do IQA.....	75
5.3.2	Classe de qualidade CONAMA 357/2005.....	79
5.3.3	Análise estatística	89
5.3.4	Análise de agrupamento e análise de componentes principais.....	90
5.4	SEDIMENTO.....	96
5.4.1	Análises físico-química e textural	96
5.4.2	Análise cromatográfica	101
5.4.3	Validação do método cromatográfico	102
6.	CONCLUSÕES	105
7.	REFERÊNCIAS.....	106
	APÊNDICES	118

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma extensão territorial de aproximadamente 8 milhões de km², sendo 76 milhões de hectares ocupados com lavouras e 172 milhões com áreas de pastagem, enquanto que 99 milhões de hectares abrigam matas e florestas. Isso indica a vocação do Brasil, tanto para a produção de alimentos quanto para a produção de proteína animal, principalmente gado de corte, com aproximadamente 169 milhões de cabeças instaladas (MAPA, 2017).

O país também é destaque como o maior produtor mundial de café, com mais de 44,97 milhões de sacas beneficiadas em 2017. No cenário nacional, o Espírito Santo é o segundo maior produtor de café, com aproximadamente 7,65 milhões de sacas da variedade conilon e 2,95 milhões de sacas são da variedade arábica. O Estado do Espírito Santo é o maior produtor nacional de café conilon (CONAB, 2018).

Acompanhando o crescimento agrícola do país, o consumo, o uso e a comercialização de agrotóxicos vêm aumentando substancialmente, o que levou o Brasil a alcançar o primeiro lugar como o país que mais consome agrotóxicos no mundo. Ponderados os últimos 40 anos, enquanto a área agrícola brasileira cultivada aumentou 78%, no mesmo período, o consumo de agrotóxicos elevou-se em 700%, com estimativa de seu emprego na ordem de 300 mil toneladas de produtos comerciais ou o equivalente a 130 mil toneladas se considerarmos o ingrediente-ativo (EMBRAPA, 2016). Dos insumos empregados, compreendidos entre os fertilizantes e os defensivos agrícolas, no ano de 2015, foram entregues ao consumidor final aproximadamente 30 mil toneladas de fertilizantes e gastos US\$ 9 bilhões de dólares com a venda de defensivos (MAPA, 2017).

O uso incorreto e desordenado do agrotóxico pode causar drásticos desequilíbrios ambientais, com sérias implicações sobre os organismos vivos. Reconhecidamente, os agrotóxicos são persistentes no meio, permanecendo no ambiente por muito tempo sem sofrer alterações (CHIARELLO et al., 2017).

A água é elemento indispensável à vida na Terra e está cotidianamente presente nas atividades desenvolvidas pelo homem, além de compor a paisagem e o meio ambiente (PEREIRA, 2004). O mau uso dos recursos hídricos se intensificou com a revolução agrícola e o adensamento populacional. Mesmo com todo apelo para a conservação da água, a sociedade parece caminhar em direção oposta ao

não preservar a mata ciliar e lançar nos corpos hídricos, sem nenhum tratamento, resíduos agrícolas, domésticos e industriais. Mesmo a água sendo um elemento renovável, é urgente a manutenção, conservação e preservação das fontes desse recurso, em virtude de sua possível escassez e consequências sobre o meio ambiente (SANTOS *et al.*, 2017).

Localizada na Microrregião do Caparaó Capixaba e abrigando uma vasta rede hidrográfica, compreendida dentro da Bacia do Rio Itapemirim, a cidade de Alegre/ES possui uma população estimada de 32 mil habitantes, instalados em uma área de 772 mil km² (IBGE, 2016), com atividades ligadas ao setor agropecuário, notadamente a cafeicultura, olericultura, pecuária extensiva e de leite, que se configuram nas principais atividades econômicas do município. A cultura do café se destaca com a área destinada à colheita da ordem de 3.200 hectares, bem como a pecuária extensiva de baixa tecnificação (SEAG, 2008), com aproximadamente 68 mil cabeças de gado (IBGE, 2018).

Existem poucos estudos e diagnósticos relacionados ao problema do uso de agrotóxicos e a possível contaminação de solos e de águas superficiais em Alegre/ES e na região do entorno do Caparaó Capixaba, influenciados pelas atividades agropecuárias da região.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a qualidade da água e do sedimento em corpos hídricos do município de Alegre relacionando-a com o uso e a ocupação do solo nos seus entornos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a qualidade da água em relação a cada localidade, período de coleta e uso e ocupação do solo, tendo como ferramenta as técnicas da estatística multivariada;

Estabelecer o IQA da água coletada de acordo com cada localidade e período;

Investigar a presença de flutriafol nas amostras dos sedimentos coletados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AGROTÓXICOS

Nomeados como agroquímicos, pesticidas, defensivos agrícolas, praguicidas e biocidas, os agrotóxicos são produtos químicos utilizados nas lavouras com o intuito de controlar pragas e doenças. A Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 considera como agrotóxicos e afins,

[...] todos os produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

O aumento constante das dosagens desses agrotóxicos aplicados nas lavouras devido aos mecanismos de persistência e resistência desenvolvidos pelos organismos alvo; a demora em regulamentar e até mesmo banir os mais agressivos e tóxicos para o homem e o meio ambiente; e a isenção de impostos e incentivos fiscais para compra e comercialização desses agrotóxicos são alguns dos fatores que levaram o Brasil ao topo dos países que mais aplicam agrotóxicos nas lavouras (LONDRES, 2011).

Dos insumos empregados, compreendidos entre os fertilizantes e os defensivos agrícolas, foram entregues ao consumidor final em torno de 30 mil toneladas de fertilizantes e gastos 9 milhões de dólares com a venda de defensivos, no ano de 2015 (MAPA, 2017).

Todavia, há de se reconhecer que o emprego dos agrotóxicos nas lavouras a fim de se manter o controle das pragas tem resultado na altíssima produtividade e rendimento demonstrados pelo agronegócio brasileiro a um custo relativamente baixo. Concomitantemente, o uso desses produtos deve ser realizado de forma adequada e racional pelos seus agentes, para que sejam minimizados os impactos nocivos na vida do homem e na natureza e sempre se buscar novos métodos que sejam menos danosos no controle de pragas agrícolas (MARANGONI; MOURA; GARCIA, 2013).

3.1.1 Classificação

Os agrotóxicos são produtos químicos utilizados nas lavouras com o intuito de controlar pragas e doenças, sendo classificados conforme Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos defensivos agrícolas quanto a sua finalidade

Classes de defensivos agrícolas	Pragas controladas
Herbicida	plantas daninhas
Bactericida	bactérias
Raticida	roedores
Inseticida	insetos
Bactericida	bactérias
Fungicida	fungos
Nematicidas	nematoides
Moluscocidas	caracóis, lesmas, caramujos
Acaricida	ácaros, aranhas, carrapatos

Fonte: adaptado de Melnikov (1971); Yamashita, Santos (2009).

Os agrotóxicos são separados em quatro classes, com diferentes graus de toxicidade, sendo a Classe I a mais drástica para o meio ambiente e a Classe IV a menos drástica. De acordo com a DL_{50} , as concentrações variam de 0 a 50 mg kg^{-1} na Classe I até maior que 5000 mg kg^{-1} para a Classe IV:

- Classe I - extremamente tóxico - altamente perigoso ao meio ambiente - faixa vermelha;
- Classe II - altamente tóxico - muito perigoso ao meio ambiente - faixa amarela;
- Classe III - mediamente tóxico - perigoso ao meio ambiente - faixa azul;
- Classe IV - pouco tóxico - pouco perigoso ao meio ambiente - faixa verde.

No Brasil é empregado grande quantidade de praguicidas da Classe I, atualmente proibidos em países europeus e nos Estados Unidos (CASSAL et al., 2014). Além disso, os herbicidas representam 45% do total, os fungicidas aproximadamente 14%, os inseticidas 12% e as demais categorias de agrotóxicos, 29% (ANVISA, 2016).

3.1.2 Comportamento no ambiente

Vários estudos apontam para a complexidade do comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente. Quando presentes na matriz do solo, podem ser adsorvidos por coloides orgânicos e minerais, absorvidos por raízes de plantas, ser degradados por processos físico-químicos e biológicos e ainda serem lixiviados (LOPES et al., 2002).

O estudo dos agrotóxicos é relevante devido à persistência e à mobilidade que eles têm no meio ambiente, determinada pela sua composição química e por fatores externos, como tipo de solo, teor de matéria orgânica, temperatura do ambiente e atividade microbiana (LOPES et al., 2002), agravando-se em situações limites, como proximidade de rios, córregos e nascentes. Seja qual for o tipo de aplicação sobre a vegetação, inevitavelmente os agrotóxicos acabam por atingir o solo e a água, carregados pelo vento ou pelas águas das chuvas, favorecendo a contaminação desses locais devido à passagem de substâncias tóxicas (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014; LOURENÇATO et al., 2015).

Como parte desse complexo sistema, o sedimento compreende uma matriz constituída por detritos de rochas e de material orgânico, de natureza heterogênea em relação às suas características químicas, físicas e biológicas. Pode se constituir em um problema de saúde pública, pois o sedimento funciona como depósito para numerosos poluentes, como agrotóxicos, metais ou outros compostos potencialmente poluentes, que uma vez estando ligados a essas matrizes, podem ser remobilizados e liberados para a água, causando efeitos adversos nos organismos terrestres e aquáticos (POSSAVATZ et al., 2014). Também o homem é o potencial receptor dos agrotóxicos utilizados na agricultura, não somente pela aplicação, mas também pelo consumo de produtos agrícolas e pelo uso do solo (NAVARRO et al., 2011; MMA, 2017). Depois do esgoto doméstico, os agrotóxicos são a segunda maior causa de contaminação dos rios brasileiros (IBGE, 2018).

Diversos trabalhos vêm sendo conduzidos no estudo da determinação de agrotóxicos em água e sedimento e seu comportamento no meio ambiente. Os organoclorados policíclicos OCP's, como DDT e seus metabólitos são pouco solúveis em água e altamente resistentes à degradação. Seus resíduos podem persistir no solo, no sedimento e nos organismos por muitos anos após sua

aplicação e por terem afinidade com materiais particulados podem estar presentes em sedimentos de rios e mares (FERRACINI; QUEIROZ; GOMES, 2006).

Em trabalho de determinação de agrotóxicos em água e sedimentos coletados na área da bacia hidrográfica Lajeado-Tacongava e seus afluentes, na região serrana do Rio Grande do Sul, lugar fortemente explorado pelo cultivo de grãos e fruticultura, Chiarello et al. (2017) determinaram resíduos de nove agrotóxicos em água e cinco em sedimento, entre eles bendiocarbe, acetamiprido, tiofanato-metílico e azoxistrobina simultaneamente em amostras das duas matrizes, em concentrações variando entre $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $39,6 \mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras de água e entre $3,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e $12,1 \mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras de sedimento. Os autores demonstraram que existe contaminação local, possivelmente pelo descarte indiscriminado desses resíduos nos corpos d'água.

A otimização de um método analítico para determinação e quantificação do agrotóxico carbofurano em matrizes de latossolo vermelho provenientes do cultivo de cana-de-açúcar foi estudado por Goulart (2017), dada a importância do carbofurano no emprego em lavouras de cana-de-açúcar, banana e café. Esse agrotóxico é proibido nos Estados Unidos e União Européia desde 2009, o mesmo ocorrendo no Brasil a partir de outubro de 2017. Ele é altamente tóxico e suspeito de desregular o sistema endócrino, além de causar efeitos neurotóxicos em mamíferos. Também é considerado contaminante com potencial de atingir águas superficiais e subterrâneas. Contudo, em matrizes reais de solo provenientes de área de cultivo de cana-de-açúcar do estudo e dentro do limite de detecção do método, o autor não encontrou indícios de contaminação do solo pelo agrotóxico carbofurano.

Em outro estudo Assis et al. (2011,) por meio de otimização e validação de método de extração sólido-líquido, conseguiram determinar a presença do agrotóxico picloram em amostras de dois solos brasileiros, um Argissolo Vermelho-Amarelo e um Latossolo Vermelho-Amarelo em baixíssimos limites de detecção, da ordem de $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

A avaliação da contaminação por resíduos de agrotóxicos em sedimentos de fundo de rio da Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, região do Pantanal matogrossense, por agrotóxicos usados nas lavouras de soja, milho e algodão da região foi realizada por Possavatz et al. (2014). Os autores encontraram clorpirifós, endossulfam, λ -cialotrina, malationa, metolacloro e permetrina em concentrações

que variaram entre $5,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $79,3 \mu\text{g kg}^{-1}$, que embora sejam consideradas baixas, apresentam potencial de transporte para as águas da bacia do Rio Cuiabá.

De forma qualitativa, Azevedo, Moura e Santos (2016) estudaram aproximadamente 80 agrotóxicos, entre eles ciproconazol e tiametoxam, em matriz de água e sedimento da bacia do rio Piquiri, área que possui como principais atividades o cultivo de soja, milho e trigo no Paraná e puderam confirmar a presença de atrazina e carbendazim em amostras de água e carbendazim e azoxistrobina em amostras de sedimento, mas em concentrações que não comprometem a potabilidade da água devido aos valores estarem abaixo do valor máximo permitido.

3.1.3 Dinâmica no solo

É relevante a contribuição dos agrotóxicos para o ganho de produtividade e produção de alimentos, porém inevitavelmente eles acabam por se dissipar no ambiente e atingir principalmente o solo. Os processos mais estudados que regem a dinâmica desses compostos nessa biota são a retenção, a transformação e o transporte. O processo de retenção pode ser entendido como a habilidade do solo em reter um substrato como os pesticidas e diminuir sua disponibilidade, de forma que ele não esteja disponível e não se mova na solução do solo, diminuindo o transporte para a atmosfera por volatilização, e para o meio aquático por escoamento superficial ou lixiviação (OLIVEIRA Jr; REGITANO 2009).

3.1.3.1 Processos de retenção (sorção)

Os agrotóxicos, por afinidade, são facilmente particionados pela matéria orgânica do solo, e de forma geral, quanto menor a solubilidade em água do composto, maior a sua partição à fração orgânica do solo. De modo contrário, a fração mineral do solo é inábil em adsorver compostos orgânicos não-ionizáveis da solução do solo (LIMA; SOUZA; FIGUEIREDO, 2007; OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009). A maioria das moléculas dos agrotóxicos são não ionizáveis, ou seja, não podem protonar à forma catiônica ou se desprotonar à forma aniônica dependendo do pH do meio e da constante de dissociação ácida da molécula, pK_a .

Pertinente ao processo de retenção e adsorção no solo, a constante K_d está relacionada ao processo de adsorção e às concentrações do agrotóxico que permanecem em solução e suas concentrações sorvidas no solo equação (1).

Quanto maior o valor de K_d maior a tendência de o agrotóxico ficar adsorvido no solo ou sedimento.

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (1)$$

em que K_d = coeficiente de partição no solo; C_s = concentração do agrotóxico sorvida no solo; C_w = concentração que permanece em solução.

No entanto, a melhor propriedade para predizer o coeficiente de sorção de agrotóxicos não-iônicos no solo é o teor de carbono orgânico do solo. A sorção dos agrotóxicos aumenta com o aumento dos teores de carbono orgânico do solo. A constante K_{oc} (constante de adsorção à matéria orgânica) relaciona a sorção do agrotóxico com o teor de carbono orgânico presente no solo (KARICKHOFF, 1981; LOPES et al., 2014).

Outro parâmetro físico-químico que auxilia no estudo da mobilidade dos agrotóxicos no solo e sua retenção é a constante de partição octanol-água, K_{ow} , que pode ser definido como a relação entre a concentração do agrotóxico na fase octanol e sua concentração na fase aquosa equação (2). Esse parâmetro define a hidrofobicidade de um composto orgânico e é usado para estimar o comportamento de compostos orgânicos hidrofóbicos que não interagem eletricamente com a superfície do solo (D'AGOSTINHO, 2004).

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentração do composto em octanol}}{\text{Concentração do composto em água}} \quad (2)$$

em que K_{ow} é o coeficiente de partição octanol/água.

3.1.3.2 Processos de transporte

A solubilidade é um processo de transporte e um dos mais importantes, pois quanto mais solúvel em água for o agrotóxico e menos sorvido no solo e sedimento, mais rápido esse composto entra no ciclo hidrológico. Quanto maior a polaridade da molécula e menor seu peso molecular, maior a solubilidade em água (MARTINS; LOPES; ANDRADE, 2013).

O Brasil possui parte do seu relevo caracterizado como planalto. Esse declive favorece e acentua a lavagem do solo por escoamento superficial. Como muitas

vezes esse solo é utilizado no cultivo agrícola, acaba por expô-lo acentuadamente à probabilidade de contaminação por escoamento superficial. As maiores rotas de dispersão dos pesticidas para o sistema hídrico são a drenagem e o escoamento superficial (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

Após chuvas pesadas, o transporte de agrotóxicos na superfície do solo de áreas tratadas para áreas não tratadas é chamado de *runoff* e é influenciado pelo tipo de manejo da área, precipitação pluviométrica logo após aplicação do agrotóxico e potencial de erosão do solo. As maiores perdas estão relacionadas aos agrotóxicos de elevada sorção no solo, principalmente aqueles que têm o processo definido pelo teor de matéria orgânica. Os que apresentam maior sorção às partículas do solo tem maior potencial de escoar superficialmente junto das partículas (BOWMAN; WALL; KING, 1994; PESSOA-DE-SOUZA, 2017). O manejo inadequado do solo e das culturas e a remoção da mata ciliar potencializam o transporte dos agrotóxicos aplicados no solo e nas lavouras para os corpos d'água em decorrência do escoamento superficial ocasionado pela ação da precipitação ou das técnicas de irrigação (CASARA, 2011; DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014; LOURENÇATO et al., 2015).

A volatilização também é um dos processos de transporte em que o agrotóxico pode se perder para a atmosfera sob a forma de vapor. Quanto maior a pressão de vapor, maior a tendência de um líquido se vaporizar (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009). A constante de Henry (K_H) indica o grau de volatilidade de um composto químico em uma solução (D'AGOSTINHO, 2004).

A lixiviação é um dos processos de carreamento de agrotóxicos para o solo que atingem as águas subterrâneas. Está pautada nas propriedades físico-químicas do agrotóxico, como K_d , K_{oc} e DT_{50} , diretamente relacionadas com a sorção e a persistência do químico no solo. GUSTAFSON (1989) propôs o índice de GUS, que classifica o agrotóxico de acordo com o seu potencial de lixiviação e possível contaminação dos recursos hídricos. Se $GUS < 1,8$ o agrotóxico é considerado não-lixiviável. Se $GUS > 2,8$ é lixiviável. Valores de GUS entre esses são classificados como intermediário.

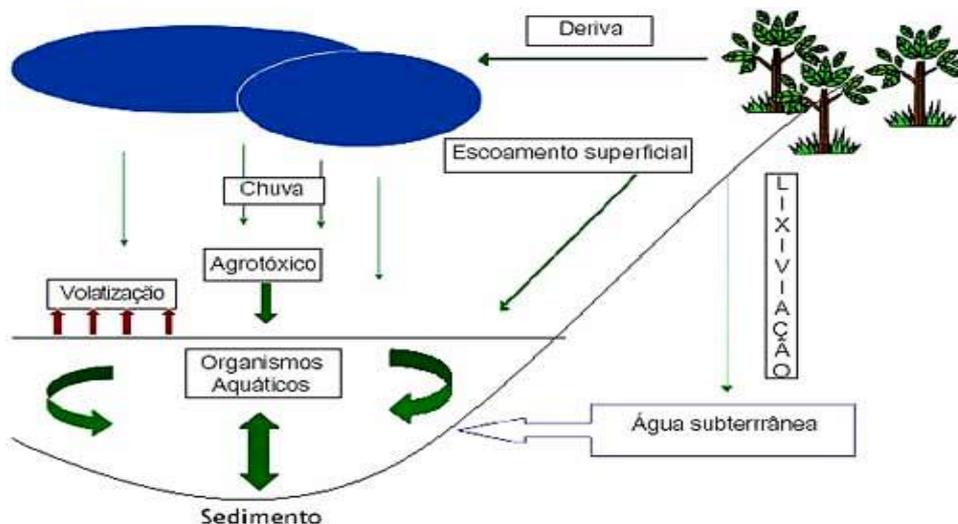
3.1.3.3 Processos de transformação

Um parâmetro físico-químico que rege a dinâmica dos agrotóxicos no solo é o tempo de meia vida (DT_{50}), que mede a persistência desse químico no solo. Ele pode ser entendido como o período necessário para que 50% da concentração inicial com agrotóxico presente no solo desapareça. A persistência do agrotóxico no solo depende de fatores como tipo e população de microrganismo, propriedades físico-químicas do solo, ambiente edáfico e práticas culturais. No Brasil, é considerado não persistente o agrotóxico com $DT_{50} < 30$ dias; medianamente persistente com DT_{50} entre 30 e 180 dias; persistente com DT_{50} entre 180 e 360 dias e muito persistente com $DT_{50} > 360$ dias (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009; CARMO et al., 2013).

Outro processo de transformação a que os agrotóxicos estão sujeitos é a fotólise ou fotodecomposição. Ela acontece quando o químico fica exposto à radiação solar na faixa do ultravioleta (290-450 nm), cuja energia é suficiente para causar alterações químicas no composto e até inativá-lo. Porém, somente os agrotóxicos expostos na superfície do solo estão sujeitos à fotólise, pois a luz ultravioleta penetra de forma limitada no solo (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009).

A degradação de um agrotóxico pode ser química ou biológica, sendo a segunda mais importante. A forma química difere entre as classes de compostos, estando eles sujeitos à hidrólise. Quanto à forma biológica, pode ocorrer por processos de biodegradação com somente uma ou várias espécies de microrganismos presentes no solo. A transformação na molécula de agrotóxico pode ser estrutural e envolver reações de oxidação, redução ou perda de grupo funcional ou ser mais complexa, com reações sequenciais que porventura podem até provocar a alteração ou perda de toxidez do composto (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009). A Figura 1 esquematiza a interação entre o agrotóxico e o meio ambiente.

Figura 1. Esquema da dinâmica do agrotóxico no ambiente

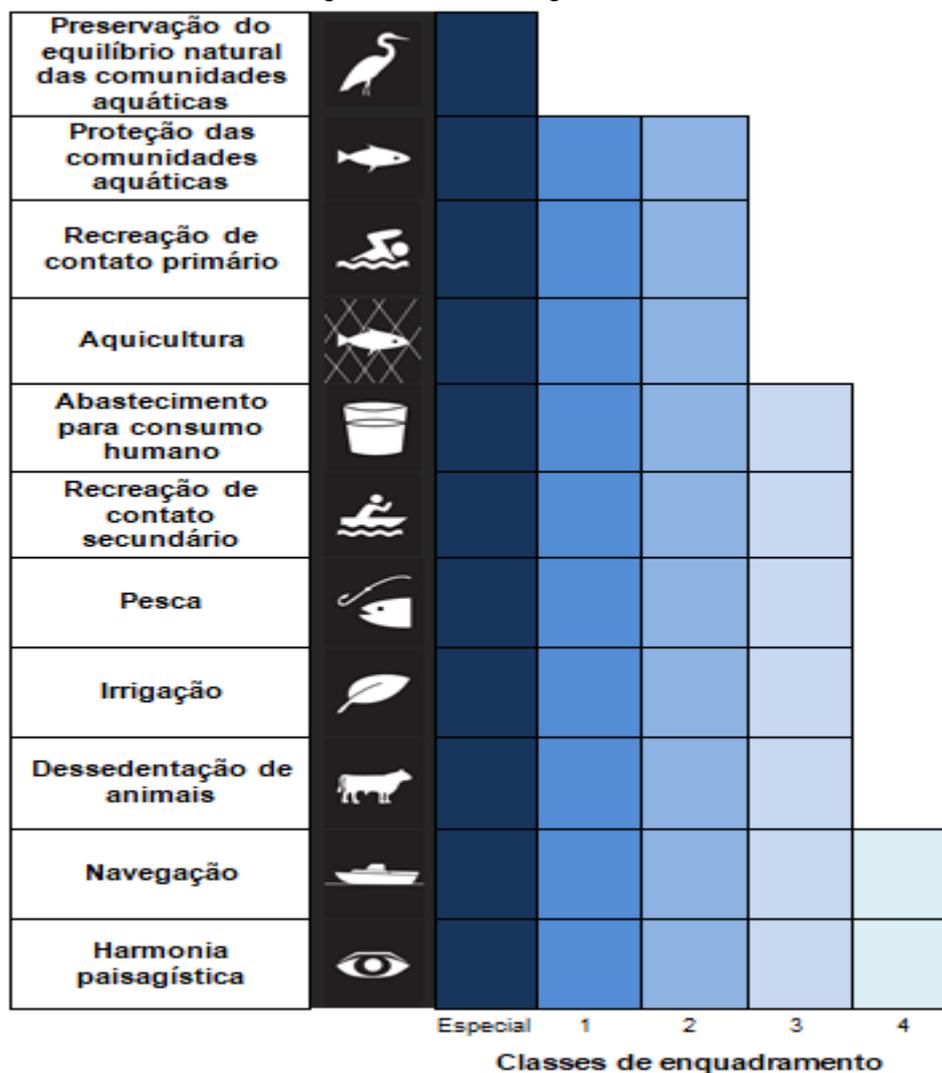


Fonte: ABRAPOA (2016).

3.2 PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA

Como parte da Política Nacional de Recursos Hídricos, a Resolução do CONAMA nº 357/2005, de 17 de março de 2005, determinou classes de qualidade para água, classificando os recursos hídricos de acordo com os seus usos preponderantes (Figura 2) e estabelecendo a qualidade mínima necessária para determinado corpo hídrico e seu respectivo uso.

Figura 2. Usos das águas doces



Fonte: ANA (2012).

A literatura científica quanto à qualidade de água e os parâmetros preconizados pela legislação contemplam as variáveis turbidez, temperatura, pH, condutividade elétrica, alcalinidade total, dureza total, OD, DBO₅, amônia, nitrito, nitrato, nitrogênio total, fósforo total, ortofosfato, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, coliformes totais e coliformes termotolerantes a fim de estudar e enquadrar os corpos hídricos.

3.2.1 Turbidez

A turbidez é medida como o grau de interferência à passagem da luz na água, conferindo aparência turva à solução. Tem origem nos particulados de rocha, argila e silte solubilizados em água, algas e outros microrganismos presentes. De forma

antropogênica, tem origem nos despejos residenciais e industriais e principalmente na erosão (VON SPERLING, 2014). Valores de turbidez acima de 10 NTU causam desagradado visual na água de consumo, enquanto que valores elevados podem reduzir a penetração de luz na água, prejudicando a fotossíntese de plantas aquáticas.

3.2.2 Temperatura

A temperatura da água é alterada de forma natural pela transferência de calor por processo de radiação, condução ou convecção entre a atmosfera e o solo e de forma antropogênica pelo despejo de efluentes industriais ou por águas de resfriamento (VON SPERLING, 2014). Elevações na temperatura diminuem a solubilidade dos gases, como a do oxigênio dissolvido, essencial para a vida aquática. Outras alterações estão ligadas às mudanças de densidade da água e o desenvolvimento de organismos aquáticos, como o fitoplâncton (ESTEVES, 2011; VON SPERLING, 2014).

3.2.3 pH

O potencial hidrogeniônico refere-se à concentração de íons hidrogênio H^+ em solução. De forma natural, o pH do meio aquático é alterado pela dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese e de forma antropogênica pelo despejo de dejetos domésticos e industriais (PEREIRA, 2004; VON SPERLING, 2014). É importante no tratamento de água residuárias para abastecimento humano, pois faixas adequadas de pH influenciam nos processos de coagulação, desinfecção, controle da corrosividade e remoção da dureza da água (VON SPERLING, 2014). Nos processos biológicos, valores afastados da neutralidade podem afetar a vida aquática e valores elevados estão associados à proliferação de algas (ESTEVES, 2011; VON SPERLING, 2014).

3.2.4 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é diretamente proporcional à concentração de íons dissolvidos na água e um indicador da capacidade de conduzir eletricidade em função dos íons presentes em solução, como carbonatos e sulfatos e íons cálcio, magnésio, potássio e sódio (SCHÄFER, 1985 apud SIPAÚBA-TAVARES, 1995),

enquanto que nitrito, nitrato e fosfatos tem pouca influência sobre essa variável (ESTEVES, 2011). Quando o valor é alto, sugere elevado grau de decomposição da matéria, enquanto que baixo indica alta disponibilidade de nutrientes nos ecossistemas aquáticos (SIPAÚBA-TAVARES, 1995).

3.2.5 Alcalinidade total

A alcalinidade total indica a concentração total de bases na água ou sua capacidade em neutralizar ácidos (VON SPERLING, 2014). Os íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- são os principais íons que compõem a alcalinidade. Ela é expressa em termos de equivalentes de CaCO_3 (SIPAÚBA-TAVARES, 1995). Além disso, tem como origem natural a decomposição de rochas, o CO_2 atmosférico e a decomposição da matéria orgânica que reage com a água (VON SPERLING, 2014). Pode ser indicativo do lançamento de águas residuárias domésticas nos corpos d'água. (MATOS, 2012; VON SPERLING, 2014). Concentrações abaixo de 20 mg L^{-1} de CaCO_3 possuem baixo poder tamponante para a acidez, enquanto na faixa de 20 a 300 mg L^{-1} de CaCO_3 estão em condição ideal como agente tamponante para acidez.

3.2.6 Dureza total

A dureza total da água expressa a concentração de cátions multivalentes, como cálcio, magnésio, ferro e manganês em solução. Em condições de supersaturação ou elevada temperatura, esses cátions reagem com ânions presentes na água e precipitam. A origem pode ser antropogênica, com o lançamento de efluentes residenciais, industriais ou da mineração em corpos receptores, ou natural, por dissolução de rochas calcárias que são ricas em cálcio (MATOS, 2012; VON SPERLING, 2014).

Ambientes com pH próximo ao neutro apresentam águas com características “moles”, enquanto que ambientes com pH superiores a 7 apresentam águas “duras” (Tabela 2). Contudo, há lugares com baixas concentrações dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , porém com elevados teores de Na_2CO_3 . São ambientes que apesar do baixo índice de dureza podem apresentar altos valores de alcalinidade (ESTEVES, 2011).

Tabela 2. Classificação das águas quanto ao grau de dureza

Concentração em mg L⁻¹ de CaCO₃	Classificação
≤ 75	água mole
76 a 150	água moderadamente dura
151 a 300	água dura

Fonte: FUNASA (2013).

Os íons cálcio e magnésio quando presentes na água também não permitem a formação de espuma em substâncias tensoativas, como os sabões. Isso ocorre porque esses íons reagem com os sais orgânicos do sabão e formam produtos pouco solúveis (ESTEVES, 2011; VON SPERLING, 2014), constituindo-se em um problema quando essas águas são captadas e utilizadas para limpeza de instalações industriais, por exemplo.

3.2.7 Oxigênio dissolvido

O teor de oxigênio (OD) dissolvido está diretamente ligado ao poder de depuração de lagos e de rios (oxidação da matéria orgânica pela ação de microrganismos). Seu valor pode ser reduzido pela oxidação de íons metálicos, como ferro e manganês e pela respiração de organismos aquáticos (ESTEVES, 2011; VON SPERLING, 2014). As principais fontes naturais de oxigênio para a água são a atmosfera e a fotossíntese (ESTEVES, 2011), enquanto que a aeração artificial e a produção pelos organismos fotossintéticos em corpos d'água eutrofizados são artificialmente (VON SPERLING, 2014). O equilíbrio entre produção e consumo é alterado ao longo do dia pelo processo de fotossíntese e de respiração/decomposição. Pela manhã, a concentração de OD pode ser de baixa saturação, mas ao longo do dia é aumentada e chega à supersaturação como resultado da fotossíntese. Porém, com o processo de respiração da biota, esse valor cai bruscamente nas primeiras horas da noite (SIPAÚBA-TAVARES, 1995). Caso o oxigênio seja totalmente consumido, tem-se uma condição de anaerobiose (VON SPERLING, 2014).

A solubilidade do oxigênio disponível na água varia com a altitude e com a temperatura (ESTEVES, 2011). No nível do mar, a concentração de saturação é de 9,2 mg L⁻¹. Valores superiores a essa concentração podem ser indicativo da

presença de algas (realizam fotossíntese) e inferiores presença de matéria orgânica devido à poluição por esgoto (VON SPERLING, 2014).

3.2.8 Demanda bioquímica de oxigênio

Segundo Von Sperling (2014), a variável DBO_5 remete ao teor de oxigênio requerido para biodegradar a matéria orgânica presente em um volume fixo de amostra por meio de processos bioquímicos. Surgiu da necessidade de se medir o potencial de poluição de um determinado despejo pelo consumo de oxigênio que ele traria, visto que os microrganismos que degradam a matéria orgânica presente necessitam de oxigênio para o seu metabolismo. É uma indicação indireta da quantidade de oxigênio requerida para degradar a matéria orgânica presente no meio, ou ainda, uma medida indireta do carbono orgânico biodegradável. Surgiu da necessidade de se medir o potencial de poluição de um determinado despejo pelo consumo de oxigênio que ele traria. A medição do OD presente na amostra é realizada no primeiro dia e novamente no quinto dia da mesma amostra mantida incubada durante esse tempo a 20 °C. A diferença entre o teor inicial de OD do primeiro dia e após o quinto dia é o teor de oxigênio requerido para oxidar a matéria orgânica presente em um volume fixo de amostra. (PEREIRA, 2004).

3.2.9 Nitrogênio

A molécula de nitrogênio apresenta diversas formas e estados de oxidação dentro do seu ciclo na biosfera, como resultado de diversos processos bioquímicos. No meio aquático é encontrado como nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), nitrogênio orgânico dissolvido e em suspensão, nitrogênio molecular (N_2), amônia livre (NH_3) e ionizada (NH_4^+) (VON SPERLING, 2014). O termo “amônia” pode ser acrescido da forma hidroxilamina (NH_2OH), a qual é de difícil detecção, por ser um metabólito intermediário de processos de desnitrificação (ESTEVES, 2011).

Esse autor também classifica as formas de nitrogênio em orgânico particulado (bactérias, zooplâncton, fitoplâncton, peixes) ou detritos (compostos com tamanho superior a 0,2 μm ou 0,45 μm); nitrogênio orgânico dissolvido, sob a forma de compostos lixiviados (aminoácidos e peptídeos ou substâncias polares solúveis em água e de tamanho inferior a 0,2 μm ou 0,45 μm) advindos de organismos senescentes ou mortos, como macrófitas aquáticas; e por fim nitrogênio inorgânico

dissolvido, nas formas de nitrito, nitrato, amônia, íon amônio, óxido nitroso e nitrogênio molecular. O nitrogênio total é composto pela soma dos nitrogênios na forma orgânica e nas formas de amônia, nitrito e nitrato.

A concentração de nitrogênio está diretamente ligada à geração e controle de poluição das águas. Ela é indispensável ao crescimento de algas, que em casos extremos pode levar à eutrofização de lagos e represas. Na forma de amônia livre e em concentrações elevadas é tóxica aos peixes. Nos processos de conversão da amônia em nitrito e deste em nitrato, requer oxigênio dissolvido presente no corpo d'água, provocando o seu consumo e redução da sua concentração e disponibilidade para as demais formas de vida aeróbias (VON SPERLING, 2014).

Em ordem decrescente como as principais fontes de nitrogênio assimiláveis pelos produtores primários então o íon amônio, o nitrito e o nitrato, sendo que o íon amônio (NH_4^+) é a forma mais abundante de nitrogênio inorgânico disponível em ecossistemas anaeróbios, enquanto que o nitrato é em ecossistemas aeróbios. Já o nitrito é abundante em condições de anaerobiose, mas pode ser encontrado em concentrações muito reduzidas em situações aeróbicas. Quando em concentrações elevadas, acima de 10 mg L^{-1} , pode ser tóxico a organismos aquáticos e até mesmo ao homem, o que justifica ser esse o valor máximo permitido pela legislação regulamentadora (ESTEVES, 2011). As plantas assimilam grande parte do nitrogênio adicionado à água e com a morte destas, ele é depositado no sedimento e passa a compor a matéria orgânica (SIPAÚBA-TAVARES, 1995).

3.2.10 Fósforo

O fósforo é encontrado na água sob a forma de fósforo orgânico, ortofosfatos e polifosfatos (ESTEVES, 2011). É o pH do meio que determina a forma dominante. Entre pH 5 e pH 8 predominam H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , sendo esta última a mais comum. As formas de ortofosfato (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4) estão mais disponíveis para o metabolismo biológico por não necessitarem de conversão (VON SPERLING, 2014). Nutrientes como o fósforo e o nitrogênio são excretados em grandes quantidades em ambientes aquáticos por organismos consumidores, como peixes, e podem ser prontamente assimilados por algas e bactérias (ESTEVES, 2011). Também por ser um nutriente essencial para a manutenção de organismos como fitoplâncton e zooplâncton, ao entrar no sistema aquático são imediatamente

absorvidos por esses organismos (SIPAÚBA-TAVARES, 1995). O fósforo adicionado em excesso na agricultura e sob a ação das chuvas pode escoar superficialmente e ser carregado para as águas, contribuindo para o aumento do teor desse nutriente no ambiente aquático. Altas concentrações de fósforo favorecem o crescimento excessivo de algas, que juntamente com o nitrogênio, pode levar à eutrofização de lagos e represas (PEREIRA, 2004; VON SPERLING, 2014).

3.2.11 Sólidos totais, fixos e voláteis

Sólidos referem-se à matéria suspensa e dissolvida na água. Eles podem ser subdivididos em sólidos totais, fixos e voláteis. Os sólidos totais são todo material que permanece como resíduo após a evaporação do líquido à temperatura de 103-105 °C. Os sólidos voláteis totais são o resultado da diferença da queima do resíduo em mufla a 550-600 °C e o material mineral remanescente no cadinho após a incineração (cinzas) são denominados sólidos fixos totais. A proporção de material volátil em relação ao fixo na amostra dá indicativos da característica mais ou menos orgânica dos sólidos contidos na água (MATOS, 2012). A análise do teor de sólidos em amostras de água é importante para determinação da sua qualidade frente aos diferentes usos a que se propõe, bem como para o planejamento dos processos físicos e físico-químicos a serem empregados no tratamento da água utilizada para abastecimento humano (PEREIRA, 2004).

3.2.12 Coliformes totais e termotolerantes

Dentre os microrganismos contaminantes das águas naturais há o grupo coliforme, subdividido em Coliformes Totais e Coliformes Termotolerantes. As bactérias do primeiro grupo pertencem aos gêneros *Escherichia*, *Citrobacter*, *Klebsiella* e *Enterobacter*. Os coliformes são bacilos gram-negativos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, não formadores de esporos, oxidase-negativos, capazes de se desenvolver na presença de sais biliares ou agentes tensoativos que fermentam a lactose com produção de ácido, aldeído e gás a 35 °C, entre 24 e 48 horas, e que podem apresentar atividade da enzima β -galactosidase (BRASIL, 2004; BRASIL, 2011). O grupo denominado de coliformes termotolerantes são um importante indicativo de contaminação por material fecal humano, embora estejam igualmente presentes em fezes de outros animais endotérmicos. Esse grupo ocorre ainda em

solos, plantas ou outras matrizes ambientais que não tenham sido contaminados por material fecal. Ele é considerado como bactéria gram-negativa, caracterizado pela atividade da enzima β -galactosidase. A única espécie do grupo dos coliformes termotolerantes cujo *habitat* exclusivo é o intestino humano e de animais homeotérmicos, ocorrendo em densidades elevadas é a bactéria *Escherichia coli* (E. Coli), bactéria pertencente à família *Enterobacteriaceae*, caracterizada pela atividade da enzima β -glicuronidase (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

3.3 ÍNDICE DE QUALIDADE DE ÁGUA – IQA

Como ferramenta do estudo, o IQA é um índice numérico que varia entre 0 e 100, desenvolvido para avaliar a qualidade da água bruta a ser utilizada principalmente para abastecimento humano. Ele sinaliza a qualidade das águas em um determinado ponto de monitoramento, reflexo do despejo de efluentes sanitários e industriais e do uso e ocupação do solo. Foi criado em 1970 pela *National Sanitation Foundation* dos Estados Unidos e adaptado pela CETESB para o Brasil, sendo atualmente o índice de qualidade da água mais utilizado no país (CETESB, 2017). De acordo com o valor numérico que recebe, o IQA pode indicar se a água está adequada para o abastecimento humano ou se ela pode ser empregada em outros fins menos exigentes, como a geração de energia elétrica ou a navegação (ANA, 2012).

3.4 INFLUÊNCIA ANTRÓPICA SOBRE OS CURSOS D'ÁGUA NO MUNICÍPIO DE ALEGRE

No Espírito Santo, mais especificamente na cidade de Alegre, região sul do Estado, os impactos sobre a qualidade das águas da região da Sub-bacia hidrográfica do Rio Alegre (SBHRA) vêm sendo relatados em investigações de autores como Zonta et al. (2008). Para um estudo das águas do Rio Alegre, estes autores apontaram que as atividades antrópicas impactam negativamente a qualidade da água (IQA) nas diversas épocas do ano.

Em estudo de águas subterrâneas da bacia hidrográfica do Córrego Horizonte, Bertossi et al. (2011) encontraram alterações no pH da água sob influência de áreas de plantio de café e elevada condutividade elétrica em áreas sob influência de áreas de pastagem. Em outro estudo na mesma bacia hidrográfica

abrangendo águas superficiais, Bertossi et al. (2013) encontraram os maiores valores de IQA em áreas de pastagem, seguido de áreas ocupadas com lavouras de café e por último em áreas sob influência de floresta. Esse ranking manteve-se tanto no período chuvoso, quanto no período seco, observando-se tendência de variação sazonal, com redução na qualidade da água durante a estação seca.

O IQA também foi estabelecido por Pastro et al. (2018), em trabalho semelhante na mesma região geográfica, acrescentando ao estudo a classe regeneração florestal em estágio primário, encontrando os maiores valores de IQA na microbacia da área de floresta, seguida da área de café e por fim área sob influência de pastagem. Também foi observada tendência sazonal nos valores de IQA, obtendo-se os melhores resultados para as microbacias floresta e café no período seco e para a microbacia pastagem no período chuvoso.

Embora não determinando o IQA da área, Miranda et al. (2011), estudando trecho de água do Córrego do Capim sob influência de atividade agrossilvipastoril, indicaram que a capacidade de depuração do córrego não foi suprimida, mesmo com a descarga de efluentes naquele curso d'água.

3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.5.1 Titulação

A gravimetria e a análise titrimétrica estão entre os métodos da chamada “química por via úmida”. Fazem parte da química analítica moderna e estão muito bem descritas nos livros de química analítica quantitativa. Baseia-se na determinação do volume de uma solução, de concentração conhecida e exata chamada titulante e o quanto dela é necessário para reagir com um volume determinado da solução que contém a substância a ser analisada, chamado de titulado. Pequenos volumes da solução reagente são adicionados ao analito até que a reação termine, no chamado ponto de equivalência, em que a quantidade de titulante adicionada é a exata para reagir estequiometricamente com o titulado. O ponto final normalmente é determinado pelo uso de um indicador, que muda de cor em função do término da reação. Os métodos titulométricos abrangem um número distinto de processos, como a titulometria volumétrica de neutralização, de precipitação, de oxirredução e de complexação. É uma técnica rotineira nos laboratórios de análise, pois é simples, apresenta vantagens sobre os métodos

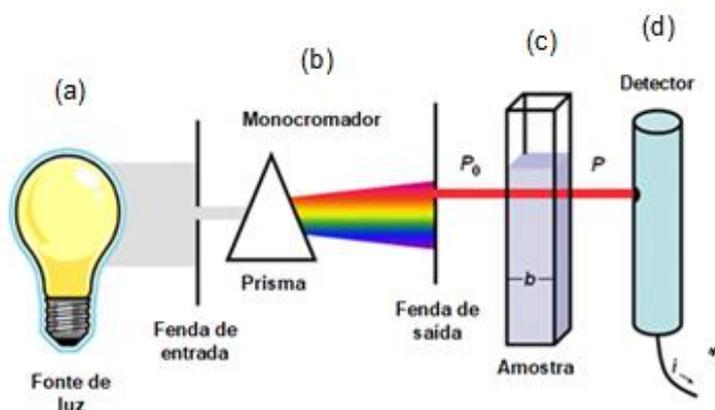
instrumentais, como precisão de 0,1 % na análise, não requer calibração constante como nos métodos instrumentais e é relativamente barata (HARRIS, 2008; VOGEL, 2008; SKOOG et al., 2013).

3.5.2 Espectrometria de absorção molecular

Como técnica utilizada na determinação da concentração de compostos químicos, a análise colorimétrica baseia-se na variação da cor de um sistema pela alteração da concentração de um componente. A cor presente na solução química pode ser intrínseca ao composto em análise ou ainda pode ser obtida pela formação de um composto colorido, adicionando-se reagentes apropriados ao mesmo. Emprega-se uma série de soluções padrão do analito para se construir uma curva analítica de absorbância da concentração e uma equação linear pode ser obtida por regressão e assim calcular a concentração desconhecida das amostras problema, geralmente com auxílio de um programa computacional (VOGEL, 2008; SKOOG et al., 2013).

Na espectrometria de absorção (Figura 3), mede-se a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Cada espécie molecular é capaz de absorver frequências características da radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível. Esse processo transfere energia (P_0) para a molécula e resulta em um decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente (P), (SKOOG et al., 2013).

Figura 3. Diagrama em bloco de um espectrômetro de absorção molecular, indicando os seus componentes: (a) fonte de luz, (b) sistema de seleção de comprimentos de onda, (c) porta amostra e (d) detector. *corrente elétrica

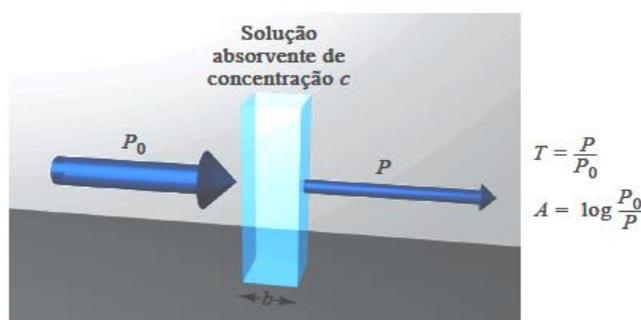


Fonte: Infoescola (2017).

A Lei de Absorção, conhecida como Lei de Beer-Lambert, diz que à medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que a absorve, um decréscimo da intensidade de transmissão da luz ocorre na proporção que o analito é excitado (Figura 4). De acordo com essa lei, a absorbância é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente e ao passo óptico (3), em que ϵ é a absorvidade molar, dada por $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (SKOOG et al., 2013).

$$A = \epsilon bc \quad (3)$$

Figura 4. Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente



Fonte: Skoog et al. (2013).

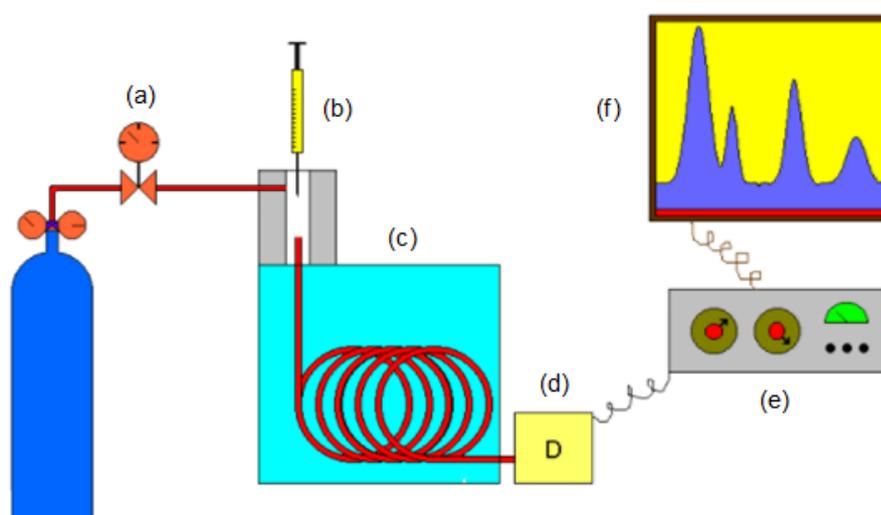
A espectrometria é uma técnica consolidada nos ensaios físico-químicos para investigação e caracterização de substâncias, tanto orgânicas quanto inorgânicas, sendo utilizada nos estudos de diversos pesquisadores (HANRAHANA et al., 2003; MACHADO; SILVA 2013; COSTA et al., 2016). Fósforo total, ortofosfato, amônia, nitrito e nitrato foram algumas das variáveis determinadas também por técnica de espectroscopia UV-visível pelos autores Sipaúba-Tavares; Millan e Amaral (2013), ao estudarem os reflexos do manejo sobre a qualidade da água e do sedimento de sete lagoas de piscicultura.

3.5.3 Cromatografia gasosa

A cromatografia é um processo físico-químico de separação, que se fundamenta na afinidade do analito pelas fases móvel e estacionária (Figura 5). Na cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás e a sua separação ocorre pelas diferentes distribuições dos analitos presentes na amostra e a fase estacionária, que pode ser sólida ou líquida. Após a separação, o analito passa pelo detector. No caso de detector com espectrômetro de massas, na câmara de ionização o analito é

transformado no seu íon principal ou íon precursor, que colide com um feixe de elétrons, gerando fragmentos iônicos ou íons secundários (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). A cromatografia gasosa é um processo de separação que se destaca no contexto analítico por possibilitar análises qualitativas e quantitativas simultaneamente de contaminantes em matrizes complexas (PASCHOAL, et al., 2008).

Figura 5. Esquema de um cromatógrafo gasoso indicando os seus componentes: (a) Reservatório de gás e controles de vazão e de pressão, (b) Injetor de amostra, (c) Coluna cromatográfica e forno da coluna, (d) detector, (e) Amplificador de sinal e (f) Registros de Sinal



Fonte: <http://www.biomedicinabrasil.com/2012/10/metodos-cromatograficos.html>.

A cromatografia gasosa também é uma técnica consolidada na caracterização e quantificação de compostos químicos em matrizes de alimentos, extratos vegetais, água, solo e sedimento, entre outras. Por meio dessa técnica, é possível estudar elementos traço, da ordem de microgramas, e seus metabólitos. Ela foi empregada por autores como Miranda et al. (2008), em estudo de contaminação por agrotóxicos de sedimentos coletados de rios do Pantanal matogrossense. Os autores utilizaram a cromatografia gasosa, acoplada à espectrometria de massas para analisar agrotóxicos das classes dos organoclorados, organofosforados, triazinas e piretróides, além de seus produtos de degradação, detectando x-cialotrina, p,p'-DDT, deltametrina e permetrina em concentrações variando entre $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $20 \mu\text{g kg}^{-1}$. Outros trabalhos, além de matrizes ambientais utilizaram-se da cromatografia

gasosa para realizar seus estudos (LIMA; SOUZA; FIGUEIREDO, 2007; MARTINI et al., 2012; PINHEIRO et al., 2016).

3.6 PRINCIPAIS REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NAS ANÁLISES

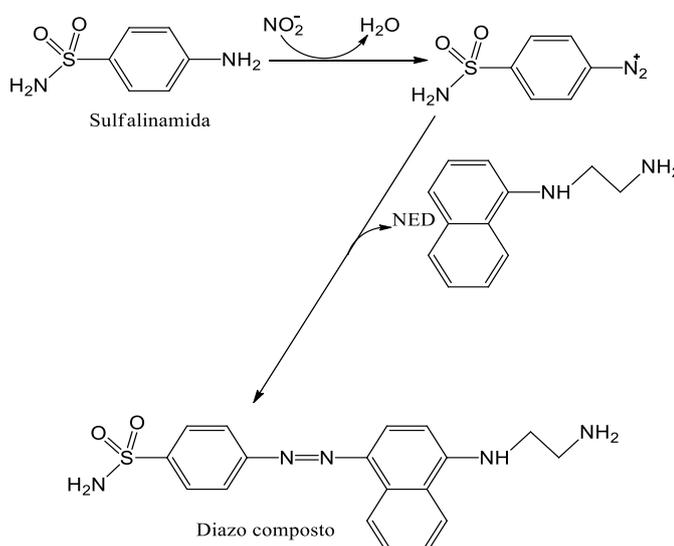
3.6.1 Determinação de nitrito e de nitrato em amostras de água

Para a determinação do nitrato, ele deve, primeiramente, ser convertido a nitrito, em meio redutor acidificado (reação 1). O metal cádmio, previamente amalgamado com cloreto de mercúrio, proporciona o meio redutor e o cloreto de amônio posteriormente adicionado à reação de redução atua como tampão.



A reação de Griess é descrita por Santos (2013) como uma reação na qual o nitrito e o nitrato a serem distintamente determinados reagem com a sulfanilamida em meio ácido e o diazo composto formado reage com cloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina (NED), que gera um composto de coloração avermelhada. É determinado por espectrometria na região do visível em 540 nm. O tempo de reação é controlado, sendo o produto determinado entre 10 min e 2 h após o acréscimo dos reagentes. Após investigarem 52 sistemas diferentes, Sawicki e Scaringelli (2006) propuseram o seguinte mecanismo de reação usada no método de Griess, (Figura 6).

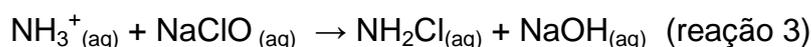
Figura 6. Mecanismo de reação entre o nitrito proveniente da amostra, a sulfanilamida e o NED



Fonte: Sawicki, Scaringelli (2006).

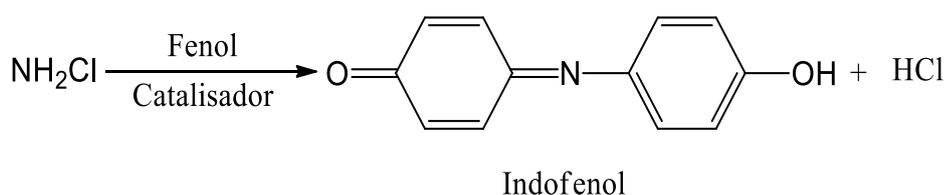
3.6.2 Determinação de amônia em amostras de água

Na literatura, são encontrados três métodos para determinação de amônia em amostras de água: titulométrico/potenciométrico com eletrodo seletivo para o íon amônio, espectrofotométrico com reagente de Nessler e espectrofotométrico com reagente indofenol, sendo que neste último, as aminas primárias não interferem nas dosagens. Carmouze (1994) citado por Dellagiustina (2000) descreve o princípio do método espectrofotométrico com o reagente indofenol. Nesse método, o nitrogênio amoniacal presente nas amostras de água na forma de amônia e íon amônio é quantificado e as reações se desenvolvem em duas etapas. Na primeira, o nitrogênio amoniacal da amostra reage em meio alcalino com hipoclorito de sódio formando o composto monocloramina (reação 3).



Em seguida, a monocloramina formada reage com o fenol e gera indofenol, composto de coloração azul intensa (Figura 7). Também participam dessa reação o nitroprussiato de sódio, que atua como catalisador e citrato de sódio, que atua como complexante de íons cálcio e magnésio, porventura presentes na amostra de água.

Figura 7. Reação entre a monocloramina e o fenol para formar indofenol



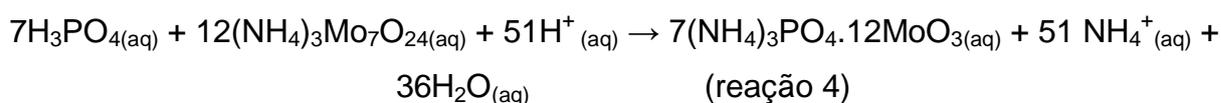
Fonte: Carmouze (1994 apud DELLAGIUSTINA, 2000).

3.6.3 Determinação de fósforo total e ortofosfato em amostras de água

O método tem como princípio a reação entre molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio e o ortofosfato presente na amostra, formando um complexo de molibdato/antimônio/fosfato, que em seguida, é reduzido com ácido ascórbico para formar uma coloração azul característica do complexo de molibdênio, com intensidade de cor proporcional à concentração de fósforo. É determinado em espectrofotômetro no comprimento de onda de 710 nm (NBR 12772, 1992).

As reações são específicas para o íon ortofosfato, de modo que as diversas formas de fósforo hidrolisáveis, como meta, piro e tripolifosfatos e as formas orgânicas presentes na amostra devem ser primeiramente convertidas a ortofosfato. O fósforo total, bem como todas as demais formas, incluindo as orgânicas e exceto alguns fosfatos de metais pesados presentes em possíveis sedimentos são transformados em ortofosfato pela digestão ácida com sal de persulfato de potássio (NBR 12772, 1992).

O ortofosfato presente na amostra reage com o molibdato de amônio em meio ácido (reação 4), empregando-se ácido ascórbico como agente redutor para reduzir Mo^{6+} para Mo^{5+} (PADILHA et al., 2017).



O fósforo total em uma amostra é determinado convertendo-se todo o fósforo (particulado e dissolvido) presente em uma amostra não filtrada, em si forma inorgânica, o ortofosfato (NBR 12772, 1992).

3.6.4 Determinação de dureza em amostras de água

O método, empregando-se uma titulação de substituição, baseia-se na complexação do cálcio com EDTA, um sistema hexaprótico, simbolizado por H_6Y^{2-} . É um ligante quelante, pois se liga a íons metálicos, neste caso o Ca^{2+} , por meio de mais de um átomo ligante. Os hidrogênios presentes na molécula de EDTA se dissociam para que haja a formação do complexo metálico Ca-EDTA (HARRIS, 2008).

A equação de formação de um complexo estável de cálcio com EDTA é apresentada pela reação 5 (VOGEL, 2008).



A reação acontece em pH 10 proporcionado por solução tampão de hidróxido e de cloreto de amônio, que são adicionadas às titulações de EDTA com metais para evitar a formação do hidróxido metálico correspondente. Para tanto, são usados agentes de complexação auxiliar, como amônia e tartarato, que se ligam ao metal de maneira relativamente estável a fim de evitar a precipitação do respectivo hidróxido,

mas suficientemente fraca de modo a liberar o metal quando a solução titulante de EDTA é adicionada ao meio (HARRIS, 2008).

Esse tipo de reação exige o emprego de indicadores específicos, de forma a evidenciar o final das titulações. Eles são chamados de indicadores metalocrômicos, tipos de ligantes coloridos que formam complexos de cores diferentes em determinadas faixas de pH, quando complexados com os metais da análise. O complexo formado entre o metal e o indicador é menos estável que o complexo formado com o EDTA. Assim, o complexo colorido metal-indicador é destruído pela transferência do metal para o complexo EDTA-metal (HARRIS, 2008; TAMBURINI Jr; GRANER, 2017; VOGEL, 2008).

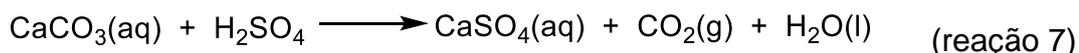
Assim, a determinação da dureza total é realizada por titulometria e baseia-se na complexação do cálcio presente na amostra com uma solução de EDTA, em pH 10 e uso de indicador negro de eriocromo (NBR 5761, 1984).



3.6.5 Determinação da alcalinidade em amostras de água

Emprega-se titulometria para determinação da alcalinidade em amostras de água, em uma reação de neutralização entre os carbonatos presentes na água e uma solução de ácido sulfúrico (NBR 5762, 1977). Pela estequiometria da reação, a concentração de ácido sulfúrico padronizado é proporcional à concentração de carbonato presente na amostra (FUNASA, 2013; SKOOG et al., 2013).

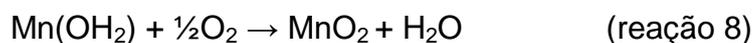
Com o uso da técnica de titulação, por meio de uma reação de dupla troca, o ácido sulfúrico usado como titulante reage com as formas de alcalinidade existentes nas amostras de água, como hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, expressos em termos de carbonato de cálcio, formando sulfato de cálcio, gás carbônico e água (reação 7).



3.6.6 Determinação do teor de OD e DBO₅ em amostras de água

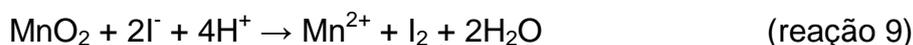
O método químico utilizado para determinar o teor de oxigênio dissolvido e a demanda bioquímica de oxigênio em amostras de água é conhecido como método de Winkler, modificado pela azida sódica. O método pode ser dividido em três fases. Piveli (2017) descreve-as da seguinte forma: na primeira fase ocorre a fixação do

oxigênio dissolvido na amostra, adicionando-se a ela solução de sulfato manganoso e em seguida solução de azida sódica, que contém iodeto em sua formulação. A reação compreendida nesta etapa pode ser assim esquematizada (reação 8), na qual ocorre a fixação do oxigênio dissolvido através da formação de óxido de manganês. Ressalta-se a importância desta etapa ser realizada ainda em campo para evitar alterações na concentração da amostra.



Nessa fase, é visível a intensa floculação da amostra após a adição da azida, que é utilizada para a remoção da interferência de nitritos.

A segunda fase dá-se com a liberação do iodo após a adição de ácido sulfúrico concentrado à amostra. O ácido provoca a ruptura dos flocos e o desenvolvimento de coloração amarela a castanho claro no sistema, cuja intensidade é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido presente inicialmente na amostra. Essa fase é expressa pela seguinte reação (reação 9).

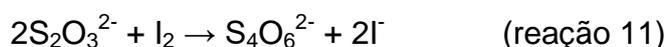


O íon iodeto é oxidado a iodo molecular, proporcionalmente à quantidade de óxido de manganês, que por sua vez é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido na amostra, conforme reação de fixação (equação 9). A fase final da análise é a titulação do iodo molecular formado com tiosulfato de sódio, titulação técnica nominada como iodometria.

A reação entre o tiosulfato de sódio com o iodo molecular, formando tetrionato de sódio, iodeto de sódio e água pode ser assim representada (reação 10).



Tamburini Jr e Graner (2013) descrevem de forma mais detalhada a reação entre o iodo e o íon tiosulfato na iodometria. A técnica se fundamenta na oxirredução do íon tiosulfato a tetrionato por iodo (reação 11).



Intrinsecamente, as titulações iodométricas envolvem soluções de iodo na presença de iodeto que, combinando-se formam o íon triiodeto (reação 12).



O iodeto utilizado em excesso na reação tem as funções de solubilizar o iodo formado na reação, como triiodeto (I_3^-), e de fornecer a quantidade necessária de redutor (I^-) para a completa redução do analito.

Por princípio, acrescenta-se ao analito excesso de iodeto (KI proveniente do reagente azida sódica), formando-se iodo em quantidade equivalente à do analito. O iodo formado na reação é então titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio.

3.6.7 Determinação de coliformes totais e termotolerantes em amostras de água

Para se detectar a presença de microrganismos fermentadores de lactose, primeiramente faz-se um teste presuntivo. O método se baseia na fermentação da lactose presente no caldo lauril sulfato triptose (LST), com consequente turvação da amostra e produção de gás, evidenciado pelas bolhas de ar formadas nos tubos de Durham, estes colocados dentro dos tubos de ensaio juntamente com o caldo, com a função de aprisionar as bolhas de ar produzidas pelos microrganismos contaminantes ao fermentar a lactose.

Na determinação dos microrganismos do grupo coliforme é utilizado o meio de cultura caldo verde brilhante com 2% de lactose, que apresenta em sua composição bile bovina e o corante verde brilhante, este derivado do trifenilmetano, responsáveis pela inibição de crescimento de microrganismos gram positivos. A fermentação da lactose presente na formulação do meio também é evidenciada pela presença de gás nos tubos de Durham. Na prova confirmativa para coliformes termotolerantes, utiliza-se caldo EC, que apresenta em sua composição uma mistura de fosfatos que lhe confere um poder tamponante impedindo a sua acidificação pela fermentação da lactose. A seletividade do meio é conferida pela presença de sais biliares, responsáveis pela inibição do crescimento dos microrganismos gram positivos (BRASIL, 2003).

3.6.8 Extração do agrotóxico da matriz sólida

Uma técnica que vem sendo empregada com sucesso para a extração de agrotóxicos em matrizes sólidas é a extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (SLE/LTP), que se baseia na partição dos analitos entre a matriz sólida

e o solvente orgânico miscível em água à temperatura ambiente, com o abaixamento da temperatura (-20 °C). A fase aquosa solidifica-se aprisionando a amostra sólida e a fase líquida superior, solvente orgânico e analitos, é isolada para posteriormente ser analisada. Morais et al. (2014) buscaram determinar os agrotóxicos tiametoxam, triadimenol e deltametrina em amostras de abacaxi com extração desses agrotóxicos da matriz utilizando a técnica de SLE/LTP. Essa técnica também foi empregada por Rigueira et al. (2013), na análise dos agrotóxicos clorpirifós e tiametoxam em amostras de batata comercial e de solo coletado entre 0 cm e 20 cm de profundidade, em área livre de agrotóxico. Para os ensaios laboratoriais, posteriormente as amostras de batata e de solo foram enriquecidas com concentrações conhecidas dos dois agrotóxicos para estudos de recuperação e extração por meio da técnica SLE/LTP.

Alves (2014) propôs a técnica SLE/LTP hifenada a uma nova técnica de microextração líquido-líquido dispersiva com partição em baixa temperatura (DLLME/LTP) por ter promissora grande potencial para determinação multirresíduo de agrotóxicos em amostras de sedimento e de solo. A nova técnica é baseada na extração dos analitos e *clean up* da amostra por SLE/LTP e na pré-concentração por DLLME/LDS/LTP (microextração líquido-líquido dispersiva com solvente de baixa densidade com partição à baixa temperatura), uma técnica baseada em DLLME/LDS, porém a separação das fases orgânica e aquosa é acelerada pelo abaixamento da temperatura e não por centrifugação, como na técnica convencional.

3.6.9 Validação do método de extração do agrotóxico da matriz sólida

Para a validação de um método, deve-se levar em consideração:

- a especificidade, em que um método produz resposta para apenas um analito;
- a seletividade, em que um método produz respostas para vários analitos, mas que distingue a resposta de um analito da de outros;
- a linearidade e faixa de aplicação, que diz respeito à habilidade de um método analítico produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração dos analitos nas amostras;

- a faixa de trabalho, que deve cobrir a faixa de aplicação do ensaio a que se vai submeter a amostra, utilizando-se para tanto pelo menos seis pontos de calibração;

- a sensibilidade, que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito;

- o limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ), que são equivalentes de 3 e 10 vezes a razão sinal/ruído do equipamento gerado por uma matriz em branco livre do analito. O LD do método é a concentração mínima de uma substância em que a concentração do analito é maior que zero, ou a substância pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. O LQ refere-se à menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão;

- a exatidão é o confronto entre o resultado obtido em um ensaio de laboratório e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro para a substância em estudo;

- a precisão representa a dispersão de resultados entre os ensaios realizados de forma independente e repetidos de uma mesma amostra, de um padrão ou de amostras semelhantes, dado pelo DPR (desvio-padrão relativo). São medidas obtidas em um mesmo dia (precisão intra-ensaio), ou obtidas em dias diferentes (precisão inter-ensaio);

- a recuperação é a quantidade de analito adicionado à matriz e submetido ao mesmo processo de extração, sendo passível de ser quantificado. Os ensaios de recuperação, sempre realizados em replicata, devem produzir recuperações dentro do intervalo de 70-120% (PARKER, 1991);

- a robustez diz respeito à sensibilidade que o método apresenta frente a pequenas variações que possam ocorrer quando este está sendo executado. Quanto menores forem essas variações, mais robusto é o método (RIBANI et al., 2004; FDA, 1994; INMETRO, 2007; BRASIL, 2017).

Para os ensaios de recuperação e validação do método analítico, é necessária a coleta de uma amostra testemunha, isenta dos compostos que estão sendo investigados e normalmente introduzidos no meio ambiente pelas atividades naturais e antrópicas. Com o objetivo de ter representatividade como amostra testemunha ou padrão essa matriz deve representar as condições primárias do local

ou ambiente, o que muitas vezes implica em coletas bem distantes das áreas submetidas ao uso de poluentes (FERRACINI; QUEIROZ; GOMES, 2006).

3.7 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS E ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

O estudo adequado e efetivo da qualidade de água habitualmente gera um número elevado de dados a serem relacionados entre si para justificar as variações ocorridas na qualidade da água em relação ao espaço e ao tempo, o que torna difícil e dispendiosa a avaliação e interpretação do volume de dados coletados. No entanto, apenas um pequeno conjunto de fatores pode conter informações relevantes para caracterizar os aspectos da qualidade e se constituir em ferramenta de tomada de decisão para os envolvidos (BERNARDI et al., 2009; GUEDES et al., 2012; BERTOSSI et al., 2013;).

Os métodos de estatística multivariada são uma ferramenta muito utilizada para avaliar integradamente esse complexo de dados e estabelecer quais são as variáveis e definir as mais significativas dentro desse grande conjunto de dados para a caracterização do estado qualitativo do corpo hídrico. Diversos são os autores que vêm adotando esses métodos em análises de qualidade para investigar e estabelecer relações entre as variáveis de qualidade de água e a influência antrópica sobre o corpo hídrico (SINGH et al., 2004; ANDRADE et al., 2008; KOKLU; SENGORUR; TOPAL, 2010; GUEDES et al., 2012; BOYACIOGLU; GÜNDOĞDU; BOYACIOGLU, 2013).

Como técnica da estatística multivariada, a Análise de Componentes Principais (ACP) está associada ao conceito de redução do número de dados, com a menor perda possível de informação. Pode ser utilizada para geração de índices e agrupamento de indivíduos, agregando-os de acordo com suas variâncias, segundo seu comportamento dentro da população. Ela permite interpretar a estrutura de um conjunto de dados multivariados a partir das respectivas matrizes de variâncias-covariâncias ou de correlações entre as variáveis estudadas (JOLLIFFE, 1972; WEBSTER, 2001; HAIR Jr et al., 2005; ANDRADE et al., 2007). Consiste numa transformação linear dos dados originais em novas variáveis, de tal modo que a primeira nova variável computada seja responsável pela maior parte da variação possível existente no conjunto de dados, a segunda pela maior variação possível

restante e assim sucessivamente, até que toda a variação do conjunto tenha sido explicada (JOLLIFFE, 1972; WEBSTER, 2001; HAIR Jr et al., 2005; ANDRADE et al., 2007). Pode-se afirmar que os componentes principais são combinações lineares das variáveis originais, em que os coeficientes correspondem a autovalores da matriz de correlação. A ordem de grandeza das concentrações das variáveis deve ser a mesma e os valores próximos. Por isso, é mais indicado se trabalhar com a matriz de correlação em estudos de qualidade de água, em que a ordem de grandeza das concentrações difere bastante (HAIR Jr et al., 2005; GOTELLI; ELLISON, 2011).

A análise de agrupamento é outra técnica da estatística multivariada utilizada em pesquisas de qualidade de água e tem por finalidade reunir unidades amostrais com o máximo de homogeneidade dentro dos grupos e o máximo de heterogeneidade entre os grupos (HAIR Jr et al., 2005). Os métodos ou algoritmos de agrupamento são divididos em duas categorias: o não hierárquico, que produz um número fixo de agrupamentos definidos à priori e o hierárquico, que forma grupos por junções sucessivas de grupos (HAIR Jr et al., 2005).

Na análise de agrupamento, assume-se que todos os aspectos relevantes entre as variáveis analisadas podem ser descritos por uma matriz contendo uma medida de similaridade ou proximidade entre as variáveis e uma medida de dissimilaridade, função esta que recebe dois objetos e retorna a distância entre eles (HAIR Jr et al., 2005; LINDEN, 2009). Como resultado, gera-se um dendrograma, um gráfico em árvore, que expõe uma síntese objetiva dos resultados e que intuitivamente mostra a ordem do agrupamento formado.

A análise de agrupamento é uma categoria hierárquica muito empregada em estudos de qualidade de água (PALÁCIO et al., 2011; BOYACIOGLU; GÜNDOĞDU; BOYACIOGLU, 2013; SOUZA et al., 2013; LOPES et al., 2014; FRASCARELI et al., 2015; JANKOWSKA; RADZKA; RYMUZA, 2017).

4. METODOLOGIA

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado na sub-bacia Hidrográfica do Rio Alegre – SBHRA situada entre as latitudes 20° 43' e 20° 55' Sul e longitudes 41° 28 e 41° 38' Oeste, localizada no município de Alegre/ES e pertencente à Bacia Hidrográfica do Rio Itapemirim, sendo o seu principal curso d'água o rio Alegre (Figura 8). O município também é cortado pelos cursos d'água Rio Braço Norte Esquerdo e Rio Braço Norte Direito, afluentes do Rio Itapemirim.

A SBHRA possui área total de aproximadamente 20.521 ha, o correspondente a 26% da área total do município. Encontra-se em campo de domínio do bioma Mata Atlântica, situada na Microrregião do Caparaó Capixaba, extremo sul do Estado do Espírito Santo. É fortemente influenciada pela cultura do café e pecuária extensiva de baixa tecnificação (SEAG, 2008). Na região, também estão estabelecidas culturas de subsistência, além dos remanescentes florestais nativos localizados principalmente nos topos dos morros (EUGENIO et al., 2012). Da área, 67,87% são cobertos por pastagem, 14,31% por fragmentos florestais e 10,02% por cafezal (NASCIMENTO et al., 2005). A altitude varia entre 119 m e 1.227 m.

Os solos da SBHRA são classificados segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) como Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVd3), Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico (Lvd10), Argissolo (Pv3), Cambissolos (LVd4) e Nitossolo (Trpe2) (EMBRAPA, 2006).

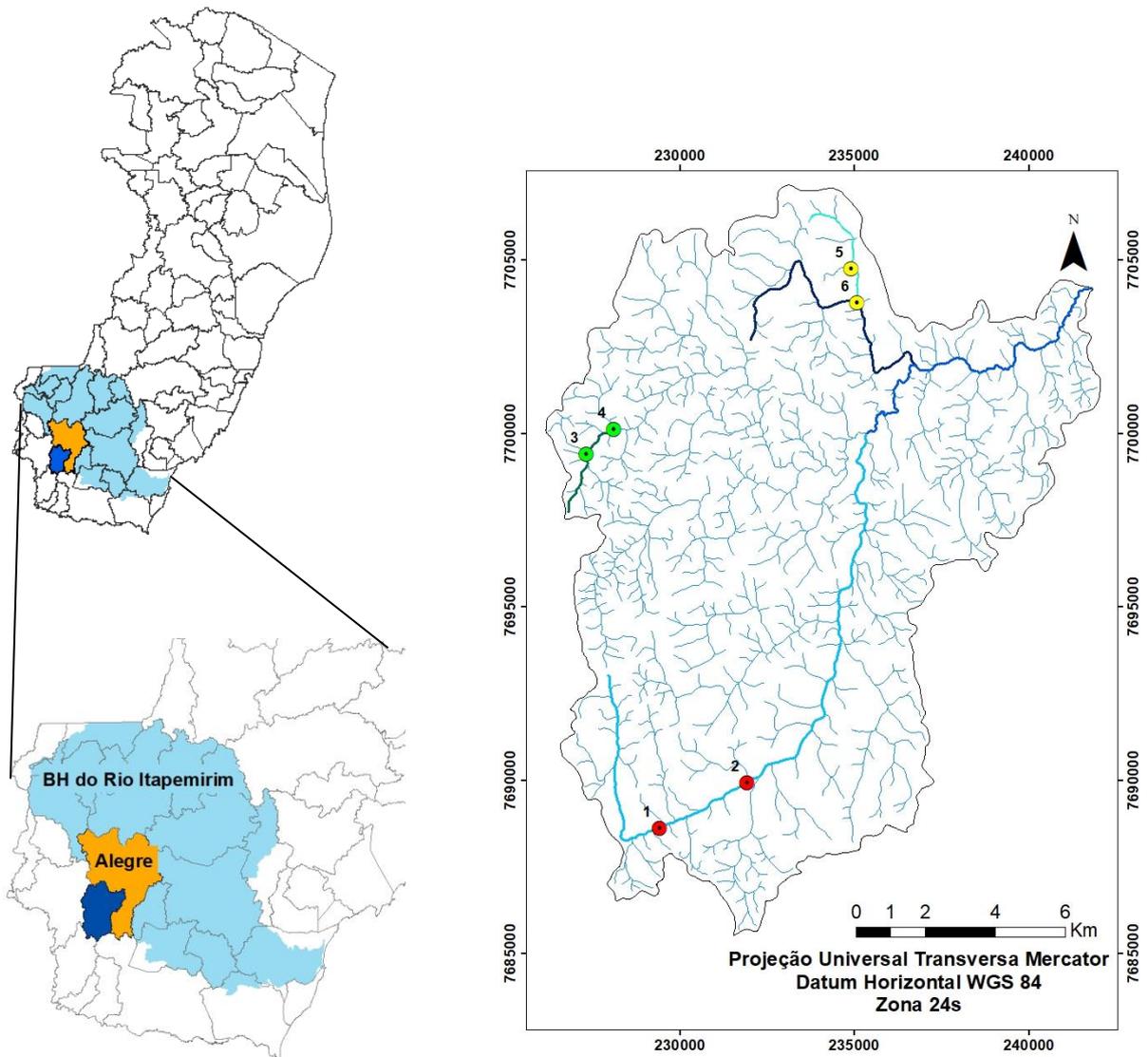
A divisão territorial do município é constituída por 7 distritos: Anutiba, Araraí, Café, Celina, Rive, Santa Angélica e São João do Norte, sendo que todos eles possuem curso d'água que corta o perímetro distrital (Tabela 3).

Tabela 3. Distritos que compõem o município de Alegre e seus respectivos cursos d'água

Distrito	Curso d'água
Anutiba	Córrego Lambari Frio
Araraí	Córrego Belo Prazer
Café	Ribeirão Arraial do Café
Celina	Ribeirão Cachoeira Alegre
Rive	Rio Itapemirim
Santa Angélica	Córrego Santa Angélica
São João do Norte	Rio Braço Norte Direito

Fonte: IBGE (2010).

Figura 8. Localização da SBHRA, município de Alegre, Estado do Espírito Santo, Brasil



-  Sub-bacia do Rio Alegre
-  Hidrografia
-  Córrego Abundância
-  Córrego Santo Antônio
-  Córrego Varjão da Cutia
-  Ribeirão Arraial do Café
-  Rio Alegre
-  P1- Ribeirão Arraial do Café
-  P2 - Ribeirão Arraial do Café
-  P3 - Ribeirão Cachoeira Alegre
-  P4 - Córrego Santo Antônio
-  P5 - Córrego Abundância
-  P6 - Córrego do Varjão da Cotia

Fonte: AGERH (2018). Adaptado pela autora.

Com uso de aparelho GPS (Sistema de Posicionamento Global), foram determinadas as coordenadas geográficas de cada ponto, obtidas segundo o sistema de projeção UTM (Universal Transversa de Mercator), datum WGS84 (World Geodetic System 1984), zona 24S (Tabela 4 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

Tabela 4. Localização dos pontos de coleta

Ponto	Localidade	Coordenadas	Altitude	Curso d'água
1	Café	20° 52' 59" S 41° 36' 04" O	656 m	Ribeirão Arraial do Café
2	Café	20° 52' 17" S 41°34'36" O	625 m	Ribeirão Arraial do Café
3	Celina	20° 47' 07" S 41° 37' 09" O	663 m	Ribeirão Cachoeira Alegre
4	Celina	20° 46' 44" S 41° 36' 42" O	643 m	Córrego Santo Antônio
5	Varjão da Cotia	20° 44' 16" S 41°32' 43" O	304 m	Córrego Abundância
6	Varjão da Cotia	20° 44' 48" S 41° 32' 39" O	262 m	Córrego do Varjão da Cotia

4.2 FOTOINTERPRETAÇÃO DAS IMAGENS

Os seis pontos de coleta (Figura 9, Figura 10, fFigura 11, Figura 12, Figura 13 e Figura 14) foram fotointerpretados em um raio de 200 m, de forma a englobar o uso e ocupação do solo em torno dos pontos, pela fotointerpretação visual em imagens de aerofotos de 2008 (GEOBASES, 2017), com resolução espacial de 1 m e vetorizadas em classes com auxílio do programa computacional ArcGIS 10.4.1.

Figura 9. Imagem do ponto P1, localidade do Café



Figura 10. Imagem do ponto P2, localidade do Café

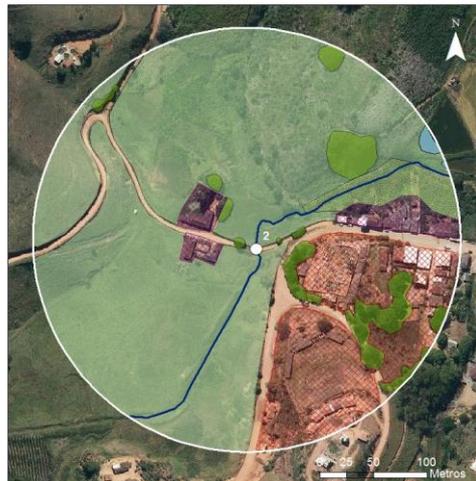


Figura 11. Imagem do ponto P3, localidade de Celina

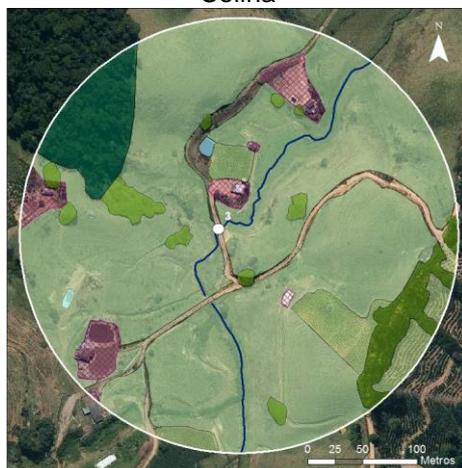


Figura 12. Imagem do ponto P4, localidade de Celina



Figura 13. Imagem do ponto P5, localidade de Varjão da Cotia

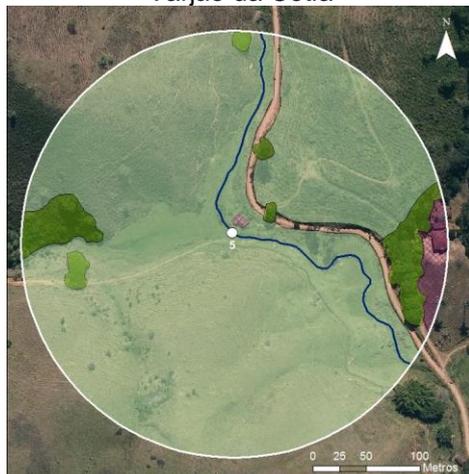


Figura 14. Imagem do ponto P6, localidade de Varjão da Cotia



4.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA

As amostras de água foram coletadas segundo metodologia definida pela NBR 9898 (1987) nas localidades de Café, Celina e Varjão da Cotia, em locais definidos em função do uso e ocupação do solo, pela proximidade com lavouras de café e áreas de pastagem. Coletaram-se amostras de água superficial (10 cm de profundidade) em sete campanhas, no período entre agosto/2016 e agosto/2017, sendo realizadas quatro coletas em 2016, nos meses de agosto, outubro, novembro e dezembro e outras três coletas no ano de 2017, nos meses de junho, julho e agosto. Foram coletadas quatro amostras no período seco e três amostras no período chuvoso (KÖPPEN; GEIGER, 1936).

As amostras de água (4 L) foram recolhidas entre 06h30min e 12h (NBR 9898, 1987), em frascos de polietileno e mantidas resfriadas até chegar ao laboratório. As variáveis físico-químicas foram quantificados com base na metodologia descrita no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (EATON et al, 2005), de acordo com a Tabela 5. As variáveis nitrogênio total e fósforo total foram analisadas segundo metodologia desenvolvida por Valderrama (1981).

Todas as análises de laboratório foram realizadas em triplicata, no laboratório de Bromatologia da Universidade Federal do Espírito Santo, *campus* de Alegre, e no laboratório de Microbiologia e de Ecologia Aquática e Produção de Plâncton (LEAPP) do Instituto Federal do Espírito Santo, *campus* de Alegre.

Tabela 5. Metodologia aplicada para análise de água segundo o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, da American Public Health Association

Variável	Metodologia adotada	APHA
Turbidez	Turbidimetria	2130 B
Alcalinidade Total	Titulometria	2320 B
Dureza Total	Titulometria	2340 C
Condutividade elétrica	Condutivimetria	2510 B
Sólidos Totais	Gravimetria	2540 B
Sólidos Fixos e Voláteis	Gravimetria	2540 E
pH	Potenciometria direta (<i>in loco</i>)	4500 B
Nitrito	Espectrometria Vis em 536 nm	4500 B
Nitrato	Espectrometria Vis em 536 nm	4110 B
Ortofosfato	Espectrometria Vis em 710 nm	4500 B e 4500 E
Oxigênio Dissolvido	Winkler modificado	4500 B
DBO ₅	Estufa bacteriológica BOD	5210 B
Coliformes Totais	Técnica dos tubos múltiplos	9221 B
Coliformes termotolerantes	Técnica dos tubos múltiplos	9221 E

Fonte: EATON (2005).

Os valores de pH e temperatura foram medidos *in loco*, utilizando sonda portátil e termômetro digital. A turbidez foi medida em turbidímetro e a condutividade elétrica em aparelho condutivímetro.

4.3.1 Alcalinidade Total

A alcalinidade total das amostras de água (50 mL) foi determinada por titulação com H₂SO₄ 0,02 N padronizado (indicador fenolftaleína), em triplicata (2320B).

4.3.2 Dureza Total

A dureza das amostras de água (50 mL) e branco foi determinada por titulação com EDTA 0,01 mol L⁻¹ padronizado (2340C). Adicionou-se 2 mL de uma solução preparada com 16,9 g de NH₄Cl diluído em 143 mL NH₄OH concentrado. A esta solução foi acrescentado 1,179 g do sal sódico do EDTA e 780 mg de MgSO₄.7H₂O e completado o volume para 250 mL. Essa solução é utilizada para elevar o pH a 10 ± 0,1. Como indicador, utilizou-se uma minúscula ponta de espátula de negro de eriocromo.

4.3.3 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido foi determinado por titulometria, em triplicata (4500B). Verteu-se a amostra de água no frasco Winkler de 300 mL até transbordar. Ainda no campo, adicionou-se 2 mL de solução de sulfato manganoso (364 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 1 litro de água deionizada), vertendo o sistema 30 vezes. Após, adicionou-se 2 mL de solução de azida sódica (500 g de NaOH, 135 g de KI e 10 g de NaN_3 em 1 litro de água deionizada), também agitando o sistema 30 vezes. Já no laboratório, adicionou-se 2 mL de ácido sulfúrico P.A, agitando o sistema 30 vezes. Os frascos foram guardados no escuro por 30 min e findado este tempo uma alíquota de 50 mL de amostra foi retirada de cada frasco e titulada com tiosulfato de sódio 0,025 N padronizado (6,205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 01 litro de água deionizada previamente fervida) até o desaparecimento da cor castanha.

4.3.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio

Primeiramente foi preparada a solução nutriente. De véspera, foram colocados 04 litros de água destilada para aerar e acrescido a ela no dia seguinte, na proporção de 1 mL por litro, soluções de cloreto férrico (0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 1 litro de água deionizada), sulfato de magnésio (22,5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 1 litro de água deionizada), cloreto de cálcio (27,5 g de CaCl_2 anidro em 1 litro de água deionizada) e tampão de fosfatos (8,5 g de KH_2PO_4 , 21,75 g de K_2HPO_4 , 33,4 g de $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,7 g de NH_4Cl em 1 litro de água deionizada. O pH dessa solução deve ser de 7,2). Em seguida, para cada amostra, foi vertido em proveta 350 mL da solução nutriente e 350 mL de amostra de água coletada. Preparada essa solução, uma porção foi colocada em frasco Winkler para se proceder de forma análoga à determinação de oxigênio dissolvido. Para se determinar a taxa de oxigênio dissolvido (OD) inicial e a porção restante foi vertida em outro frasco Winkler para se determinar a taxa de oxigênio dissolvido após cinco dias, tomando-se o cuidado de manter cheio de água o gargalo do frasco. O frasco foi vedado com *parafilm* para não perder essa água do gargalo, incubando-o em aparelho BOD à temperatura de 20 °C por 5 dias. Transcorrido esse tempo, procedeu-se à rotina análoga à determinação de Oxigênio Dissolvido (5210B).

4.3.5 Amônia

Primeiramente, preparou-se uma solução estoque de 10 mmol L^{-1} de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e a partir dela uma solução inicial de $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Para a curva padrão, retirou-se da solução inicial alíquotas de 0,250 mL a 25 mL, avolumadas para 100 mL em água deionizada.

De todas as amostras, incluindo curva padrão e branco, retirou-se uma alíquota de 5 mL acrescentando-se a elas 200 μL de reagente A (3,5 g de ácido fenólico e 0,04 g de nitroprussiato de sódio em 100 mL de água deionizada), agitando-as em vórtex para completa homogeneização. Aguardou-se de 2 min a 10 min e acrescentou-se 200 μL de reagente B (28,0 g de citrato de sódio, 2,27 g de NaOH e 5,6 mL de solução de hipoclorito de sódio, avolumados para 100 mL com água deionizada), agitando-as novamente em vórtex. Aguardou-se 1,5 horas para leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda de 638 nm.

4.3.6 Nitrato

Primeiramente, preparou-se uma solução estoque de 10 mmol L^{-1} de KNO_3 e a partir dela uma solução inicial de $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Para a curva padrão, retirou-se da solução inicial alíquotas de 0,100 mL a 75 mL, avolumadas para 100 mL em água deionizada.

Para a determinação do nitrato, primeiramente as amostras de água, incluindo soluções padrão e branco, foram reduzidas a nitrito. De todas, retirou-se uma alíquota de 10 mL e acrescentou-se 0,6 g de cádmio previamente amalgamado (cádmio granulado, lavado em HCl a 5% até atingir coloração prata brilhante, enxaguado com água deionizada e acrescido, sob agitação, de solução de HgCl_2 a 1% por 20 min e novamente enxaguado). As amostras com o cádmio foram colocadas a agitar por 20 min. Findado esse tempo, retirou-se uma alíquota de 5 mL de cada amostra, soluções padrão e branco, acrescentando-se a elas 100 μL de sulfanilamida (5 mL de HCl concentrado e 0,5 g de sulfanilamida avolumados para 50 mL), homogeneizando-as em aparelho vórtex. Aguardou-se de 2 min a 10 min, acrescentando-se 100 μL de N-(1-naftil) etilenodiamina (0,1 g em 100 mL de água deionizada), agitando-as novamente em aparelho vórtex para completa homogeneização. Aguardou-se de 20 min a 2 h para leitura em espectrofotômetro, em comprimento de onda a 536 nm (4110B).

4.3.7 Nitrito

Primeiramente, preparou-se uma solução estoque de 20 mmol L^{-1} de NaNO_2 e a partir dela uma solução inicial de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para a curva padrão, retirou-se da solução inicial alíquotas de 0,250 mL a 25 mL, avolumadas para 100 mL em água deionizada.

De todas as amostras de água, incluindo curva padrão e branco, retirou-se uma alíquota de 5 mL acrescentando-se 100 μL de sulfanilamida (preparada conforme nitrato), agitando-as em vórtex para completa homogeneização. Aguardou-se de 2 min a 10 min, acrescentando-se 100 μL de N-(1-naftil) etilenodiamina (preparada conforme nitrato), agitando-as novamente em vórtex. Aguardou-se de 20 min a 30 min para leitura em espectrofotômetro, em comprimento de onda de 536 nm (4500B).

4.3.8 Nitrogênio Total

Primeiramente, alíquotas de 60 mL de cada amostra de água, acrescida de 8 mL de reagente oxidante (50 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e 30 g de H_3BO_3 dissolvidos em 350 mL de NaOH 1 mol L^{-1} e avolumado para 1 L) foram autoclavadas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, em triplicata. Após, com as amostras em temperatura ambiente, procedeu-se à determinação do nitrogênio total segundo a rotina para análise de nitrato (VALDERRAMA, 1981).

4.3.9 Ortofosfato

Para a análise de ortofosfato, preparou-se um reagente misto/reagente de cor, a ser acrescido em cada amostra (Tabela 6), observando-se a ordem de acréscimo de cada um deles à solução final.

Tabela 6. Formulação do reagente misto para análise de ortofosfato

Ordem acréscimo	Reagente	Concentração	Preparo de 100 mL
1º	Molibdato de amônio (NH_4) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	Solução a 3%	20 mL
2º	Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄	Solução a 15%	50 mL
3º	Ácido ascórbico C ₆ H ₈ O ₆	Solução a 5,4%	20 mL
4º	Tartarato de antimônio e potássio C ₈ H ₄ K ₂ O ₁₂ Sb ₂ .3H ₂ O	Solução a 0,14%	10 mL

Fonte: NBR 12772 (1992), adaptado pela autora.

Para construção da curva padrão, preparou-se uma solução estoque de 1 mmol L^{-1} de KH_2PO_4 e a partir dela uma solução inicial de $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Para a curva padrão, retirou-se da solução inicial alíquotas de 0,100 mL a 50 mL, avolumadas para 100 mL com água deionizada

Das amostras, incluindo curva padrão e branco, retirou-se uma alíquota de 5 mL acrescentando-se a elas 500 μL de reagente misto e agitando-as em vórtex a fim de homogeneizá-las completamente. Aguardou-se 20 min para leitura em espectrofotômetro, em comprimento de onda de 710 nm (4500B e 4500E).

4.3.10 Fósforo Total

Alíquotas de 60 mL de todas as amostras de água foram preparadas conforme seção 4.3.8. Em seguida, procedeu-se à determinação do fósforo total segundo a rotina para análise de ortofosfato (VALDERRAMA, 1981).

4.3.11 Sólidos Totais

Para determinação do teor de sólidos totais (2540B), mediu-se uma alíquota de 100 mL de cada amostra de água em cadinhos previamente limpos, queimados em forno mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, armazenados em dessecador para esfriar e pesados em balança analítica. A água das amostras foi posta para secar em aparelho banho-maria, regulado à temperatura de $98 \text{ }^\circ\text{C}$. À medida que a água esvaecia era repostado o volume perdido para se evaporar 500 mL de água de cada amostra. Atingido esse valor, os cadinhos foram postos a secar em estufa por um período mínimo de 12 h, resfriados em dessecador e em seguida pesados.

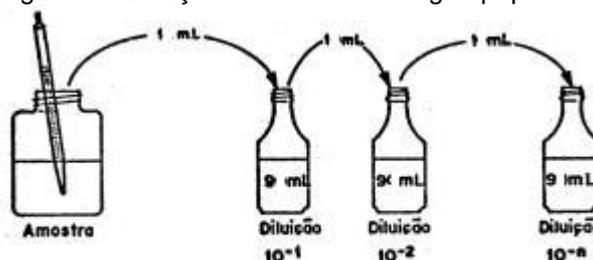
4.3.12 Sólidos Fixos e Voláteis

Os cadinhos pesados na determinação dos sólidos totais foram levados a queimar em forno mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Após, foram colocados a esfriar em dessecador e pesados, sendo este o valor dos sólidos fixos. Por diferença entre os sólidos totais e os fixos determinaram-se os sólidos voláteis (2540E).

4.3.13 Análise Microbiológica da Água

Para a determinação de coliformes totais e termotolerantes, um volume de 100 mL por amostra foi coletada em frascos de vidro âmbar previamente esterilizados, utilizando-se a técnica dos tubos múltiplos. Na primeira etapa, teste presuntivo, 1 mL de cada amostra foi repicada em 9 mL de água peptonada, conforme Figura 15, de forma a se obter as diluições 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} .

Figura 15. Diluição da amostra em água peptonada



Fonte: Silva et al. (2001).

Com as diluições prontas, as mesmas foram repicadas em triplicata em caldo LST em tubos de ensaio com tampa enroscável contendo tubos de Durham. Incubados a 35 °C em estufa microprocessada para cultura bacteriológica, por até 48 horas, considerando-se positivos os tubos que ficaram turvos e com formação de gás, após transcorrido o tempo.

Na segunda etapa, teste confirmativo para coliformes totais (9221B), as amostras consideradas positivas foram repicadas em caldo verde brilhante (VB) e incubadas a 35 °C durante 24 a 48 horas em estufa. Transcorrido o tempo, aquelas em que houve produção de gás nos tubos de Durham e turvação foram consideradas positivas para coliformes totais.

Paralelamente ao teste VB, as mesmas amostras positivas do teste presuntivo LST foram repicadas e inoculadas em caldo seletivo para *Escherichia coli*, a fim de se determinar a presença de coliformes termotolerantes (9221E). Após incubação a 44,5 °C durante 24 horas em estufa, foram consideradas positivas as amostras em que houve turvação do caldo EC e formação de gás (SILVA et al., 2001). Os resultados foram expressos em NMP/100 mL (EATON, 2005). Ressalta-se a importância da autoclavagem e esterilização de todo o material, inclusive meios de cultura, antes e após as análises, a 120 °C por 30 min.

4.4 ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA - IQA

O IQA é calculado pelo produtório ponderado das variáveis pH, turbidez, temperatura, sólidos totais, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, fósforo total, nitrogênio total e coliformes termotolerantes, determinados pela CETESB (2017), segundo a equação (4) e Tabela 7.

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i} \quad (4)$$

em que **IQA**: Índice de Qualidade das Águas, um número entre 0 e 100; **q_i**: qualidade da i-ésima variável: um número entre 0 e 100, obtido da respectiva “curva média de variação de qualidade”, em função de sua concentração ou medida; **w_i**: peso correspondente à i-ésima variável, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade (Tabela 7); **n**: número de variáveis que entram no cálculo do IQA.

Tabela 7. Variáveis para cálculo do IQA e seus respectivos pesos (w)

Variável	Peso (w _i)
Oxigênio dissolvido	0,17
DBO ₅	0,10
Coliformes termotolerantes	0,15
pH	0,12
Temperatura	0,10
Nitrogênio total	0,10
Fósforo total	0,10
Turbidez	0,08
Resíduo Total	0,08

Fonte: CETESB (2017).

A faixa de classificação da água pelo IQA muda conforme a normatização adotada por cada Estado brasileiro. O Estado do Espírito Santo utiliza a classificação adaptada pela CETESB (Tabela 8).

Tabela 8. Faixas de classificação da água pelo IQA segundo cada Estado da nação

AL, MG, MT, PR, RJ, RN, RS	BA, CE, ES, GO, MS, PB, PE, SP	Avaliação da Qualidade da Água
91-100	80-100	Ótima
71-90	52-79	Boa
51-70	37-51	Aceitável
26-50	20-36	Ruim
0-25	0-19	Péssima

Fonte: ANA (2012).

O IQA foi determinado de acordo com cada localidade e período empregando-se a equação (4), sendo que para cada peso foi utilizada a equação correspondente de acordo com a metodologia proposta pela CETESB e reproduzida por Von Sperling (2014).

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados referentes às variáveis obtidas nas coletas de água foram submetidos ao teste de Bartlett, para verificação da homocedasticidade de variâncias entre os tratamentos chuvoso e seco (BARTLETT, 1937). Os pressupostos à análise de variância paramétrica não foram atendidos, constatando-se a não homocedasticidade de variâncias de algumas variáveis (APÊNDICE I). Os dados foram então submetidos à análise não-paramétrica de variância pelo teste de Kruskal-Wallis a 5% de probabilidade, Análise de Grupamento (AA) e Análise de Componentes Principais (ACP). Como ferramenta computacional, utilizou-se o programa estatístico InfoStat 2017, versão estudantil.

Com o intuito de avaliar as tendências locais e temporais e explorar os dados de todas as variáveis medidas foram obtidas as médias das 7 coletas nos 6 pontos, pertencentes aos 3 locais estudados como dados de entrada na análise de agrupamento (AA) pelo método de aglomeração hierárquico e transformação dos dados originais pelo método de Ward.

4.6 ANÁLISE DO SEDIMENTO

As amostras de sedimento foram coletadas segundo metodologia definida por Ferracini, Queiroz e Gomes (2006) nas localidades de Café, Celina e Varjão da Cotia, no período entre agosto/2016 e agosto/2017, sendo realizadas três coletas em 2016 nos meses de agosto, outubro e dezembro e outras três coletas no ano de

2017, nos meses de junho, julho e agosto. Em cada localidade, coletaram-se amostras em dois pontos, com auxílio de uma draga de Petersen, sendo o sedimento vertido em bandeja plástica e depois transferido para potes de polipropileno, num total de 2 kg de material por amostra. As amostras foram mantidas resfriadas até o laboratório e depois congeladas a -18 °C até o início das análises.

4.6.1 Determinação do teor de umidade

Para o início das análises de sedimento, as amostras foram descongeladas e colocadas para secar a 40 °C em estufa com circulação forçada de ar por 72 h. Em seguida, o material seco foi destorroado e peneirado em peneira de malha de 2 mm. Para determinação do teor de umidade, pesou-se 4 g de sedimento em vidraria pesa-filtro previamente limpa e tarada. Após isso, o conjunto foi levado para estufa a 105 °C por uma noite. Transcorrido o tempo, foi posto em dessecador para esfriar e em seguida pesado (EMBRAPA, 2011).

4.6.2 Análises físico-químicas do sedimento

O sedimento foi analisado quanto às características física/textural - areia, silte e argila (ALMEIDA et al., 2012) e químicas - matéria orgânica, pH, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, teor de hidrogênio e alumínio, soma de bases, capacidade de troca catiônica, índice de saturação de bases, enxofre, boro, zinco, manganês, cobre, ferro e nitrogênio total (EMBRAPA, 2011) no laboratório agrônomo Labominas e no Laboratório de Solos CCAE-UFES (Tabela 9).

Tabela 9. Metodologia aplicada segundo o manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes

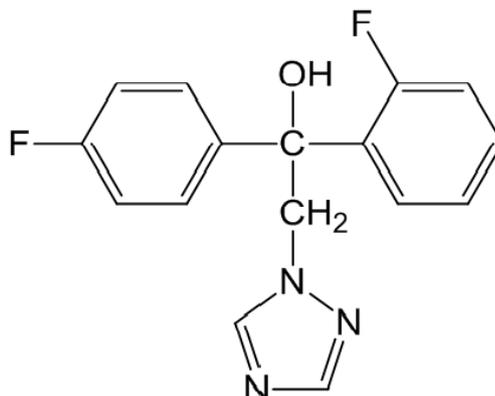
Variável	Metodologia
Matéria Orgânica	Oxi-Redução
pH	água - Relação 1:2,5
P	Mehlich 1
K	Mehlich 1
Ca	KCl-1 mol L ⁻¹
Mg	KCl-1 mol L ⁻¹
Al	KCl-1 mol L ⁻¹
H + Al	Acetato de cálcio
S.B.	Soma de bases
C.T.C.	C.T.C.
V%	Saturação de bases
Fe	Mehlich 1
Cu	Mehlich 1
Mn	Mehlich 1
Zn	Mehlich 1
B	Água quente
S	Fosfato monocálcico ác. acético

Fonte: EMBRAPA (2011).

4.6.3 Escolha do agrotóxico

A partir dos dados de utilização de agrotóxicos no município de Alegre, escolhidos por base em questionário aplicado a produtores e ao comércio de produtos agropecuários local, bem como consulta aos órgãos de fomento da região, INCAPER (Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural) e IDAF (Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo), identificou-se que os agrotóxicos mais utilizados são 2,4-D, azoxistrobina, cipermetrina, ciproconazol, clorpirifós, deltametrina, diuron, epoxiconazol, fenpropatrina, flutriafol, glifosato, hidróxido de cobre II, oxifluorfem, picloran, sulfluramida, tebuconazol, tiametoxam, triazofós e trifanato metílico. Dentre esses, foi selecionado para estudo o agrotóxico flutriafol (Figura 16), de acordo com a disponibilidade de padrão.

Figura 16. Fórmula molecular do composto flutriafol



Fonte: monografia ANVISA (2018).

O flutriafol apresenta-se com classe de risco ambiental III, mediamente tóxico, e ingestão diária aceitável da ordem de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal (Tabela 10). Tem consolidada eficiência como fungicida para combater a ferrugem do cafeeiro (CHALFOUN; CARVALHO, 1999; FONTES et al., 2007).

Tabela 10. Propriedades físico-químicas do agrotóxico flutriafol

Nome comercial	Impact
Grupo químico	Triazol
Classe	Fungicida
Modalidade de Emprego	Aplicação no solo
Toxicidade	Classe III
Cultura aplicada	Café
*LMR (mg kg^{-1} Produto Comercial)	0,05
Intervalo Segurança (dias)	120
**IDA (mg kg^{-1} Peso Corporal)	0,01
***S _w (mg L^{-1})	95
****PF (°C)	130
**log K _{ow}	2,3
***K _{oc} (mg g^{-1})	205
**K _H a 25°C ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	1,3E-06
∞ DT ₅₀ solo (dias)	1358
∞ *DT ₅₀ sedimento (dias)	Estável
∞ **DT ₅₀ à hidrólise (dias)	Estável
pKa	2,3
* ∞ PV a 25°C (mPa)	4,0E-04

*LMR (Limite Máximo de Resíduo); **IDA (Ingestão Diária Aceitável); ***S_w (Solubilidade em água), ****PF (Ponto de Fusão); **log K_{ow} (coeficiente de partição octanol/água); ***K_{oc} (constante de adsorção à matéria orgânica); **K_H (constante de Henry); ∞ DT₅₀ (meia vida no solo); ≈Medianamente persistente; ∞ *DT₅₀ (meia vida no sedimento); ∞ **DT₅₀ (meia vida na água); * ∞ PV (Pressão de Vapor). Fonte: AGROFIT (2016); IUPAC (2018).

4.6.4 Reagentes

O solvente acetonitrila e padrão de agrotóxico flutriafol utilizados neste estudo são da marca Sigma Aldrich®, grau HPLC, pureza $\geq 98\%$. A água utilizada foi de osmose reversa, produzida em aparelho da marca SPLabor, modelo SP-M16F, composto de 6 estágios e filtro microbiológico.

4.6.5 Preparo das soluções analíticas cromatográficas

A solução analítica padrão estoque de flutriafol foi preparada individualmente na concentração de 50 mg L^{-1} , em solução de acetonitrila.

Para a validação do método, ensaios de recuperação e de linearidade, efeito de matriz e fator de enriquecimento do método foram preparadas soluções de trabalho por diluição da solução analítica padrão estoque, em solvente acetonitrila para a construção da curva analítica, nas concentrações de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$, $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, $2,00 \text{ mg L}^{-1}$, $3,00 \text{ mg L}^{-1}$, $4,00 \text{ mg L}^{-1}$, $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ e 6 mg L^{-1} . Todos os pontos foram preparados em triplicata.

4.6.6 Extração do agrotóxico da matriz sólida

Uma das maiores dificuldades encontradas pelo pesquisador na determinação de micropoluentes em amostras de água e de sedimento é a separação química do pesticida de interesse dos demais componentes da matriz, atrelado aos baixos níveis de detecção a serem determinados. Existem diversas técnicas disponíveis de concentração ou remoção da matriz, que são escolhidas de acordo com as características físico-químicas dos agrotóxicos e a necessidade de identificação dos poluentes desconhecidos (BRUZZONITI; SARZANINI; MENTASTI, 2000).

Para extração do agrotóxico da matriz sólida, utilizou-se o método proposto por Alves (2014). Em duplicata, pesou-se $4,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de sedimento em balança analítica, diretamente em tubo tipo Falcon, com capacidade para 15 mL. Após, acrescentou-se 4 mL de água e 8 mL de acetonitrila, acompanhado de agitação por 1 min em aparelho vórtex, seguido de partição em baixa temperatura por 72 h em freezer. Findado esse tempo, a fase orgânica sobrenadante foi recolhida em vials e injetada no CG/MS.

4.6.7 Condições cromatográficas

Para a separação e identificação do analito, foi utilizado um cromatógrafo a gás equipado com injetor automático, acoplado a um detector de espectrometria de massa equipado com coluna apolar DB-5MS (30,0 m comprimento x 0,25 mm diâmetro x 1,00 μm de espessura do filme, Agilent) com a programação otimizada de temperatura do forno para temperatura inicial de 90 °C mantida por 1 min. Em seguida, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 30 °C min^{-1} até 180 °C, permanecendo por 3 min e terminando com um aumento de 10 °C min^{-1} até 280 °C permanecendo por 4 min. O tempo total da corrida foi de 12 min. As demais condições de análise foram volume de injeção de 1,0 μL , uso de hélio como gás de arraste (pureza 99,999%) com fluxo igual a 1,5 mL min^{-1} . A temperatura do injetor foi mantida a 280 °C no modo Split e a análise realizada no modo *full scan* (faixa de 50-650 m/z), extraíndo-se o fragmento de m/z 123 e tempo de retenção de 9,375 min.

4.6.8 Validação do método

Para o ensaio de validação, pesou-se em duplicata 60 g de amostra testemunha, livre de contaminantes, obtido de área de preservação livre de agrotóxico, acrescentando-se a ela 5 mL da solução padrão de flutriafol solubilizado em acetonitrila na concentração de 50 mg L^{-1} . Maceraram-se as amostras cuidadosamente até completa homogeneização, aguardando-se 24 h para que houvesse maior interação entre o sedimento e o pesticida e garantia da penetração do agrotóxico na amostra testemunha. A razão 5 mL de solução/60 g de amostra justifica-se com o uso de um volume menor de solução padrão para evitar a perda de agrotóxico que porventura possa se perder nas paredes do recipiente usado para homogeneização (DÓREA; LOPES, 2004). Transcorrido 24 h, procedeu-se à extração do agrotóxico da matriz como nas demais amostras de sedimento, bem como a injeção no CG/MS para determinação do flutriafol. Preparou-se para a curva de calibração, a partir de uma solução estoque de flutriafol de 50 mg L^{-1} , soluções intermediárias nas concentrações de 2,0 mg L^{-1} , 3,0 mg L^{-1} , 4,0 mg L^{-1} e 6,0 mg L^{-1} , medidos em triplicata.

A precisão intra e inter-ensaio foi determinada com análise de 10 replicatas na concentração de 4,0 mg L^{-1} . O DPR foi calculado pela equação (5) (RIBANI et al., 2004).

$$DPR = \frac{s}{C_{m\u00e9dia}} \times 100 \quad (5)$$

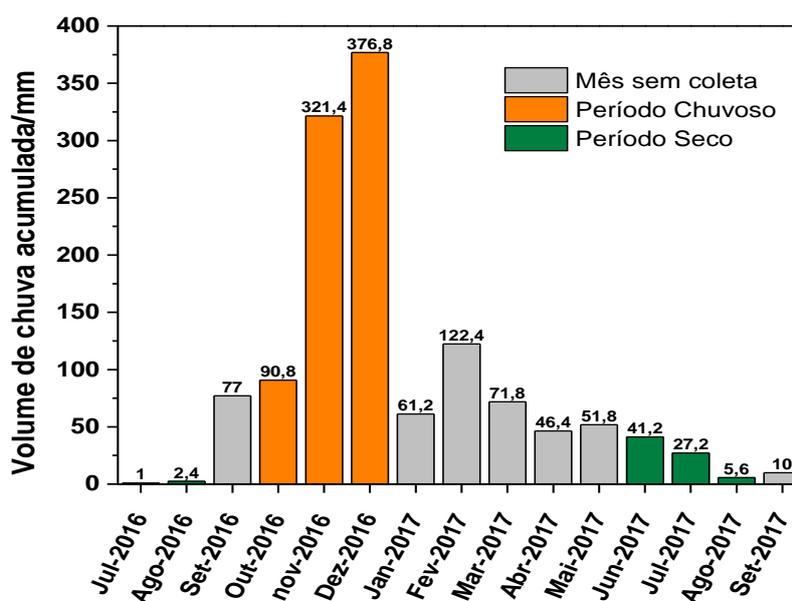
em que s é o desvio-padrão e $C_{m\u00e9dia}$ é a concentração média determinada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PLUVIOSIDADE PARA O PERÍODO ABORDADO

Para o presente estudo, os valores de pluviosidade total acumulada foram levantados na base de informações do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2017), na estação Alegre-A617, código OMM 86828, instalada na cidade de mesmo nome, latitude: 20°45'1,483''S e longitude: 41°29'19,86''O, sendo compilados e tabulados os valores (Figura 17). Foram classificados como período seco os meses de agosto/2016, junho, julho e agosto/2017 e como período chuvoso os meses de outubro, novembro e dezembro/2016, segundo a classificação de Köppen-Geiger, que determina como mês chuvoso o que apresenta um acumulado pluviométrico acima de 60 mm (KÖPPEN; GEIGER, 1936). Além disso, de acordo com a classificação internacional de Köppen-Geiger, estabeleceu-se que o clima da região da cidade de Alegre/ES é do tipo C_{wa} , ou tropical quente úmido, com inverno frio e seco e verão chuvoso, temperatura anual média de 23,1 °C e precipitação total anual média de 1341 mm (LIMA et al. 2008).

Figura 17. Volume mensal de chuva acumulada no período abordado



Fonte: INMET. Adaptado pela autora.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Por metodologia de fotointerpretação, determinou-se seis classes de uso da terra, sendo elas: mata e vegetação arbórea, pastagem, poço, lavoura, construção rural e área urbana (Tabela 11).

Tabela 11. Fotointerpretação das imagens

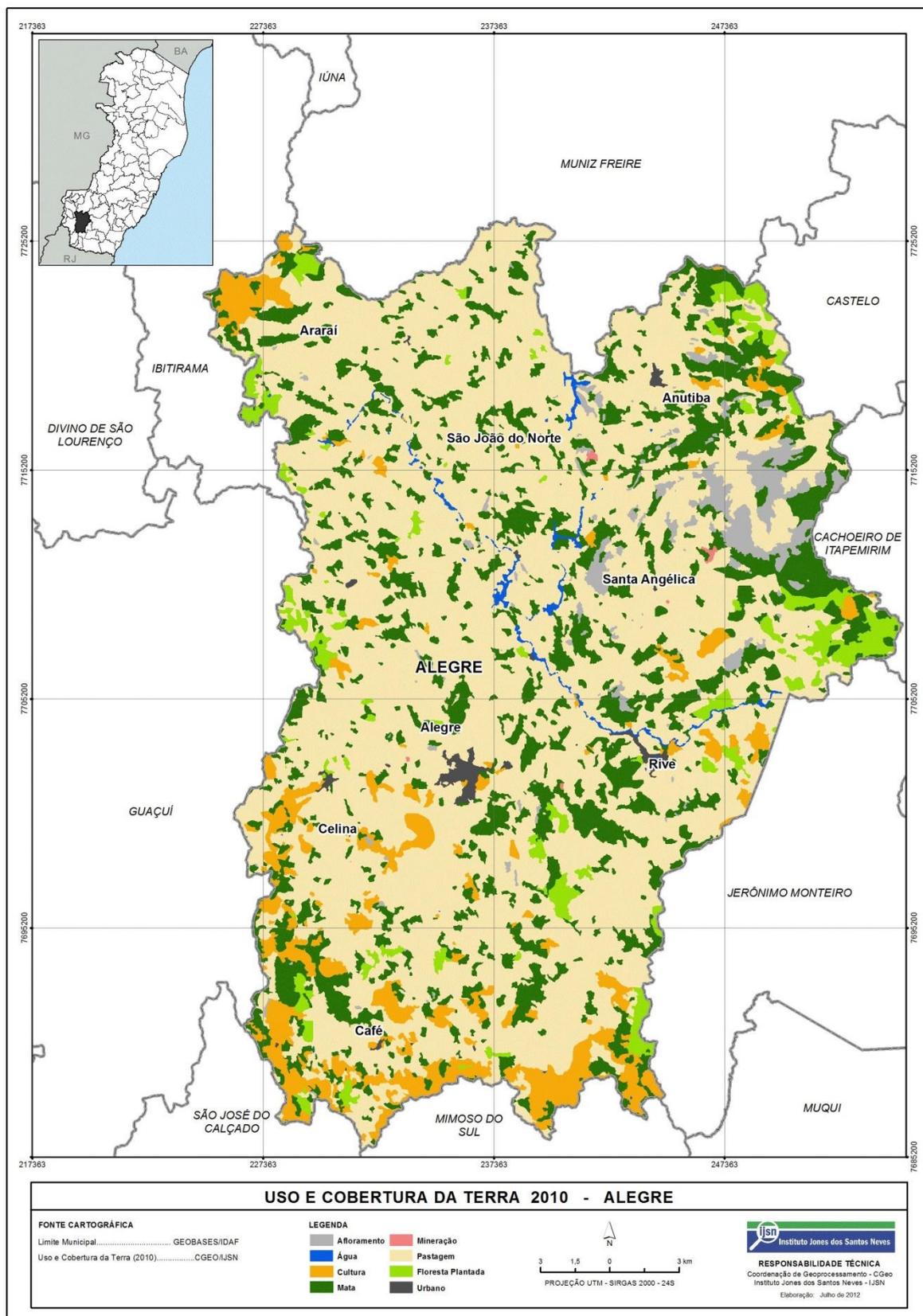
Classificação	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
Mata e vegetação arbórea	5%	6%	13%	2%	6%	32%
Pastagem	46%	76%	76%	78%	92%	65%
Poço	3%	0%	0%	0%	0%	0%
Lavoura de café	39%	4%	6%	17%	0%	0%
Construção rural	7%	4%	5%	3%	2%	3%
Área urbana	0%	10%	0%	0%	0%	0%

Fonte: Elaborado pela autora.

Em estudo abrangendo toda a bacia hidrográfica do rio Alegre, Nascimento et al. (2005) mapearam por meio de imagem do satélite IKONOS doze classes de uso da terra: pastagem, fragmento florestal, cafezal, capoeira, solo exposto, área agrícola, área edificada, pasto sujo, várzea, formação rochosa, reflorestamento e outros, correspondente a uma área total de aproximadamente 20.819 ha, sendo pastagem e fragmentos florestais as classes de maiores ocorrências na área.

Pelo mapa do município, de uso e cobertura da terra (IJSN, 2018) pode-se confirmar o predomínio de pastagem, seguido de culturas e mata (Figura 18).

Figura 18. Mapa de uso e cobertura da terra no município de Alegre



Fonte: IJSN (2018).

Alguns tipos de manejo e culturas agrícolas merecem atenção não pela quantidade de pesticidas aplicados por área cultivada e sim por essas práticas ocuparem extensas áreas da bacia (POSSAVATZ et al., 2014). A pastagem, por exemplo, tem por praxe o emprego de herbicidas aplicados como pós-emergência das plantas infestantes, o que pode ocasionar a contaminação da área devido ao volume de agrotóxico aplicado em toda a extensão.

5.3 ÁGUA

5.3.1 Cálculo do IQA

Os dados das variáveis físico-químicas das amostras de água foram utilizados para o cálculo do IQA empregando-se a equação (4). Para cada peso, foi utilizada a equação correspondente de acordo com a metodologia proposta pela CETESB e reproduzida por Von Sperling (2014), obtendo-se assim os valores do IQA por ponto (Tabela 12).

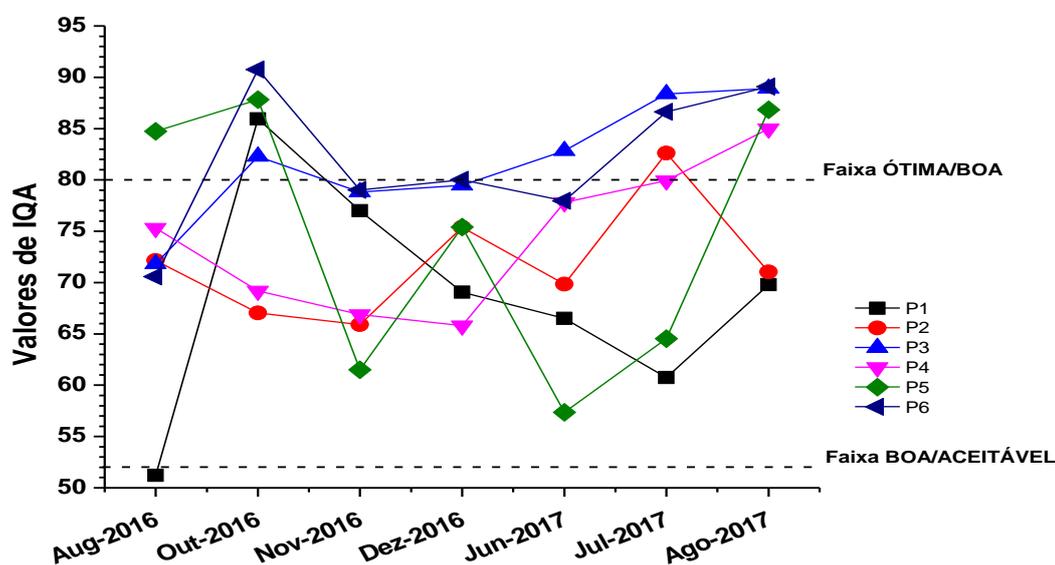
Tabela 12. Valores calculados do IQA para as localidades deste estudo.

Período/ Localidade	P1	P2	P3	P4	P5	P6
	Ribeirão Arraial do Café	Ribeirão Arraial do Café	Ribeirão Cachoeira Alegre	Córrego Santo Antônio	Córrego Abundância	Córrego do Varjão da Cotia
ago/16	51	72	72	75	85	71
out/16	86	67	82	69	88	91
nov/16	77	66	79	67	62	79
dez/16	69	75	79	66	75	80
jun/17	67	70	83	78	57	78
jul/17	61	83	88	80	65	87
ago/17	70	71	89	85	87	89
Limite superior	86	83	89	85	88	91
Limite inferior	51	66	72	66	57	71
	ACEITÁVEL		BOA	ÓTIMA		

Considerando o padrão adotado pelo Estado do Espírito Santo, do resultado apresentado na Tabela 12, os valores indicam condição “BOA” em 26 dos 42 pontos monitorados, correspondente a 62% do total de localidades analisadas. Enquadrado como “ÓTIMA” estão 15 dos 42 pontos monitorados, correspondente a 36% do total

e somente uma ocorrência de “ACEITÁVEL”, ou 2% do total, apresentado pelo ponto P1, no mês seco de agosto do ano de 2016. As águas classificadas como ÓTIMA, BOA ou ACEITÁVEL são consideradas águas apropriadas para tratamento convencional visando o abastecimento público (ANA, 2012).

Figura 19. Amplitude/Diferença entre o maior e o menor valor de IQA calculado



Fonte: Elaborado pela autora.

A primeira coleta do ponto P1, curso d'água Ribeirão Arraial do Café, apresentou valor de IQA dentro da faixa do ACEITÁVEL (IQA = 51), melhorando bruscamente na coleta subsequente, realizada no mês chuvoso de outubro/2016, chegando à faixa considerada ÓTIMA (IQA = 86). No entanto, nas coletas seguintes esses valores foram decaindo, contudo sempre se mantendo na faixa considerada BOA, tanto nos meses chuvosos quanto nos meses secos, atingindo o menor valor em julho/2017 (IQA = 61) e voltando a aumentar em agosto/2017 (IQA = 70). Esse ponto foi o que apresentou a maior amplitude (Figura 19) entre o maior e o menor valor encontrado de IQA. Também foi a única localidade que apresentou uma classificação ACEITÁVEL. O baixo valor de IQA encontrado pode ser atribuído ao longo período de estiagem pelo qual passou a região na primeira metade do ano de 2016 (INCAPER, 2018). Valores mais baixos de IQA no período de seca também podem ser justificados pela diminuição da diluição dos parâmetros envolvidos no cálculo do índice, em consequência das baixas taxas de vazão do rio (BERTOSSI,

2014). Igualmente, baixos valores de IQA podem estar associados à exploração agropecuária nas margens dos rios e ao lançamento de esgotos domésticos sem tratamento prévio (FERREIRA et al., 2015). A presença de matéria orgânica ainda é outro fator determinante para a qualidade da água (ZONTA et al., 2008), o que pode justificar os baixos valores de DBO_5 encontrados no mês de agosto/2016.

O ponto P2, curso d'água Ribeirão Arraial do Café, manteve constância nos valores de IQA, estando sempre na faixa considerada BOA, com uma melhora no mês seco de julho/2017, atingindo a classificação ÓTIMA (IQA = 83). Apresentou a menor amplitude dos dados, juntamente com o ponto P3. Contribuíram para manter o índice na faixa BOA, as variáveis turbidez e sólidos totais, além da DBO_5 (APÊNDICE VI, Tabela 25). Nas proximidades desse ponto e dentro do limite do raio de 200 m há instalado um curral e uma moradia rural, onde durante as coletas foi possível ver o gado sendo manejado, bem como o lugar sendo limpo. Os dejetos eram escoados diretamente para dentro do corpo d'água. Isso pode explicar os valores de turbidez, sólidos totais e DBO_5 encontrados para esse ponto. Esse tipo de manejo pode contribuir para a alteração das concentrações dessas variáveis (MERTEN; MINELLA, 2002).

Os pontos P3 (curso d'água Ribeirão Cachoeira Alegre) e ponto P6 (curso d'água Córrego do Varjão da Cotia) foram os que mais apresentaram águas classificadas com condição ÓTIMA. No ponto P3, das sete análises realizadas no período quatro foram enquadradas nesta classificação, correspondendo predominantemente ao período seco (três ocorrências) e uma no período chuvoso. As demais análises enquadram o ponto na faixa BOA. Esse ponto também apresentou baixa amplitude dos dados, mantendo constância nos valores.

O ponto P4, curso d'água Córrego Santo Antônio, apresentou água classificada como BOA na primeira coleta deste estudo, realizada no mês seco de agosto/2016. No entanto, mesmo se mantendo na faixa BOA, o valor numérico do índice caiu nos meses de chuva, atingindo seu menor valor no mês chuvoso de dezembro e voltando a apresentar valores mais altos nas novas coletas realizadas nos meses secos e chegando a atingir classificação ÓTIMA nos meses de julho e agosto/2017. Nesses meses, o índice foi determinado por valores favoráveis das variáveis coliformes termotolerantes e OD (APÊNDICE VI, Tabela 26). Os meses chuvosos fizeram com que o índice decaísse nesse ponto, reflexo principalmente dos valores de turbidez e sólidos totais encontrados. No mês de novembro,

juntamente com essas duas variáveis, a DBO_5 influenciou negativamente o índice (APÊNDICE VI, Tabela 26). No mês de dezembro, contribuíram para diminuir o índice as variáveis turbidez, sólidos totais, nitrogênio e fósforo total, bem como DBO_5 e oxigênio dissolvido. Isso pode ser atribuído ao grande volume de chuva ocorrido no período, que carregou para dentro do rio grande volume de material orgânico (OD e DBO_5) e material inorgânico: turbidez, sólidos totais, nitrogênio e fósforo total (ALVAREZ et al., 2014). Segundo a fotointerpretação, esse perímetro abriga em torno de 78% de área ocupada com pastagem e 17% ocupada com lavouras de café, não oferecendo barreira ao material particulado que é carregado para dentro do rio e sendo fonte de nitrogênio e fósforo proveniente da lavoura (PEREIRA, 2004). Percebe-se nessa área a baixa incidência de mata ciliar, que desempenha importante papel como barreira ao evitar que materiais, como sedimentos, matéria orgânica, nutrientes dos solos e fertilizantes utilizados na prática agrícola alcancem os leitos dos rios (SILVA; LIMA, 2017).

No ponto P5, curso d'água Córrego Abundância, as águas foram classificadas como ÓTIMA em três ocorrências, duas delas em meses secos (agosto/2016 e agosto/2017) e uma em mês chuvoso (outubro/2016). Nas outras quatro medições, a água foi classificada como BOA. Embora tenha apresentado somente classificação entre BOA e ÓTIMA, foi a segunda localidade que apresentou maior amplitude nos valores de IQA, variando entre 57 e 88 pontos. Em junho/2017, foi registrado o menor valor de IQA. Mesmo não apresentando chuvas intensas e por se tratar de um mês com características de estiagem, o mês de junho apresentou índice de pluviosidade de 41,2 mm. Isso pode explicar os valores de turbidez e sólidos totais apresentados e que fizeram com que o valor do IQA nesse mês caísse. A variável DBO_5 também contribuiu para o baixo valor de IQA (APÊNDICE VI, Tabela 27). Segundo a fotointerpretação (Tabela 11), este ponto possui em torno de 92% da área ocupada com pastagem. Sabe-se que este tipo de vegetação favorece a erosão do solo, pois não apresenta barreiras para evitar o escoamento de particulados para dentro do leito do rio, aumentando o teor de matéria orgânica no meio aquático e elevando o valor de DBO_5 (SANTOS; FERREIRA; FERREIRA, 2017). A área desmatada para abrigar pastagem e lavoura de café teve como consequência a eliminação da mata ciliar, ocasionando a degradação do solo e o assoreamento dos mananciais, visto a barreira que impedia o material

particulado de ir para o leito do rio ter sido removida (CASSARO; CARREIRA, 2016; SILVA; LIMA, 2017; FRASCARELI et al., 2015).

No ponto P6 predominou a classificação ÓTIMA da água, havendo duas incidências no período chuvoso (outubro e dezembro/2016) e outras duas incidências em período seco (julho e agosto/2017), tendo as demais coletas apresentado água com IQA na faixa de BOA. Tanto o ponto P3 quanto o ponto P6 são caracterizados pela maior incidência em relação aos demais pontos de áreas ocupadas com mata e vegetação arbórea, de 13% e 32% respectivamente (Tabela 11), em relação ao raio de 200 m. No caso do ponto P6, ele apresenta área considerável ocupada com pastagem (em torno de 65%). No entanto, o complemento da ocupação é de mata e vegetação arbórea, contribuindo para elevar a qualidade da água naquele trecho de rio.

Os pontos P2, P3 e P4 foram os que apresentaram menor amplitude nos valores de IQA. A atividade agropecuária é uma das grandes responsáveis pela transformação da paisagem natural e a predominância de pastagem e cafezais no uso e ocupação da terra demonstra o intenso processo de antropização a que as áreas ocupadas com essas culturas têm sido submetidas (NASCIMENTO et al., 2005).

Quanto à classificação ÓTIMA e em relação à localidade, os corpos hídricos analisados de Varjão da Cotia são melhores que os de Celina, que são melhores que os do Café.

Vale ressaltar ainda que os cursos d'água da localidade de Celina (Ribeirão Cachoeira Alegre e Córrego Santo Antônio) garantem o abastecimento da cidade de Alegre. A estação do SAAE (Serviço Autônomo de Água e Esgoto), responsável pelo tratamento e distribuição da água para consumo fica localizada no córrego Jerusalém, receptor de água desses dois corpos hídricos vindos de Celina.

5.3.2 Classe de qualidade CONAMA 357/2005

Neste trabalho, as variáveis físico-químicas determinadas estão apresentadas na (Tabela 14), sendo as análises de turbidez, pH, OD, DBO₅, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, fósforo total, sólidos totais e coliformes termotolerantes utilizadas para enquadramento das águas segundo a Resolução do CONAMA 357/2005 (Tabela 13). As análises de turbidez, pH, OD, DBO₅, nitrogênio total, fósforo total, sólidos

totais, coliformes termotolerantes e temperatura utilizadas para estabelecimento do IQA. Complementarmente, determinou-se as variáveis condutividade elétrica, alcalinidade total, dureza total, ortofosfato, sólidos fixos, sólidos voláteis e coliformes totais.

Tabela 13. Valores limites para enquadramento de águas lóxicas na Classe II, segundo a Resolução nº 357/2005, do CONAMA

Parâmetro	Limite para Classe II
Nitrato	10 mg L ⁻¹ de N
Nitrito	1 mg L ⁻¹ de N
Nitrogênio amoniacal	3,7 mg L ⁻¹ de N
Fósforo total	≤ 0,1 mg L ⁻¹ de P
OD	≥ 5 mg L ⁻¹ de O ₂
DBO ₅	≤ 5 mg L ⁻¹ de O ₂
Turbidez	≤ 100 NTU
pH	6 a 9
Sólidos totais	500 mg L ⁻¹
Coliformes termotolerantes	1000 NMP/100 mL*

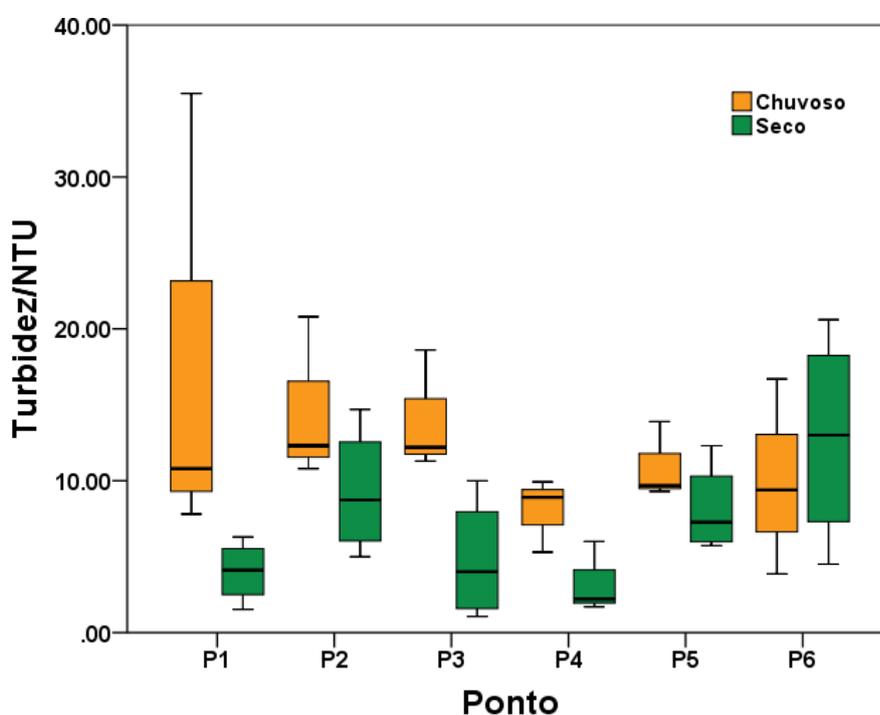
Tabela 14. Médias das variáveis físico-químicas tabuladas neste estudo

Variável	V.R.*	Período	Localidade		
			Café	Celina	Varjão da Cotia
Turbidez (NTU)	≤ 100	Chuvoso	16,33 ± 0,50	11,04 ± 1,28	10,47 ± 0,41
		Seco	6,65 ± 0,25	3,90 ± 0,33	10,46 ± 0,42
Temperatura (°C)	-	Chuvoso	19,42 ± 0	18,18 ± 0	20,65 ± 0
		Seco	17,30 ± 0	16,36 ± 0	18,94 ± 0
pH	6 a 9	Chuvoso	7,15 ± 0	7,08 ± 0	7,13 ± 0
		Seco	6,69 ± 0	6,91 ± 0	7,02 ± 0
Condutividade (µS cm ⁻¹)	-	Chuvoso	69,42 ± 1,71	62,9 ± 1,67	86,28 ± 2,37
		Seco	57,29 ± 1,62	53,12 ± 1,69	75,45 ± 1,24
Alcalinidade total (mg L ⁻¹)	-	Chuvoso	417,08 ± 93,17	337,10 ± 26,94	462,59 ± 26,42
		Seco	29,08 ± 0,25	28,24 ± 1,44	41,62 ± 0,53
Dureza total (mg L ⁻¹)	-	Chuvoso	22,20 ± 2,70	16,90 ± 1,76	24,24 ± 1,57
		Seco	17,72 ± 0,76	17,46 ± 1,24	22,11 ± 1,54
OD (mg L ⁻¹)	≥ 5	Chuvoso	4,27 ± 0,25	4,79 ± 0,18	5,77 ± 0,26
		Seco	3,98 ± 0,17	6,21 ± 0,15	6,19 ± 0,17
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	≤ 5	Chuvoso	2,55 ± 0,14	1,75 ± 0,19	2,80 ± 0,10
		Seco	4,78 ± 0,39	4,15 ± 0,32	4,80 ± 0,15
Amônia (mg L ⁻¹)	≤ 3,7	Chuvoso	0,01 ± 0	0,00 ± 0	0,00 ± 0
		Seco	0,16 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Nitrito (mg L ⁻¹)	≤ 1	Chuvoso	0,00 ± 0	0,00 ± 0	0,00 ± 0
		Seco	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0
Nitrato (mg L ⁻¹)	≤ 10	Chuvoso	0,01 ± 0	0,00 ± 0	0,00 ± 0
		Seco	0,61 ± 0,05	0,50 ± 0,06	0,042 ± 0,04
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	-	Chuvoso	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0	0,02 ± 0,01
		Seco	5,57 ± 0,16	4,05 ± 0,16	2,20 ± 0,21
Fósforo Total** (mg L ⁻¹)	≤ 0,1	Chuvoso	0,01 ± 0	0,01 ± 0	0,01 ± 0
		Seco	0,13 ± 0,02	0,15 ± 0,04	0,14 ± 0,03
Ortofosfato (mg L ⁻¹)	-	Chuvoso	0,00 ± 0	0,00 ± 0	0,00 ± 0
		Seco	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	≤ 500	Chuvoso	69,82 ± 4,27	67,17 ± 2,42	134,63 ± 2,40
		Seco	58,02 ± 1,50	51,78 ± 0,73	75,66 ± 1,55
Sólidos Fixos (mg L ⁻¹)	-	Chuvoso	47,82 ± 3,77	44,36 ± 3,16	61,17 ± 2,46
		Seco	38,49 ± 1,54	35,78 ± 1,40	52,32 ± 1,27
Sólidos Voláteis (mg L ⁻¹)	-	Chuvoso	22,00 ± 1,82	22,81 ± 2,04	73,46 ± 1,86
		Seco	19,54 ± 1,28	16,01 ± 1,35	23,34 ± 1,67
Coliformes Totais (NMP.100 mL ⁻¹)	-	Chuvoso	207,60	40,33	185,93
		Seco	84,20	27,05	29,40
Coliformes termotolerantes (NMP 100 mL ⁻¹)	≤ 1000	Chuvoso	24,07	19,37	8,53
		Seco	82,25	15,03	9,58

*Valor de Referência para águas de classe II conforme CONAMA 357/2005. **Ambiente lótico.

Os valores de turbidez variaram de 3,90 NTU a 16,33 NTU (Tabela 14 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), bem menores que o preconizado pela legislação do CONAMA, que é de ≤ 100 NTU para águas de classe 2. A Figura 20 apresenta a distribuição dos dados durante o estudo. Os maiores valores ocorreram no período de chuva, semelhante ao encontrado por Pastro et al. (2018), em estudo da bacia do Córrego Horizonte, que encontrou a mesma tendência de valores mais altos de turbidez para o período de chuva e valores de turbidez mais baixos para o período de seca, provavelmente devido ao fato da água da chuva carrear sedimentos para dentro do corpo d'água e conseqüentemente elevar os valores de turbidez.

Figura 20. Valores de turbidez tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta.

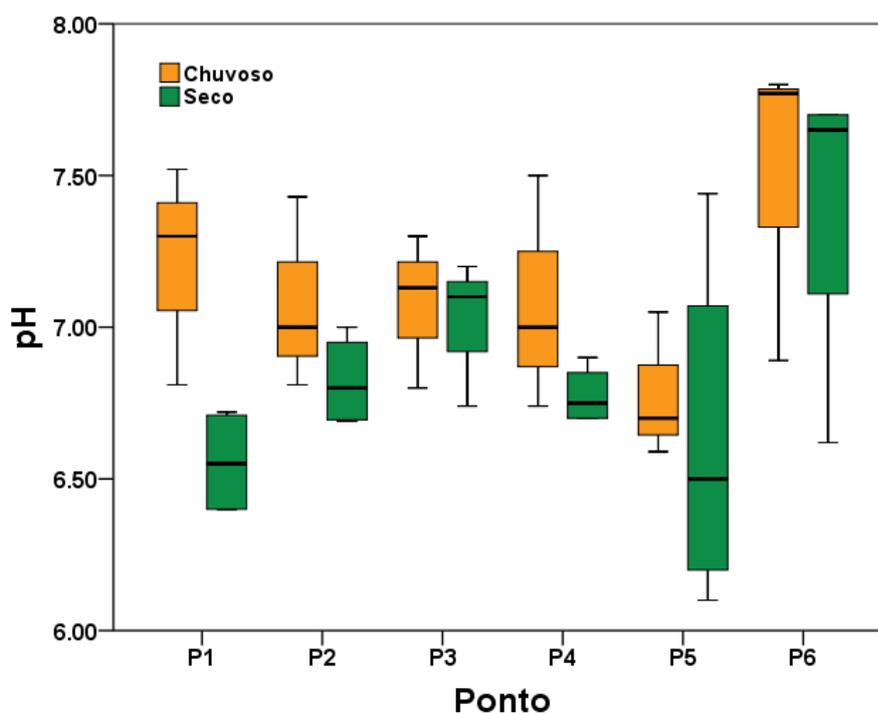


Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de pH também estão de acordo com a legislação, sendo o menor valor encontrado de 6,69 e o maior entre 7,15 (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Observa-se que esses valores estão próximos da neutralidade, faixa ideal para o desenvolvimento da vida aquática e degradação de material orgânico,

com consequente autodepuração dos cursos d'água (BERTOSSO, 2014). Valores nessa faixa de pH também são esperados em áreas ocupadas essencialmente com atividade agrícola e livre da presença de efluentes industriais (QUEIROZ et al., 2010).

Figura 21. Valores de pH tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta

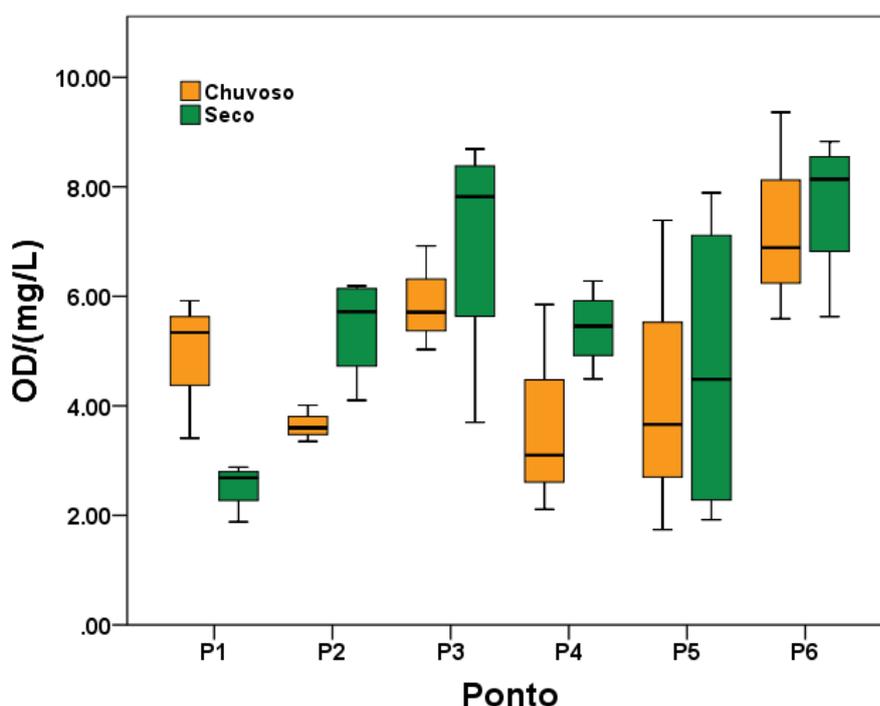


Fonte: Elaborado pela autora.

A RDC nº 357/2005 preconiza valores $\geq 5 \text{ mg L}^{-1}$ de oxigênio dissolvido para águas de classe 2. Este resultado só foi obtido em ambos os períodos na localidade de Varjão da Cotia e no período de seca na localidade de Celina (Tabela 14). Nos demais pontos, foram encontrados valores abaixo do preconizado pela legislação, estando entre $3,98 \text{ mg L}^{-1}$ e $4,79 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 22). Baixos valores de OD encontrados nas demais localidades podem ser explicados pela ação antrópica na região, visto que os corpos de água estarem situados próximos a residências rurais e a currais de bovinos, o que aumentaria a carga de material orgânico a ser depurado depositado no corpo d'água. O oxigênio dissolvido é fator determinante para a manutenção dos organismos aeróbios, estando diretamente ligado à

atividade biológica. Miranda et al. (2011) encontraram valores reduzidos de OD ao estudar trecho de água do Córrego do Capim sob influência de atividade agrossilvipastoril. Eles acreditam que o aporte de sedimento para o leito do rio provocado pelas chuvas tenha aumentado o teor de matéria orgânica, o que pode explicar os baixos valores do OD e de saturação do oxigênio encontrados. Bactérias aeróbicas utilizam o OD para estabilizar a matéria orgânica, auxiliando na depuração do corpo d'água (ESTEVES, 2011).

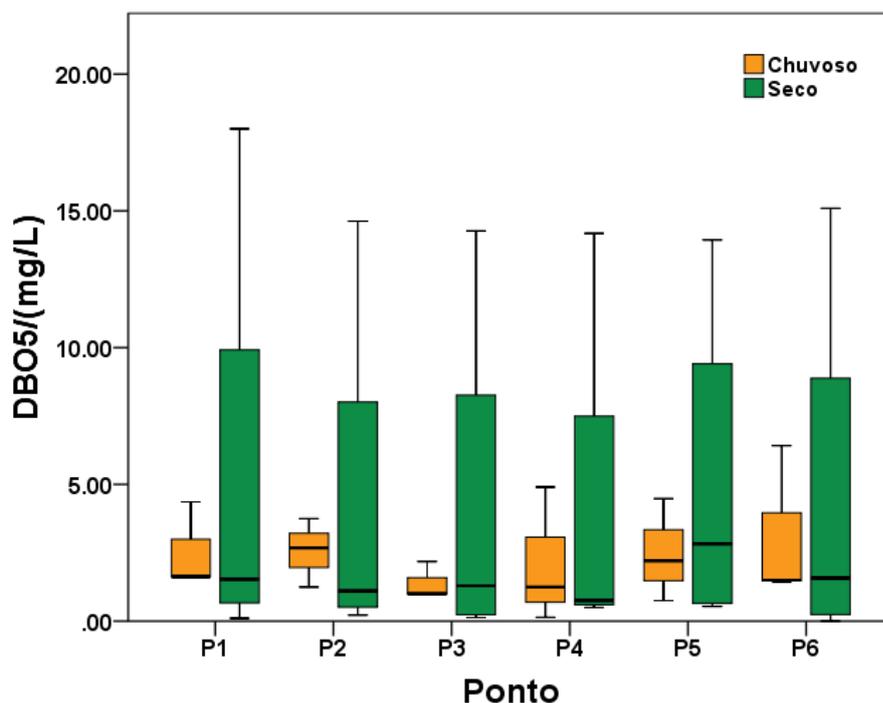
Figura 22. Valores de OD tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta



Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de DBO_5 encontrados em todas as localidades apresentaram valores médios abaixo de 5 mg L^{-1} , o que enquadra essas águas na classe 2, segundo a legislação do CONAMA. Os valores variaram entre $1,75 \text{ mg L}^{-1}$ e $4,80 \text{ mg L}^{-1}$ no período chuvoso. E as maiores amplitudes entre as médias foram obtidas no período seco (Figura 23). Segundo Von Sperling (2014), a variável DBO_5 remete ao teor de oxigênio requerido para biodegradar a matéria orgânica presente em um volume fixo de amostra por meio de processos bioquímicos.

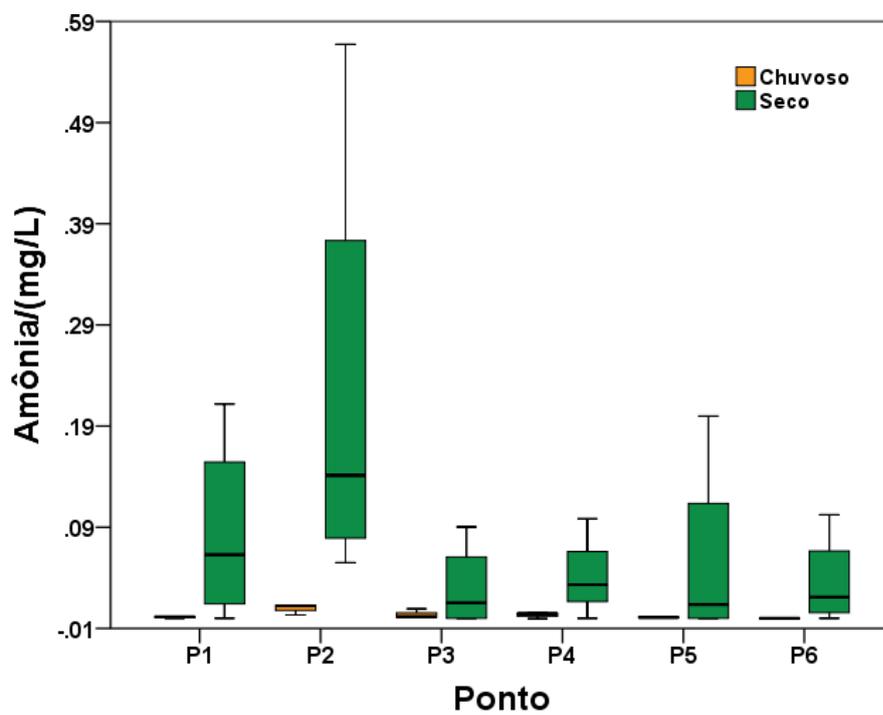
Figura 23. Valores de DBO₅ tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta



Fonte: Elaborado pela autora.

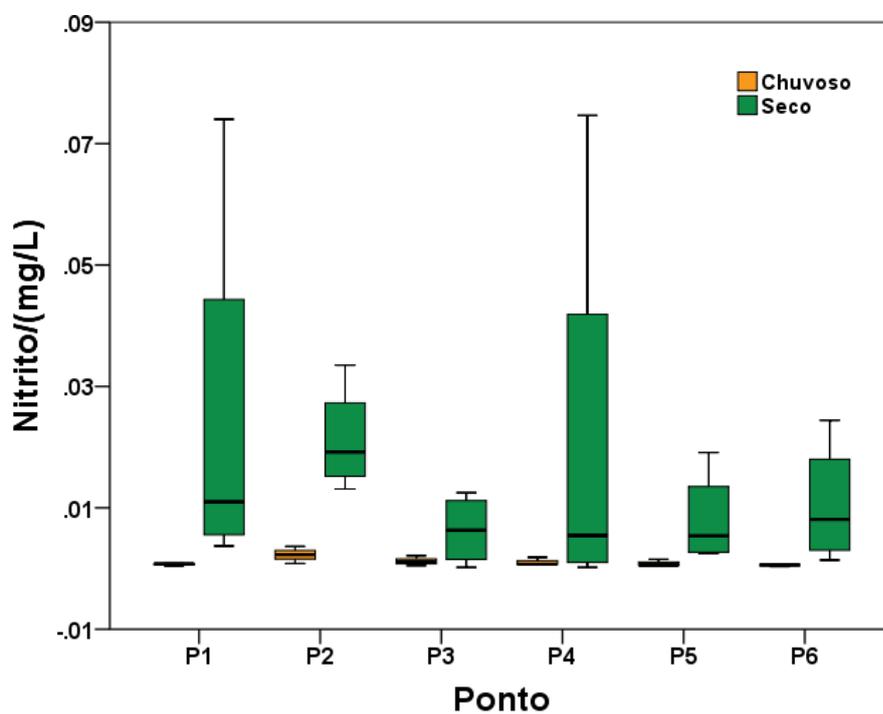
As variáveis nitrogênio amoniacal (Figura 24), nitrito (Figura 25) e nitrato (Figura 26), bem como fósforo total (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) apresentaram valores abaixo do preconizado pela legislação para águas de classe 2. O mesmo resultado foi observado por Bertossi et al. (2011), em estudo de qualidade de água em região da Sub-bacia hidrográfica do Córrego Horizonte. Os resultados sugerem que a fonte de fósforo e nitrogênio seja proveniente não somente do uso de fertilizantes nas áreas de estudo e que porventura são carreados para o corpo d'água em maior quantidade, mas também originadas de outras fontes, como a decomposição de plantas e outros seres vivos, além de dejetos de outros organismos aquáticos (ESTEVES, 2011; VON SPERLING, 2014). As plantas também assimilam grande parte do nitrogênio adicionado à água e com a morte dessas, o nitrogênio é depositado no sedimento e passa a compor a matéria orgânica (SIPAÚBA-TAVARES, 1995).

Figura 24. Valores de amônia tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta



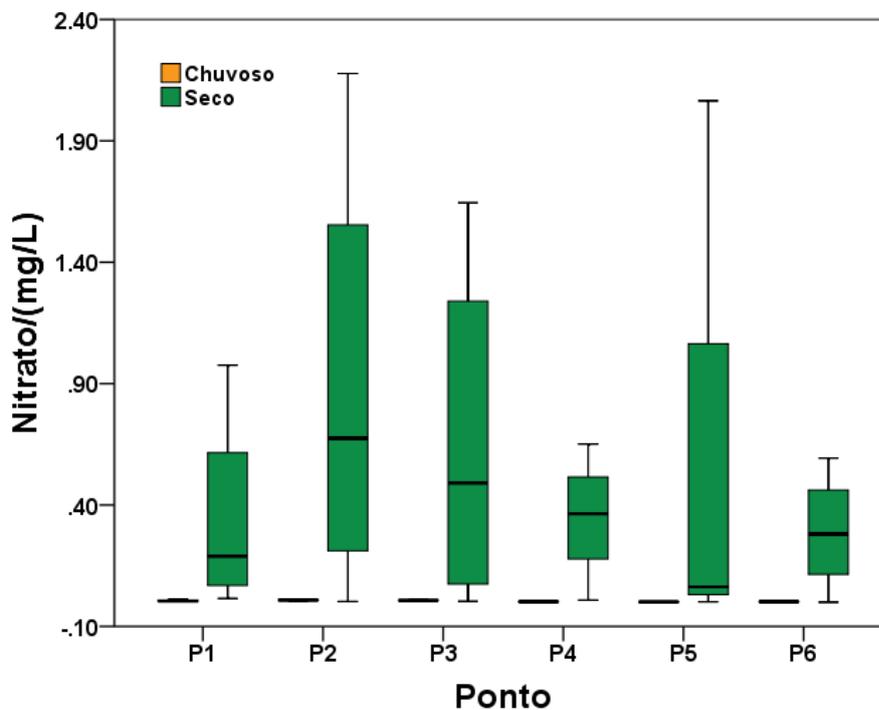
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 25. Valores de nitrito tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta



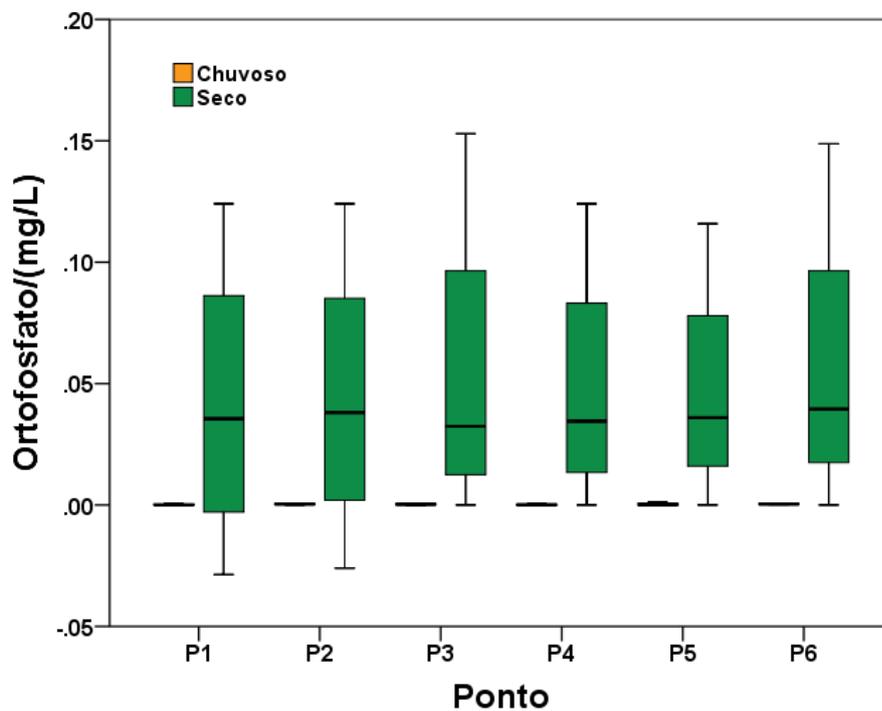
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 26. Valores de nitrato tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta



Fonte: Elaborado pela autora.

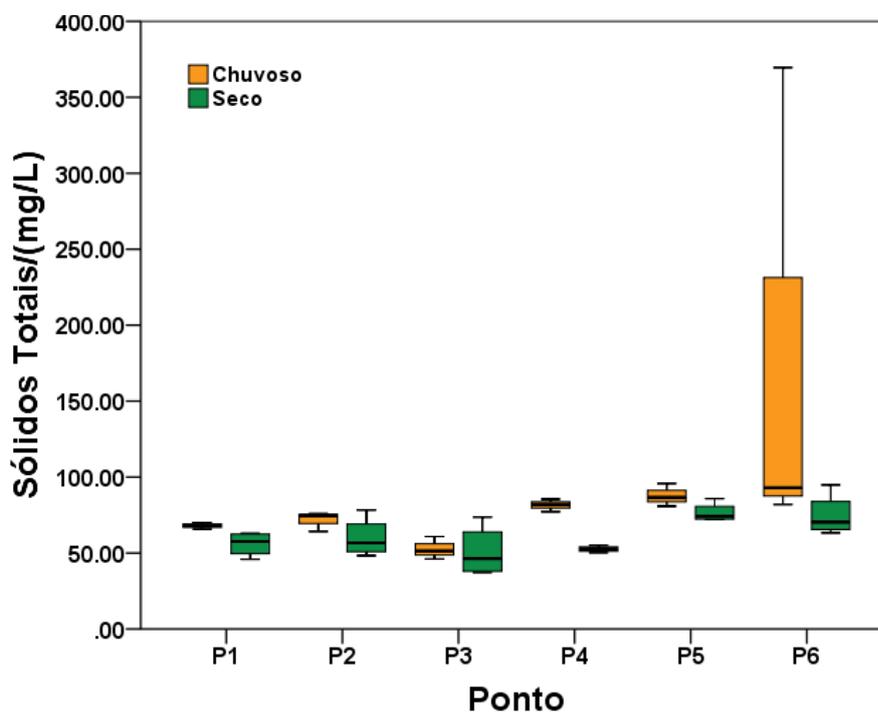
Figura 27. Valores de ortofosfato tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta



Fonte: Elaborado pela autora.

Quanto ao teor de sólidos totais, nas três localidades estudadas, os valores mantiveram-se abaixo do requerido pela legislação para águas de classe 2, que é $\leq 500 \text{ mg L}^{-1}$. Os valores ficaram entre $51,78 \text{ mg L}^{-1}$ e $134,63 \text{ mg L}^{-1}$ (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Pontualmente, no mês de novembro na localidade de Varjão da Cotia foi observado o valor de 369 mg L^{-1} , valor coincidente com o período de maiores chuvas na região (INCAPER, 2017). Tal aumento pode estar relacionado com a atividade agrícola, que tende a aumentar o teor de sólidos totais e turbidez da água (FERNANDES et al., 2011).

Figura 28. Valores de sólidos totais tabulados neste estudo e respectivo ponto e período de coleta



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise microbiológica apresentou valores abaixo do estabelecido pela legislação ($\leq 1000 \text{ NMP mg L}^{-1}$) para coliformes termotolerantes, tanto no período chuvoso quanto no período seco: entre $8,53 \text{ NMP mg L}^{-1}$ e $82,25 \text{ NMP mg L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 14). Os baixos valores encontrados no período chuvoso podem ser atribuídos ao maior volume de água no corpo hídrico, com conseqüente diluição dos parâmetros e depuração do meio.

Os aspectos ambientais e antrópicos influenciam na qualidade dos recursos hídricos e o uso e ocupação do solo implicam diretamente na qualidade da água de uma bacia (VON SPERLING, 2004). As degradações originadas das ações antrópicas e suas consequências refletem sobre as características da bacia hidrográfica (PORTO; PORTO, 2008). Dessa forma, os resultados obtidos, tanto os referentes aos valores de IQA, quanto os que enquadram as águas de acordo com a classificação do CONAMA 357/2005, classificam as águas deste estudo como de classe 2. Essa classificação permite seu emprego para abastecimento humano após tratamento convencional; uso em recreação de contato primário; para a irrigação de plantas frutíferas, hortaliças, parques e jardins; emprego na aquicultura, atividade de pesca e proteção das comunidades aquáticas.

5.3.3 Análise estatística

Os dados das análises físico-químicas da água foram submetidos ao teste de Bartlett, em que se constatou a não homocedasticidade das variâncias. Então, procedeu-se à análise de variância não-paramétrica. Primeiramente, buscou-se verificar se havia diferença estatística para cada ponto de coleta quanto ao regime de chuvas, utilizando as 17 variáveis mensuradas. Em seguida, foi realizada a análise estatística para saber se houve diferença entre os pontos de uma mesma localidade. Finalmente, foi feita a análise para saber se houve diferença estatística entre as localidades para os dois regimes de chuva. Em termos de localidade, assinala-se que os pontos P1 e P2 pertencem à localidade do Café. Os pontos P3 e P4 pertencem à localidade de Celina e os pontos P5 e P6 pertencem à localidade de Varjão da Cotia

Assim, a primeira análise estatística para verificar se havia diferença na qualidade da água entre o período chuvoso e o período seco, dos seis pontos analisados, somente os pontos P1 e P5 apresentaram diferença estatística nas variáveis quanto ao regime de chuva (APÊNDICE II) e das 17 variáveis analisadas o ponto P1 apresentou diferença somente quanto ao pH, sendo a maior média apresentada no período chuvoso (pH = 7,20 levemente básico) provavelmente devido ao maior volume de chuvas, que carrega para o corpo hídrico sais provenientes da dissolução de rochas que podem elevar o pH. O ponto P5, também dentre as 17 variáveis analisadas, apresentou diferença estatística somente quanto

ao nitrito, geralmente relacionado à concentração de oxigênio, que neste ponto estava abaixo de 5 mg L^{-1} requerida pela legislação. A conversão de nitrito a nitrato (forma mais estável) requerer oxigênio dissolvido presente no corpo d'água para ocorrer, o que provoca o seu consumo e a redução da sua concentração (VON SPERLING, 2014).

Também foi realizado teste estatístico para se verificar se havia diferença entre os pontos dentro da mesma localidade, distintamente para o período chuvoso e para o período seco (APÊNDICE III). No período chuvoso não foi verificada diferença estatística entre os pontos em nenhuma das respectivas localidades e no período seco houve diferença estatística somente do ponto P1, em relação ao ponto P2 e quanto à variável oxigênio dissolvido, sendo que P1 apresentou média abaixo de 5 mg L^{-1} , o que pode ser atribuído ao fato desse ponto estar localizado próximo a um curral de bovinos (dentro do raio de 200 m), que despeja dejetos no curso d'água, aumentando a concentração de matéria orgânica e conseqüentemente, a demanda por maior quantidade de oxigênio para oxidá-la e depurar o corpo d' água (VON SPERLING, 2014).

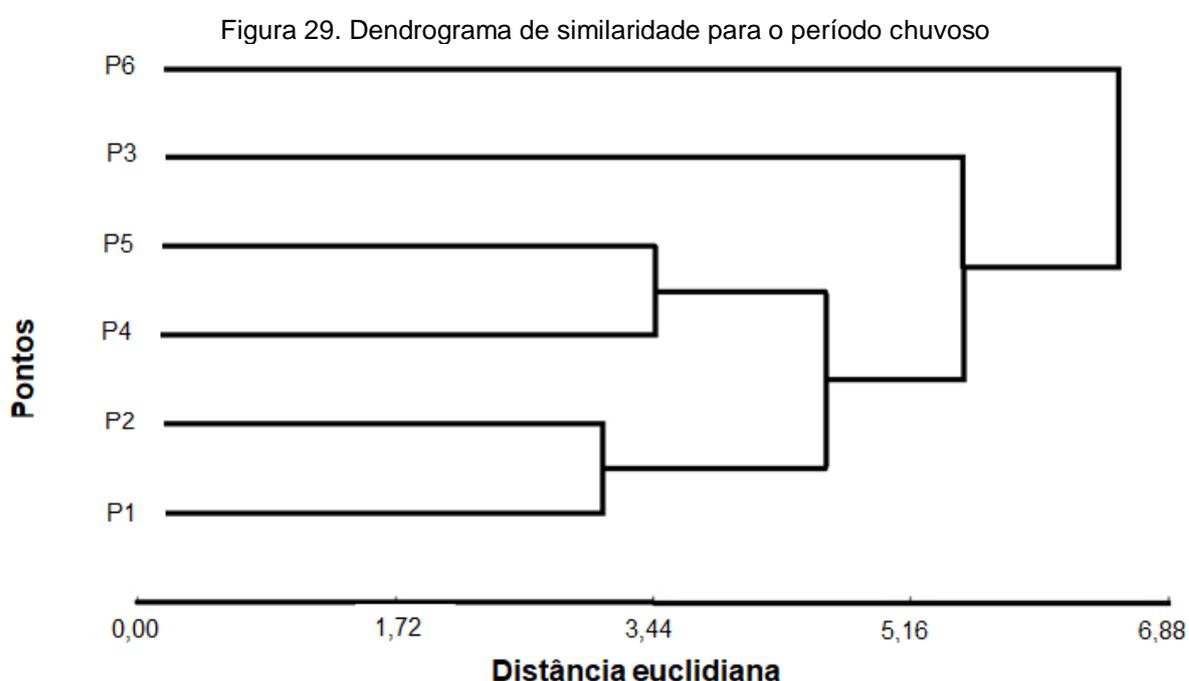
E por fim, procedeu-se à análise estatística para se verificar, dentro de um mesmo regime pluviométrico, se havia diferença entre os seis pontos de coleta. Verificou-se que no período seco não houve diferença estatística entre os seis pontos de coleta quanto às variáveis analisadas (APÊNDICE IV), enquanto que no período chuvoso as variáveis condutividade, nitrato, sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis apresentaram diferença. Esses fatores estão relacionados entre si e podem ter origem no carreamento de sólidos e material particulado para dentro do corpo hídrico.

5.3.4 Análise de agrupamento e análise de componentes principais

A análise de agrupamento e a análise de componentes principais foram empregadas a fim de melhorar a compreensão dos fenômenos que impactam de forma natural e antropogênica a qualidade da água deste estudo.

Para o período chuvoso, a análise de agrupamento gerou quatro grupos distintos, com características semelhantes entre si (Figura 1Figura 29): primeiro foi formado o Grupo 1 (menor distância euclidiana), composto pelos pontos P1 e P2. Duas amostras agrupadas como próximas devem ter valores semelhantes para as

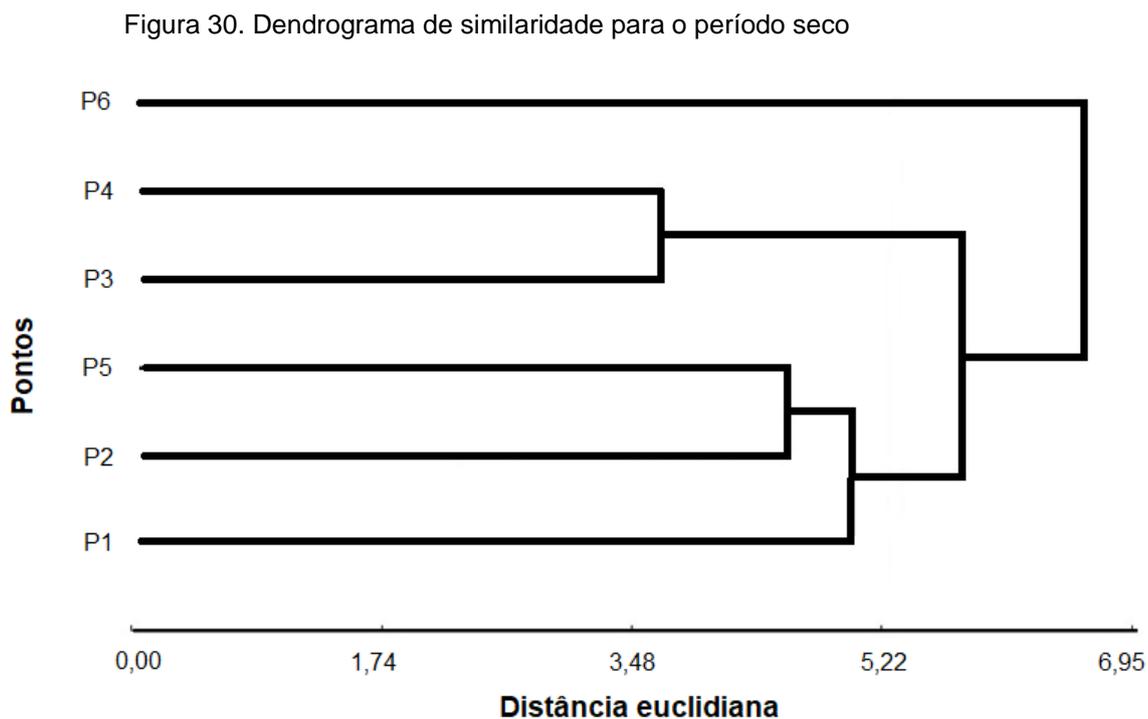
variáveis medidas e que quanto maior a proximidade entre as medidas relativas às amostras maior a similaridade entre elas (HAIR Jr et al., 2005; LINDEN, 2009; SILVA; BARBOSA; SILVA, 2018). Pela pequena distância euclidiana ilustrada no dendrograma, percebe-se a semelhança entre os valores das variáveis obtidos nesse grupo, somando-se a isso o tipo de uso do solo com o emprego de lavouras de café, bem como a altitude e temperatura média semelhante entre os dois pontos (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). O grupo seguinte formado, Grupo 2, é composto pelos pontos P4 e P5, que tem por semelhança o uso do solo predominantemente ocupado por áreas de pastagem, embora o ponto P4 apresente ocupação também com lavoura. Em seguida, o Grupo 3, formado pelo ponto P3, que obteve valores para a variável DBO_5 bem abaixo dos demais e menor que 2 mg L^{-1} , apresentando certa porcentagem de área coberta por mata e vegetação arbórea. Nesse ponto, há instalada uma moradia e a área ao redor da casa é utilizada com pequenos plantios de milho para consumo e forrageira para o gado, bem como uma pequena área para preparo de silagem, situações essas que podem ter influenciado nos valores das variáveis e colocado este ponto em um único grupo, isoladamente. Por fim o Grupo 4, formado pelo ponto P6, caracterizado como a área com maior predomínio de mata e vegetação deste estudo, assim como a menor altitude e as maiores temperaturas registradas.



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise de agrupamento no período seco também gerou quatro grupos distintos (Figura 30), sendo o Grupo 1 composto pelos pontos P3 e P4, o Grupo 2 formado pelos pontos P2 e P5. Isolados, os Grupo 3 formado pelo ponto P1 e o Grupo 4, formado pelo ponto P6.

Nos agrupamentos formados no período seco, as distâncias euclidianas são maiores, o que indica menor similaridade entre as variáveis estudadas se comparado com o período chuvoso em que os grupos ficaram mais próximos. O Grupo 1 (P3 e P4) tem características semelhantes quanto ao clima e altitude, bem como a área ocupada por pastagem. O Grupo 2 (P2 e P5) também possuem área ocupada com pastagem, mata e vegetação arbórea bem próximas, além de ambas possuírem instalações para manejo de bovinos próximas às áreas de coleta de água. O Grupo 3 (P1) possui raio do corpo hídrico ocupado basicamente entre lavoura e pastagem, além de uma parte com mata e vegetação arbórea e construção rural. Esse ponto também diferiu dos demais quanto ao maior teor de nitrogênio total apresentado no período seco em relação aos demais pontos, fatores que podem ter contribuído para o agrupamento isolado deste ponto. E por fim, o grupo 4 (P6), que em ambos os períodos, chuvoso e seco, mostrou-se isolado dos demais pontos e possui a maior área ocupada com mata e vegetação arbórea, quase um terço do raio em torno do corpo hídrico.



Fonte: Elaborado pela autora

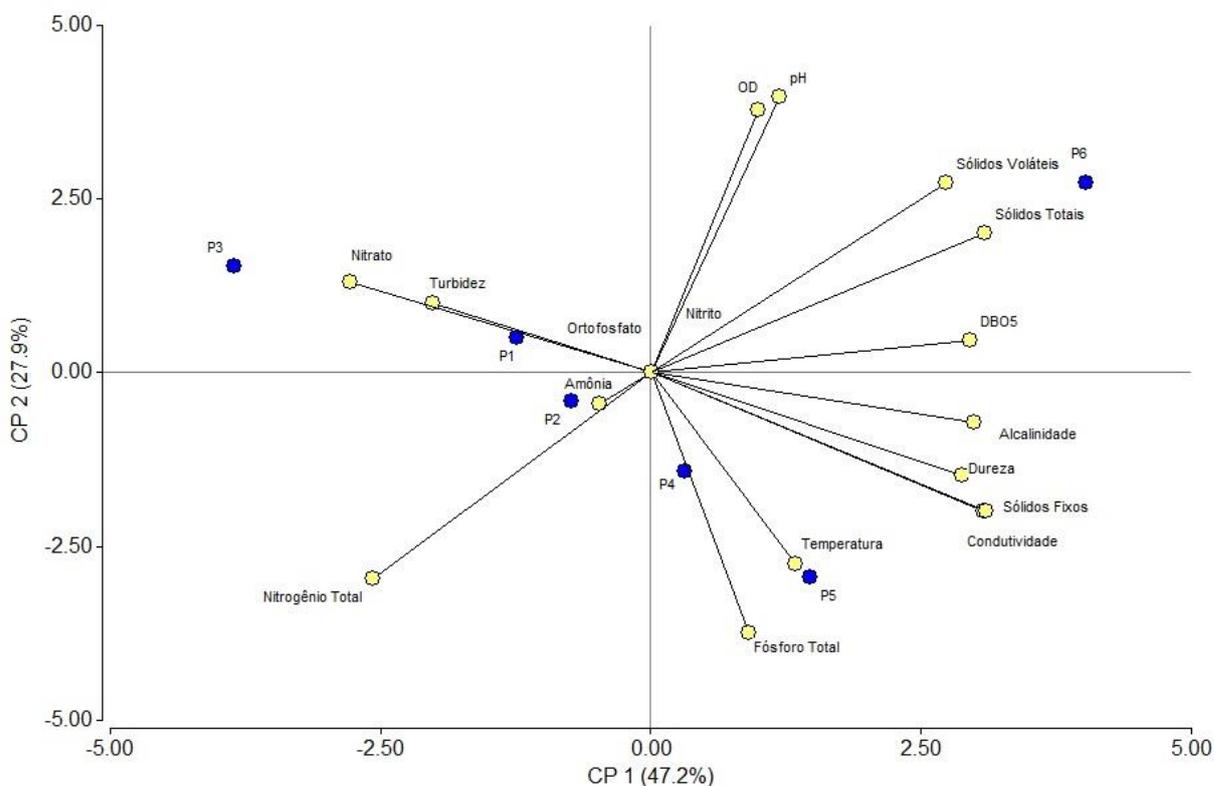
Tanto no período chuvoso quanto no período seco, os grupamentos formados podem ser justificados pelo uso do solo, além das características geográficas, como altitude e temperatura.

Além da análise de grupamento, também foi aplicado ao estudo a análise de componentes principais (ACP), a fim de avaliar a importância de cada variável para a qualidade das águas estudadas em termos de variação temporal e espacial.

No período chuvoso (Figura 31), o comportamento das variáveis relacionadas à qualidade de água nos seis pontos estudados foi aquele composto por duas componentes, que explicam 75,1% da variância total dos dados: PC1, que explicou 47,2% dos dados, influenciada principalmente pelas variáveis sólidos totais, sólidos fixos, condutividade e alcalinidade e a PC2, que explicou 27,9% dos dados, influenciada pelas variáveis pH e OD (APÊNDICE V). Percebe-se que as componentes refletiram aspectos ligados aos materiais particulados orgânico e inorgânico carregados para o corpo hídrico, além de sais e íons presentes na água. Isso indica que o regime de chuvas foi o principal fator determinante para a qualidade de água neste período.

Como na análise de agrupamento, na ACP os pontos apresentaram similaridade nas mesmas variáveis. A ACP confirmou a tendência apresentada anteriormente pela AA, pois os pontos P1 e P2 mantiveram-se próximos, influenciados principalmente pelo teor de ortofosfato e amônia e um pouco menos pelo teor de nitrogênio e turbidez. Os pontos P4 e P5 também se mantiveram próximos, influenciados pelas variáveis fósforo total, temperatura, condutividade, alcalinidade, dureza e sólidos fixos, todos ligados à presença de sais no corpo hídrico. Os pontos P3 e P6 mantiveram-se isolados dos demais pontos, com o ponto P6 influenciado pelas variáveis sólidos totais e voláteis. Esta última variável está ligada ao teor de matéria orgânica presente no meio, justificando a relação entre a DBO_5 com o ponto P6, assim como OD e pH que também estão relacionados com a oxidação da matéria orgânica (ESTEVEZ, 2011).

Figura 31. Análise de Componentes Principais: período chuvoso

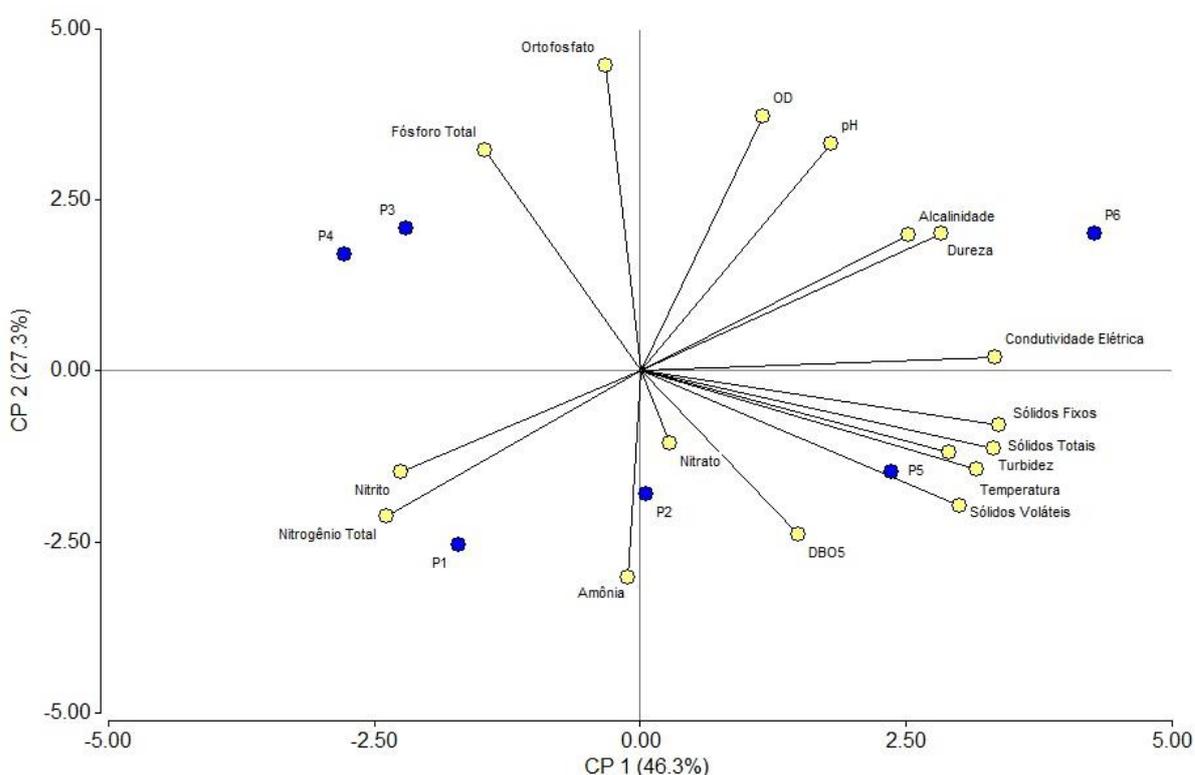


No período seco (Figura 32), as duas componentes principais explicaram 73,6% dos dados, influenciadas principalmente pelas variáveis sólidos totais, sólidos fixos, condutividade e ortofosfato (APÊNDICE V), relacionadas ao material particulado, sais e íons presentes na água.

Os pontos P2 e P5 ficaram próximos na ACP sob a influência, além do nitrato, das variáveis DBO_5 , sólidos voláteis, fixos e totais, turbidez e temperatura, que indicam a presença de material de origem orgânica no corpo d'água. Esses dois pontos têm áreas próximas compostas por pastagem, que desfavorece a retenção de material no solo, podendo ser levado para o rio. A inclinação do relevo também favorece o carreamento de particulados.

Os pontos P3 e P4, assim como na AA, assemelharam-se na ACP estando ligados às variáveis fósforo total e ortofosfato. O fósforo e suas demais formas podem ter origem na adubação do solo e na excreção em grandes quantidades por organismos consumidores, como peixes, sendo o pH do meio que determina a forma predominante. Se os valores de pH estiverem entre 5 e 8, que é o caso deste estudo, predominam os ortofosfatos (ESTEVES, 2011).

Figura 32. Análise de Componentes Principais: período seco



Fonte: Elaborado pela autora.

5.4 SEDIMENTO

5.4.1 Análises físico-química e textural

Análises mineralógicas e granulométricas podem indicar a hidrodinâmica do sistema e das condições ambientais de sedimentação, além de serem fatores importantes no controle da distribuição natural e antrópica dos elementos químicos presentes no sedimento (CRUZ et al., 2013).

Os grupamentos texturais referem-se à reunião de uma ou mais classes de textura, divididas em textura arenosa, que compreende as classes texturais areia e areia franca; textura média, que compreende o material com menos de 35% de argila e mais de 15% de areia, excluídas as classes texturais areia e areia franca; e textura argilosa - material com teor de argila entre 35% e 60% (EMBRAPA, 2006; BRASIL, 2008). Todas as três classes foram encontradas neste trabalho (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), com predominância da textura arenosa, seguido por textura média e textura argilosa. Os sedimentos de fundo geralmente são caracterizados pela predominância da classe de textura areia, devido à proximidade com as margens.

Neste trabalho, todos os córregos onde foram coletados os sedimentos são muito estreitos, levando as coletas a serem realizadas todas nas margens. Em períodos de grandes volumes de precipitação, as partículas de areia são facilmente transportadas e depositadas no fundo dos corpos hídricos. Com elas são carregadas nutrientes, partículas finas como silte e argila e contaminantes, como elementos traço (LOPES, 2017). O solo ou sedimento arenoso e com características ácidas tem tendência de liberar compostos para a coluna d'água (EMBRAPA, 2006; CRUZ et al., 2013). Já sedimentos com material de granulometria mais fina, de característica argilosa (materiais muito finos, com grandes áreas superficiais e capacidade de troca catiônica entre moderada a alta) e maior teor de matéria orgânica têm mais afinidade e estão mais sujeitos à contaminação por metais pesados (CRUZ et al., 2013).

Em alguns pontos houve diferença na classe de textura entre as repetições dentro da mesma localidade (Tabela 15**Erro! Fonte de referência não encontrada.****Erro! Fonte de referência não encontrada.**). No distrito do Café, houve alteração nos meses de outubro 2016 e agosto 2017. Celina foi a localidade que mais apresentou alteração na classe textural de uma coleta para outra, não se

alterando apenas na coleta do mês de julho/2017. Na localidade de Varjão da Cotia, houve alteração na classe textural nas coletas de outubro/2016, dezembro/2016 e junho/2017. Essa variação na textura em uma pequena área com pontos de coleta próximos entre si pode ser explicada pelos impactos ambientais na área de estudo. Cruz et al. (2013), em estudo de sedimento de lagoas localizadas na região de Feira de Santana, BA, atribuem essa diferença entre os pontos à impactos relacionados com a retirada da vegetação original da área, bem como a remoção de sedimentos para uso em olarias nas construções civis e aterramento das lagoas para construção residencial e industrial.

Tabela 15. Análise textural dos sedimentos coletados nas três localidades

CAFÉ	agosto_2016		outubro_2016		dezembro_2016		junho_2017		Julho_2017		agosto_2017	
	P1	P2										
	Ribeirão Arraial do Café											
Areia (g kg ⁻¹)	250	180	790	840	820	950	640	750	740	728	652	628
Silte (g kg ⁻¹)	320	320	50	60	50	10	120	80	0	0	0	0
Argila (g kg ⁻¹)	430	500	160	100	130	40	240	170	260	272	348	372
Classe de textura	argilosa	argilosa	média	arenosa	arenosa	arenosa	média	média	média	média	média	argilosa

CELINA	agosto_2016		outubro_2016		dezembro_2016		junho_2017		Julho_2017		agosto_2017	
	P3	P4										
	Ribeirão Cachoeira Alegre	Córrego Santo Antônio										
Areia (g kg ⁻¹)	660	920	900	380	910	730	930	790	715	685	715	602
Silte (g kg ⁻¹)	100	30	30	360	40	70	30	60	0	0	0	0
Argila (g kg ⁻¹)	240	50	70	260	50	200	40	150	285	315	285	398
Classe de textura	média	arenosa	arenosa	média	arenosa	média	arenosa	média	média	média	média	argilosa

VARJÃO COTIA	agosto_2016		outubro_2016		dezembro_2016		junho_2017		Julho_2017		agosto_2017	
	P5	P6										
	Córrego Abundância	Córrego do Varjão da Cotia										
Areia (g kg ⁻¹)	850	940	580	920	660	950	660	930	692	680	630	650
Silte (g kg ⁻¹)	40	20	120	30	90	20	90	30	0	0	0	0
Argila (g kg ⁻¹)	110	40	300	50	250	30	250	40	308	320	370	350
Classe de textura	arenosa	arenosa	média	arenosa	média	arenosa	média	arenosa	média	média	argilosa	argilosa

Variáveis químicas medidas para a localidade do Café (Tabela 16 **Erro! Fonte de referência não encontrada. Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

Tabela 16. Análise química do sedimento para a localidade do Café

CAFÉ	agosto_2016		outubro_2016		dezembro_2016		junho_2017		Julho_2017		agosto_2017		Média
	P1	P2											
Matéria Orgânica (g dm ⁻³)	30,0000	30,0000	17,0000	14,0000	17,0000	11,0000	23,0000	15,0000	24,0000	26,0000	24,0000	27,0000	21,5000
pH	6,0000	5,6000	5,3000	5,2000	5,4000	5,0000	6,5000	5,9000	5,2000	6,0000	5,3000	6,1000	5,6250
Fósforo (g kg ⁻¹)	0,0103	0,0055	0,0070	0,0079	0,0080	0,0054	0,0082	0,0074	0,0038	0,0071	0,0061	0,0082	0,0071
Potássio (g kg ⁻¹)	0,0630	0,0330	0,0280	0,0330	0,0880	0,0230	0,1540	0,0380	0,0650	0,0400	0,0740	0,0430	0,0568
Cálcio (cmol _c kg ⁻¹)	3,9000	3,0000	2,0000	2,0000	2,3000	1,4000	5,5000	3,0000	2,4000	4,4000	2,6000	4,5000	3,0833
magnésio (cmol _c kg ⁻¹)	1,0000	0,6000	0,5000	0,4000	0,5000	0,3000	0,5000	0,6000	0,5000	0,8000	0,5000	0,9000	0,5917
Al (cmol _c kg ⁻¹)	0,0000	0,1400	0,1800	0,2400	0,2000	0,3000	0,0000	0,0000	0,2000	0,0000	0,2000	0,0000	0,1217
H + Al (cmol _c kg ⁻¹)	3,3000	5,3000	5,1000	4,5000	4,5000	4,9000	1,5000	2,6000	5,8000	3,0000	5,6000	2,6000	4,0583
S.B (cmol _c kg ⁻¹)	5,0600	3,6800	2,5700	2,4800	3,0300	1,7600	6,3900	3,7000	3,0700	5,3000	3,2900	5,5100	3,8200
C.T.C (cmol _c kg ⁻¹)	8,3600	8,9800	7,6700	6,9800	7,5300	6,6600	7,8900	6,3000	8,8700	8,3000	8,8900	8,1100	7,8783
V% (%)	60,0000	41,0000	34,0000	36,0000	40,0000	26,0000	81,0000	59,0000	35,0000	64,0000	37,0000	68,0000	48,4167
S (g kg ⁻¹)	0,0310	0,0380	0,0150	0,0110	0,0130	0,0070	0,0240	0,0180	ns	ns	ns	ns	0,0196
B (g kg ⁻¹)	0,0028	0,0025	0,0131	0,0008	0,0007	0,0003	0,0006	0,0007	ns	ns	ns	ns	0,0027
Zn (g kg ⁻¹)	0,0052	0,0049	0,0022	0,0017	0,0033	0,0090	0,0029	0,0003	ns	ns	ns	ns	0,0037
Mn (g kg ⁻¹)	0,1581	0,1366	0,1477	0,1407	0,1258	0,0513	0,0804	0,0147	ns	ns	ns	ns	0,1069
Cu (g kg ⁻¹)	0,0035	0,0030	0,0019	0,0020	0,0024	0,0013	0,0031	0,0034	ns	ns	ns	ns	0,0026
Fe (g kg ⁻¹)	0,3300	0,3840	0,3910	0,3980	0,3060	0,2400	0,2430	0,3540	ns	ns	ns	ns	0,3308

ns: não solicitado.

Variáveis químicas medidas para a localidade de Celina (Tabela 17 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

Tabela 17. Análise química do sedimento para a localidade de Celina

CELINA	agosto_2016		outubro_2016		dezembro_2016		junho_2017		Julho_2017		agosto_2017		Média
	P3	P4	P3	P4	P3	P4	P3	P4	P3	P4	P3	P4	
Matéria Orgânica (g dm ⁻³)	29,0000	23,0000	19,0000	37,0000	15,0000	15,0000	18,0000	16,0000	24,0000	20,0000	42,0000	26,0000	23,6667
pH	5,3000	5,2000	5,0000	5,4000	5,0000	5,1000	5,0000	5,2000	4,9000	5,0000	5,3000	5,0000	5,1167
Fósforo (g kg ⁻¹)	0,0063	0,0084	0,0077	0,0048	0,0074	0,0034	0,0099	0,0049	0,0066	0,0026	0,0076	0,0026	0,0060
Potássio (g kg⁻¹)	0,0270	0,0330	0,0350	0,0220	0,0210	0,0280	0,0230	0,0200	0,0180	0,0200	0,0360	0,0280	0,0259
Cálcio (cmol _c kg ⁻¹)	2,1000	1,7000	1,2000	3,4000	1,1000	1,3000	1,1000	1,7000	1,2000	1,8000	3,4000	2,1000	1,8417
magnésio (cmol_c kg⁻¹)	0,5000	0,5000	0,4000	0,9000	0,2000	0,3000	0,3000	0,5000	0,3000	0,5000	0,8000	0,7000	0,4917
Al (cmol _c kg ⁻¹)	0,1800	0,2300	0,3400	0,1000	0,3000	0,3400	0,3400	0,2500	0,4000	0,3000	0,2000	0,3000	0,2733
H + Al (cmol_c kg⁻¹)	6,1000	5,6000	6,1000	6,3000	5,4000	5,1000	5,6000	4,8000	6,6000	5,6000	6,1000	5,9000	5,7667
S.B (cmol _c kg ⁻¹)	2,6700	2,2800	1,6900	4,3600	1,3500	1,6700	1,4600	2,2500	1,5500	2,3500	4,2900	2,8700	2,3992
C.T.C (cmol_c kg⁻¹)	8,7700	7,8800	7,7900	10,6600	6,7500	6,7700	7,0600	7,0500	8,1500	7,9500	10,3900	8,7700	8,1658
V% (%)	30,0000	29,0000	22,0000	41,0000	20,0000	25,0000	21,0000	32,0000	19,0000	30,0000	41,0000	33,0000	28,5833
S (g kg ⁻¹)	0,0200	0,0140	0,0100	0,0370	0,0110	0,0170	0,0090	0,0340	ns	ns	ns	ns	0,0190
B (g kg⁻¹)	0,0028	0,0009	0,0008	0,0027	0,0006	0,0008	0,0005	0,0008	ns	ns	ns	ns	0,0012
Zn (g kg ⁻¹)	0,0005	0,0028	0,0024	0,0038	0,0024	0,0023	0,0018	0,0019	ns	ns	ns	ns	0,0022
Mn (g kg⁻¹)	0,1608	0,1181	0,0706	0,1364	0,0998	0,1391	0,0067	0,0733	ns	ns	ns	ns	0,1006
Cu (g kg ⁻¹)	0,0025	0,0013	0,0014	0,0021	0,0012	0,0015	0,0004	0,0012	ns	ns	ns	ns	0,0015
Fe (g kg⁻¹)	0,4040	0,3460	0,3510	0,3690	0,3980	0,3080	0,3380	0,3400	ns	ns	ns	ns	0,3568

ns: não solicitado.

Variáveis químicas medidas para a localidade de Varjão da Cotia (Tabela 18 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

Tabela 18. Análise química do sedimento para a localidade de Varjão da Cotia

VARJÃO COTIA	agosto_2016		outubro_2016		dezembro_2016		junho_2017		Julho_2017		agosto_2017		Média
	P5	P6											
Matéria Orgânica (g dm ⁻³)	14,0000	19,0000	18,0000	20,0000	23,0000	10,0000	32,0000	11,0000	17,0000	16,0000	19,0000	16,0000	17,9167
pH	5,0000	5,1000	5,3000	5,0000	5,3000	5,0000	5,0000	5,2000	4,8000	4,7000	4,8000	4,7000	4,9917
Fósforo (g kg ⁻¹)	0,0094	0,0137	0,0067	0,0112	0,0128	0,0080	0,0201	0,0120	0,0068	0,0074	0,0112	0,0126	0,0110
Potássio (g kg⁻¹)	0,0280	0,0520	0,0760	0,0420	0,0450	0,0240	0,0440	0,0280	0,0340	0,0110	0,0430	0,0360	0,0386
Cálcio (cmol _c kg ⁻¹)	1,0000	1,9000	1,9000	1,1000	2,3000	1,1000	1,8000	1,1000	1,1000	1,1000	1,1000	1,1000	1,3833
magnésio (cmol_c kg⁻¹)	0,4000	0,5000	0,5000	0,3000	0,5000	0,4000	0,7000	0,3000	0,4000	0,4000	0,4000	0,4000	0,4333
Al (cmol _c kg ⁻¹)	0,3400	0,2800	0,2000	0,3700	0,1500	0,3700	0,3500	0,3600	0,4000	0,4000	0,4000	0,4000	0,3350
H + Al (cmol_c kg⁻¹)	5,3000	5,3000	4,9000	6,3000	5,6000	5,1000	6,6000	5,1000	6,3000	6,4000	6,3000	6,1000	5,7750
S.B (cmol _c kg ⁻¹)	1,4700	2,5300	2,5900	1,5100	2,9200	1,5600	2,6100	1,4700	1,5900	1,5300	1,6100	1,5900	1,9150
C.T.C (cmol_c kg⁻¹)	6,7700	7,8300	7,4900	7,8100	8,5200	6,6600	9,2100	6,5700	7,8900	7,9300	7,9100	7,6900	7,6900
V% (%)	22,0000	32,0000	35,0000	19,0000	34,0000	23,0000	28,0000	22,0000	20,0000	19,0000	20,0000	21,0000	24,5833
S (g kg ⁻¹)	0,0120	0,0150	0,0150	0,0080	0,0260	0,0090	0,0280	0,0120	ns	ns	ns	ns	0,0156
B (g kg⁻¹)	0,0004	0,0008	0,0011	0,0032	0,0028	0,0002	0,0009	0,0004	ns	ns	ns	ns	0,0012
Zn (g kg ⁻¹)	0,0012	0,0026	0,0027	0,0017	0,0003	0,0009	0,0024	0,0012	ns	ns	ns	ns	0,0016
Mn (g kg⁻¹)	0,0923	0,1084	0,1278	0,1082	0,1185	0,0433	0,0319	0,0536	ns	ns	ns	ns	0,0855
Cu (g kg ⁻¹)	0,0003	0,0015	0,0026	0,0012	0,0022	0,0008	0,0015	0,0009	ns	ns	ns	ns	0,0014
Fe (g kg⁻¹)	0,3210	0,3130	0,3970	0,3410	0,3140	0,2640	0,3230	0,2600	ns	ns	ns	ns	0,3166

ns: não solicitado.

Compostos com caráter hidrofóbico ou pouco solúveis em água têm maior afinidade pela matéria orgânica, e quanto maior seu teor, maior a sorção do agrotóxico ao sedimento (LIMA; SOUZA; FIGUEIREDO, 2007). O maior teor de matéria orgânica no sedimento favorece a adsorção de compostos como agrotóxico e elementos metálicos (tóxicos ou não) nessa matriz (CRUZ et al., 2013).

Pela classificação de Prezotti et al. (2007), o teor de matéria orgânica deste estudo é predominantemente classificado como médio (Tabela 19), ficando entre 15 g dm^{-3} e 30 g dm^{-3} , seguido de baixo teor de matéria orgânica, ou concentração menor que 15 g dm^{-3} . Apenas os pontos (P3: ago_2017 e P4: out_2016) apresentaram teor de matéria orgânica maior que 30 g dm^{-3} . Isso mostra que o sedimento deste estudo tem pouca afinidade pela adsorção de compostos hidrofóbicos na matriz.

Tabela 19. Níveis para interpretação de fertilidade do solo

Características	Baixo	Médio	Alto
Matéria Orgânica (g dm^{-3})	<1,5	1,3-3,0	>3,0
pH	6,0-6,9	5,0-5,9	<5,0
Fósforo ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	<20	20-40	>40
Potássio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	<60	60-150	>150
Cálcio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	<1,5	1,5-4,0	>4,0
Magnésio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	<0,5	0,5-1,0	>1,0
Al ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	<0,3	0,3-1,0	>1,0
H + Al ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	<2,5	2,5-5,0	>5,0
S.B ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	<2,0	2,0-5,0	>5,0
C.T.C ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	<2,5	2,5-6,0	>6,0
V (%)	<50	50-70	>70
m (%)	<20	20-40	>40
Zn (g kg^{-1})	<1,0	1,0-2,2	>2,2
Mn (g kg^{-1})	<5,0	5,0-12,0	>12,0
Cu (g kg^{-1})	<0,8	0,8-1,8	>1,8
Fe (g kg^{-1})	<20	20-45	>45

Fonte: Prezotti et al. (2007).

Segundo as classes de reação dos solos (EMBRAPA, 2006) que se referem às distinções de estado de acidez ou alcalinidade do material dos solos, um solo é considerado extremamente ácido quando o pH é menor que 4,3; fortemente ácido quando pH está entre 4,3 e 5,3; moderadamente ácido quando pH está entre 5,4 e 6,5 e praticamente neutro quando pH está entre 6,6 e 7,3. O sedimento das coletas de agosto/2016 na localidade de Café, outubro/2016 na localidade de Celina/P3, junho/2017 na localidade de Café, julho/2017 na localidade de Café/P2 e agosto/2017 na localidade de Café/P2 se enquadram na classe de moderadamente ácido; e na classe fortemente ácido as demais coletas e localidades. A sorção de compostos com características hidrofóbicas, como os agrotóxicos, tem seu potencial de adsorção diminuído com a elevação do pH (ROCHA et al., 2002; LIMA; SOUZA; FIGUEIREDO, 2007).

5.4.2 Análise cromatográfica

Das amostras de sedimento coletadas e analisadas neste estudo, não se verificou a presença de resíduos do agrotóxico flutriafol em nenhuma delas. Conforme a bula do produto comercial Impact, referente à marca mais vendida de flutriafol, fungicida utilizado para combater a ferrugem do cafeeiro, é rotineiramente aplicado na lavoura nos meses de outubro a dezembro e nos meses de fevereiro a março, datas coincidentes com as coletas realizadas nessa dissertação ou imediatamente após este período. Mesmo com o provável uso no entorno dos pontos de coleta e tempo de meia vida no solo DT_{50} longa (1358 dias), bem como sua estabilidade no sedimento e na água, esse composto pode ter se degradado no ambiente antes de ser carregado para o corpo d'água e se fixar no sedimento. Embora o volume de chuvas possa ter favorecido o escoamento superficial, o composto pode ter se volatilizado, não sendo detectado. O valor da pressão de vapor para o flutriafol é de $4,0 \times 10^{-4}$ mPa, o que favorece a volatilização se aplicado em dia de temperatura ambiente mais alta.

Dos sedimentos coletados, a maioria apresentou teor médio de matéria orgânica entre 1,5% e 3%. Somente em dois pontos (P3-ago/2017- e P4-out/2016), o teor de matéria orgânica foi maior que 3%, associado à textura média (35% argila + 15% areia). Nos pontos em que o teor de matéria orgânica foi menor que 1,5%, o sedimento foi classificado como de textura arenosa, que também não favorece a

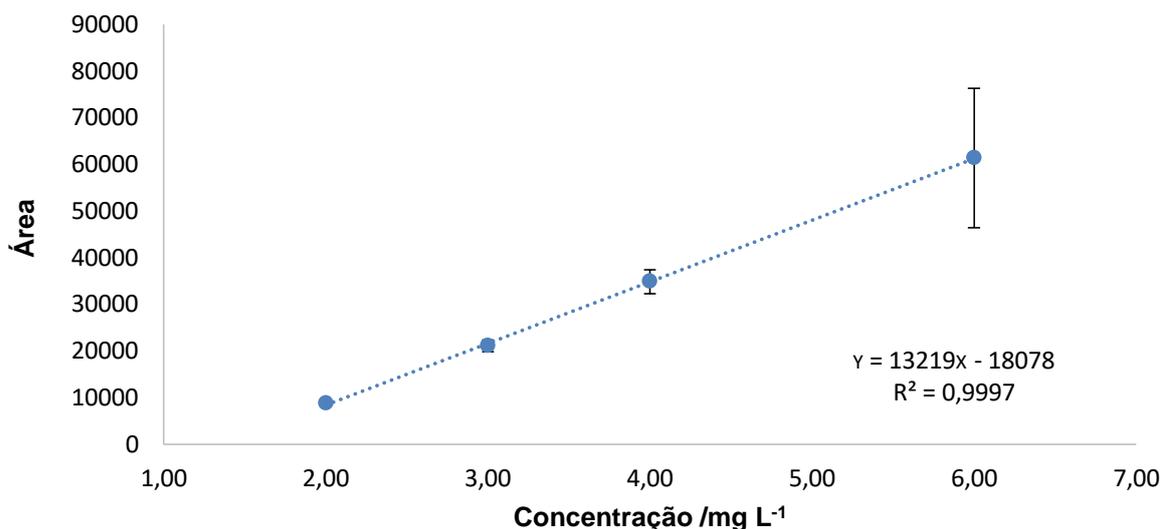
fixação do contaminante ao sedimento. O fato de não ter sido detectado agrotóxico nas amostras também pode ser justificado pelo baixo teor de matéria orgânica encontrado nas amostras de sedimento, pois o teor de matéria orgânica juntamente com a hidrofobicidade do composto favorece sua fixação no sedimento (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009).

5.4.3 Validação do método cromatográfico

A linearidade do equipamento foi avaliada por meio da construção de curva analítica com padrão de flutriafol. A curva de calibração foi construída com quatro pontos, medidos em triplicata, nas concentrações de 2,0 mg L⁻¹, 3,0 mg L⁻¹, 4,0 mg L⁻¹ e 6,0 mg L⁻¹. O tempo de extração foi de 9,375 minutos. A Figura 33 apresenta a curva analítica obtida ($y = 13219x - 18078$) e o coeficiente de correlação R^2 , que foi de 0,9997. Mesmo com coeficiente de correlação favorável, esta faixa de trabalho apresenta a limitação de ter concentrações relativamente altas para análise de agrotóxicos em matrizes ambientais, visto que geralmente em sedimento essas são da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (CASARA, 2011; RIBEIRO, 2011). Em investigação de amostras ambientais de água e de sedimento provenientes da nascente do rio São Lourenço, localizada em Campo Verde/MT, município fortemente explorado pela agricultura em larga escala, Ribeiro (2011) encontrou o agrotóxico flutriafol nas concentrações de 50,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 76,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostras de sedimento carregado, mas não detectou em amostras de sedimento de fundo. Como a autora também trabalhou com outras matrizes ambientais, ela encontrou maior incidência de agrotóxicos em amostras de água de escoamento superficial e água da chuva.

Portanto, a faixa de trabalho se constituiu em uma grande limitação deste estudo, visto não ser possível se afirmar a ausência de contaminação nas amostras em concentrações abaixo de 2 mg L⁻¹.

Figura 33. Curva de calibração do flutriafol



Fonte: Elaborado pela autora.

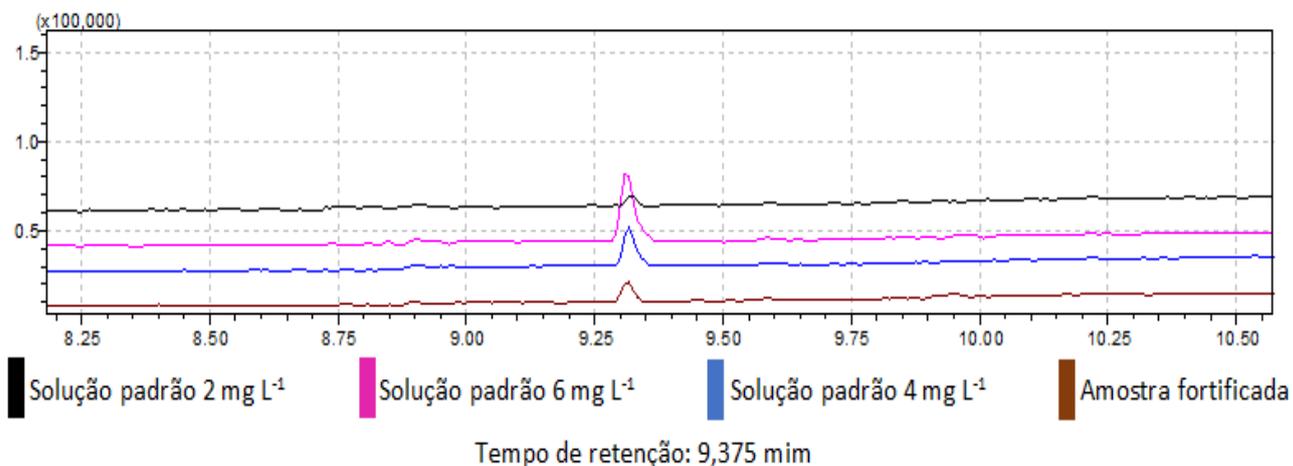
A porcentagem de recuperação do flutriafol foi de 78%, considerado satisfatório. Os valores de recuperação obtidos no intervalo entre 70 e 120% são considerados satisfatórios para avaliação de exatidão e precisão do método (PARKER, 1991). No entanto, em situações em que o ensaio de recuperação apresenta valores fora dessa faixa, sendo sub ou superestimados, o fato pode estar relacionado ao padrão utilizado no ensaio de extração ou a efeitos de matriz. No último caso, diferenças entre a amostra e o procedimento de recuperação, pode levar a uma detecção superestimada, pois o padrão possivelmente está em uma configuração facilmente detectável, levando a recuperações excessivamente otimistas (RIBANI et al., 2004).

A precisão, dada pelo desvio-padrão relativo (DPR), concebe a dispersão de resultados entre os ensaios realizados de forma independente e repetidos de uma mesma amostra. Neste trabalho, ela foi avaliada por meio de teste de repetibilidade, que representa a concordância entre medidas sucessivas de um mesmo método, realizada sob as mesmas condições com várias medições da mesma amostra obtidas em um mesmo dia (precisão intra-ensaio), ou obtidas em dias diferentes (precisão inter-ensaio). Para análise da precisão intra e inter-ensaio, foram analisadas 10 replicatas da solução de flutriafol na concentração de 4,0 mg L⁻¹. O DPR intra ensaio foi de 5,67%, enquanto que para o inter-ensaio foi de 4,77%. O

valor máximo aceitável de precisão deve ser definido de acordo com a concentração do analito na amostra, o tipo de matriz e a metodologia empregada. São considerados valores aceitáveis os inferiores a 5%. Contudo, em matrizes complexas são aceitos valores $\leq 20\%$ (RIBANI et al., 2004; INMETRO, 2007; BRASIL, 2017).

O cromatograma apresentado na Figura 34 mostra a comparação entre pontos de concentração da solução padrão (2 mg L^{-1} , 4 mg L^{-1} e 6 mg L^{-1}) e uma amostra de sedimento fortificada na concentração de 4 mg L^{-1} com o agrotóxico estudado flutriafol.

Figura 34. Cromatograma comparando solução padrão e amostra fortificada



Fonte: Elaborado pela autora.

6. CONCLUSÕES

As águas foram classificadas como de classe 2 segundo a Resolução 357/2005 do CONAMA, podendo ser utilizadas para consumo humano após tratamento convencional.

A análise estatística indicou que houve diferenças apenas pontuais para um ponto no distrito de Café e outro em Varjão da Cotia quanto ao regime pluviométrico. Quanto à diferença entre os pontos situados em uma mesma localidade, eles não diferiram estatisticamente entre si no período chuvoso e no período seco houve diferença estatística somente entre os pontos da localidade do Café em relação à variável oxigênio dissolvido.

Dentro de um mesmo regime pluviométrico, verificou-se que no período seco não houve diferença estatística entre os seis pontos de coleta, enquanto que no período chuvoso as variáveis condutividade, nitrato, sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis apresentaram diferença.

A Análise de Agrupamento, tanto para o período chuvoso quanto para o período seco, agrupou os pontos em quatro grupos de acordo com o uso do solo.

Pela Análise de Componentes Principais, as variáveis sólidos totais, sólidos fixos, condutividade, alcalinidade, pH e OD justificaram 75,1% das variações percebidas na qualidade de água no período chuvoso, enquanto que as variáveis sólidos totais, sólidos fixos, condutividade e ortofosfato foram as responsáveis por explicar 73,6% dos dados analisados no período seco.

Com os resultados de IQA encontrados neste estudo, verifica-se que as águas estão sob influência das atividades agropecuárias desenvolvidas na região. Nos locais associados à pastagem e à lavoura nas margens dos rios, o índice tendeu a cair. Nas áreas com maior percentual de vegetação arbórea e mata, o índice tendeu a aumentar.

Não foi detectada a presença no sedimento do agrotóxico flutriafol. O método empregado para a sua determinação apresentou eficiência com níveis de recuperação acima de 78% para as amostras fortificadas.

A realização deste estudo representou um marco importante na avaliação ambiental da área da SBHRA, dado seu pioneirismo na determinação de agrotóxico em amostras de sedimentos de fundo de rio.

7. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PATOLOGISTAS DE ORGANISMOS AQUÁTICOS. ABRAPOA. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Proteção Ambiental. Instituto Biológico. **Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático**. Disponível em: <<http://www.abrapoa.org.br/boletimeletronico/n23/index.html#2>>. Acesso em 06 jun 2016.

ALMEIDA, B. G.; DONAGEMMA, G. K.; RUIZ, H. A.; BRAIDA, J. A.; VIANAJ. H. M.; REICHERT, J. M. M.; OLIVEIRA, L. B.; CEDDIA, M. B.; WADT, P. S.; FERNANDES, R. B. A.; PASSOS, R. R.; DECHEN, S. C. F.; KLEIN, V. A.; TEIXEIRA, W. G. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Comunicado técnico 66. **Padronização de Métodos para Análise Granulométrica no Brasil**. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: EMBRAPA; 2012. 11 p.

ALVAREZ, J. W. R.; PELLEGRINI, A.; KOCHER, M. L.; SCHAEFER, G. L.; CAPOANE, V.; TIECHER, T.; FORNARI, M. R.; SANTOS, D. R. Erosão hídrica e perda de sedimento, água e nutrientes durante eventos pluviais em duas bacias hidrográficas rurais. **Investigación Agraria**, v, 16, n. 2, p. 113-123, 2014.

ALVES, R. D.; **Desenvolvimento de métodos baseados na microextração líquido-líquido dispersiva e partição em baixa temperatura para determinação multirresíduo de agrotóxicos em água e solo por cromatografia gasosa**. 2014. 136p. Tese (Doutorado em Agroquímica). Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2014.

AGÊNCIA ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. AGERH. Comitês de Bacias Hidrográficas. CBH Itapemirim. **Mapas das bacias hidrográficas capixabas**. Disponível em: <<https://agerh.es.gov.br/mapas-2>>. Acesso em 06 jan 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. ANA. Portal da Qualidade das Águas. PNQA. **Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil: 2012**. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/PanoramaAguasSuperficiaisPortugues.pdf>> Acesso em 20 dez 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. ANVISA. **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação**. ANVISA. 2012. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/sala+de+imprensa/assunto+de+interesse/noticias/seminario+volta+a+discutir+mercado+de+agrototoxicos+em+2012>> Acesso em: 01 jul 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. ANVISA. **Glifosato prossegue sob análise na Anvisa**. ANVISA. 2017. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/agrotoxicos/noticias>> Acesso em: 22 mar 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. ANVISA. Regularização de Produtos. Agrotóxicos. **Monografias Autorizadas**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>> Acesso em: 23 abr 2018.

ANDRADE, E. M.; ARAÚJO, L. F. P.; ROSA, M. F.; DISNEY, W.; ALVES, A. B. Seleção dos indicadores da qualidade das águas superficiais pelo emprego da análise multivariada. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 3, p. 683-690, 2007.

ANDRADE, E. M.; PALÁCIO, H. A. Q.; SOUZA, I. H.; LEÃO, R. A. O.; GUERREIRO, M. J. Land use effects in groundwater composition of an alluvial aquifer (Trussu River, Brazil) by multivariate techniques. **Environmental Research**, v. 106, n. 2, p. 170-177, 2008.

ASSIS, E.C., SILVA, A.A., BARBOSA, L.C., QUEIROZ, M.E.L.R., D'ANTONINO, L., GONÇALVES, V.A. Optimization and validation of the solid-liquid extraction technique for determination of picloram in soils by high performance liquid chromatography. **Planta Daninha**, v. 29, n. 3, p. 683-696, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5762**: Determinação de alcalinidade em água – Método por titulação direta. Rio de Janeiro. 1977.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5761**: Determinação de dureza em água – Método complexométrico. Rio de Janeiro. 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro. 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12772**: água – determinação de fósforo. Rio de Janeiro. 1992.

AZEVEDO, J. C. R., MOURA, E. R. M., SANTOS, M. M. Determinação de pesticidas na água e sedimento do rio Piquiri. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**. v. 9, n. 3, 2016.

BARTLETT, M. S. Properties of sufficiency and statistical tests. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 160, p. 268-282, 1937.

BERNARDI, J.V.E.; LACERDA, L.D.; DÓREA, J.G.; LANDIM, P.M.B.; GOMES, J.P.O.; ALMEIDA, R.; MANZATTO, A.G.; BASTOS, W.R. Aplicação da análise das componentes principais na ordenação dos parâmetros físico-químicos no Alto Rio Madeira e afluentes, Amazônia Ocidental. **Geochimica Brasiliensis**, v. 23, n. 1, p. 79-90, 2009.

BERTOSSI, A. P. A., MENEZES, J. P. C., FIRMINO, E. F. A., NEVES, M. A.; GARCIA, G. O., CECÍLIO, R. A. Influence of land use in the quality of groundwater in watersheds in the southern part of Espírito Santo, Brazil. In: Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2., 2011. São Paulo. **SUPLEMENTO – II Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo**, 2011.

BERTOSSI, A. P. A.; CECÍLIO, R. A.; NEVES, M. A.; GARCIA, G. O. Qualidade da água em microbacias hidrográficas com diferentes coberturas do solo no sul do Espírito Santo. **Revista Árvore**, v. 37, n. 1, p. 107-117, 2013.

BERTOSSI, A. P. Cobertura do solo e qualidade de águas para fins de irrigação. *Comunicata Scientiae*, v. 5, n. 2, p. 178-186, 2014.

BOWMAN, B. T.; WALL, G. J.; KING, D. J. Transport of herbicides and nutrients in surface runoff from corn cropland in Southern Ontario. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 74, n. 1, p. 59-66, 1994.

BOYACIOGLU, H; GÜNDOĞDU, V.; BOYACIOGLU, H. Investigation of priorities in water quality management based on correlations and variations. **Marine Pollution Bulletin**, v. 69, n. 1-2, p. 48-54, 2013.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **D.O.U. Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, Brasília, 11 jul 1989.

BRASIL. Instrução Normativa - IN nº 62, de 26 de agosto de 2003. Oficializa os Métodos Analíticos Oficiais para Análises Microbiológicas para Controle de Produtos de Origem Animal e Água. **D.O.U. Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, Brasília, 18 set 2003.

BRASIL. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **D.O.U. Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, Brasília, 26 mar 2004.

BRASIL. Instrução Normativa nº 2, de 9 de outubro de 2008. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **D.O.U. Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 10 out 2008.

BRASIL. Portaria nº 2.914, 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. **D.O.U. Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, Brasília, 14 dez 2011.

BRASIL. RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **D.O.U. Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, Brasília, 25 jul 2017.

BRUZZONITI, M. C.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Preconcentration of contaminants in water analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 902, n. 1, p. 289-309, 2000.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambiente & Água**. v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013.

CASARA, K. P. **Dinâmica ambiental de pesticidas em área de nascente degradada do rio São Lourenço, Mato Grosso**. 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos. Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

CASSAL, V. B.; AZEVEDO, L. F.; FERREIRA, R. P.; SILVA, D. G.; SIMÃO, R. S. Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.18, n.1, p. 437-445, 2014.

CASSARO, L.; CARREIRA, M. F. **Fatores da degradação ambiental da bacia de captação de água para a cidade de Maringá – rio Pirapó**. Disponível em < <http://sanepar.com.br/sanepar/sanare/v16/FATORES.htm>>. Acesso em 08 jan 2016.

CHALFOUN; S. M.; CARVALHO, V. L. Controle químico da ferrugem (*Hemileia vastatrix* Berk & BR) do cafeeiro através de diferentes esquemas de aplicação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n. 3, p. 363-367, 1999.

CHIARELLO, M., GRAEFF, R. N., MINETTO, L., CEMIN G., SCHNEIDER, V. E., MOURA S. Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e ocupação do solo. **Química Nova**, v.40, n.2, p. 158-165, 2017.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. 4ª ed. Campinas: Unicamp, 2006. 453 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. CETESB. Publicações e Relatórios. Apêndices. **Apêndice C: Índices de Qualidade das Águas**. Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/Ap%C3%AAndice-C-%C3%8Dndices-de-Qualidade-das-%C3%81guas-2.pdf>>. Acesso em: 08 abr 2017.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira. Safra 2018 Primeiro Levantamento. **Café**. Disponível em: < http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/18_01_24_17_34_27_cafe_janeiro2018.pdf >. Acesso em 04 mar 2018.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. CONAMA. 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. **D.O.U. -Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, Brasília, 18 mar 2005.

COSTA, A. F., PIMENTEL, P. M., MELO, D. M. A., CÂMARA, M. S. C., CHANTELE, L., MELO, M. A. F., MEDEIROS, R. L. B. A. Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos. **Cerâmica**, v. 62, n. 362, p. 179-185, 2016.

CRUZ, M. A. S.; SANTOS, L. T. S. O.; LIMA, L. G. L. M.; JESUS, T. B. Caracterização granulométrica e mineralógica dos sedimentos como suporte para análise de contaminação ambiental em nascentes do rio Subaé, Feira de Santana (BA). **Geochimica Brasiliensis**. v. 27, n. 1, p. 49-62, 2013.

D'AGOSTINHO, A. *Estudo preliminar do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) em solo por isotermas de sorção*. 2004. 119 f. Dissertação de mestrado em Ciências, área de Tecnologia Nuclear-Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2004.

DELLAGIUSTÍNA, A. *Determinação das concentrações de nitrogênio e fósforo dissolvidos em diferentes locais do rio Itajaí-Açu*. 2000. 79 f. Dissertação de mestrado em Química Analítica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2000.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

DÓREA, H. S.; LOPES, W. G. Aplicação da técnica de dispersão da matriz em fase sólida (DMFS) na análise de pesticidas em quiabo por CG-EM. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 892-896, 2004.

EATON, A. D.; FRANSON, M. A. H. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21 ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 2005. 1569 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. Embrapa Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília, DF: EMBRAPA; 2006. 306 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. Embrapa Solos. Embrapa Informática Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, DF: EMBRAPA; 2009. 627 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. Embrapa Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: EMBRAPA; 2011. 230 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Agricultura e Meio Ambiente. **Agrotóxicos no Brasil**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_40_210200792814.html>. Acesso em 12 jun 2016.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

EUGENIO, F. C.; SANTOS, A. R.; FERRARI, J. L.; SANTOS, E. M.; BEZERRA, C. G., Desflorestamento na bacia hidrográfica do rio Alegre, Alegre, Espírito Santo, 1987–2007. **Engenharia Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 30–38, 2012.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. FDA. **Pesticide analytical manual: multiresidue methods**. 3ª ed. Washington: FDA, 1994. p. 302.

FERNANDES, M. M.; CEDDIA, M. B.; RAMOS, G. M.; GASPAR, A.; MOURA, M. R. Influência do uso do solo na qualidade de água da microbacia Glória, Macaé – RJ. **Engenharia Ambiental**, v. 8, n. 2, p. 105-116, 2011.

FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C.N.; GOMES, M. A. F. Amostragem de sedimento para análise de agrotóxicos. In: FILIZOLA, H.F. (org), GOMES, M.A.F., SOUZA, M.

D. Manual de Procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos. Jaguariúna: **Embrapa Meio Ambiente**, 2006. p. 127-135.

FERREIRA, K. C. D.; LOPES, F. B.; ANDRADE, E. M.; MEIRELES, A. C. M.; SILVA, G. S. Adaptação do índice de qualidade de água da National Sanitation Foundation ao semiárido brasileiro. **Ciência Agrônômica**, v. 46, n. 2, p. 277-286, 2015.

FONTES, L. F. P.; ZAMBOLIM, L.; SOUZA, A. F.; TEREZA, J. S. Efeito de diferentes fungicidas no controle da mancha de olho pardo em cafeeiros na face poente, 5., 2007. Águas de Lindóia. RESUMOS EXPANDIDOS – **Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**, 2007.

FRASCARELI, D.; BEGHELLI, F. G. S.; SILVA, S. C.; CARLOS, V. M. Heterogeneidade espacial e temporal de variáveis limnológicas no reservatório de Itupararanga associadas com o uso do solo na Bacia do Alto Sorocaba-SP. **Ambiente & Água**. v. 10, n. 4, p. 770-781, 2015.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. FUNASA. **Manual prático de análise de água**. 4ª ed. Brasília: Funasa, 2013. 150 p.

GOTELLI, N.J.; ELLISON, A. M. **Princípios de estatística em ecologia**. 1ª Ed. Porto Alegre: Artmed. 2011. 528 p.

GOULART, A. C. *Otimização e aplicação da extração sólido líquido com partição a baixa temperatura para determinação de carbofurano em solo*. 2017. 99 f. Dissertação de mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

GUEDES, H. A. S., SILVA, D. D., ELESBON, A. A. A., RIBEIRO, C. B. M., MATOS, A. T., SOARES, J. H. P. Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba, MG. **Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.5, p.558-563, 2012.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HAIR Jr, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. **Análise Multivariada de Dados**. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman. 2005. 593 p.

HANRAHANA, G., GLEDHILLA, M., HOUSEB, W. A., WORSFOLDA, P. J. Evaluation of phosphorus concentrations in relation to annual and seasonal physico-chemical water quality parameters in a UK chalk stream. **Water Research**. v. 37, n. 15, p. 3579–3589, 2003.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC. 2008. 868 p.

INFOESCOLA. Química. Espectrofotometria. **Espectrofotometria de absorção no UV-Visível.** Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/espectrofotometria>>. Acesso em 02 jun 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE. Biblioteca. Catálogo. Alegre (ES) Brasil Espírito Santo (Estado), 2010. **Mapa Municipal Estatístico.** Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?id=610440&view=detalhes>>. Acesso em 14 mar 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE. Cidades. Brasil. Pesquisas. **Pecuária.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/es/pesquisa/18/16459?localidade1=0&localidade2=320020>>. Acesso em 04 mar 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE. Cidades. Brasil. Pesquisas. **Produção agrícola-Lavoura permanente.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/es/pesquisa/15/11863?tipo=ranking&indicador=11904&localidade1=0&localidade2=320020>>. Acesso em 04 mar 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE. Estatísticas. Multidomínio. Meio ambiente. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico - PNSB.** Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/multidominio/meio-ambiente/9073-pesquisa-nacional-de-saneamento-basico.html?&t=o-que-e>>. Acesso em 03 mar 2018.

INSTITUTO JONES DOS SANTOS NEVES. IJSN Mapas. Por microrregião. Caparaó. **Uso e cobertura da terra.** Disponível em: <<http://www.ijsn.es.gov.br/mapas/>>. Acesso em 06 jan 2018.

INSTITUTO CAPIXABA DE PESQUISA, ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL. INCAPER. **Boletim Climatológico Trimestral do Espírito Santo.** Out-Dez 2016. Disponível em: <[file:///C:/Users/Computador/Downloads/boletim-climatologico-trimestral-out-dez-2016%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Computador/Downloads/boletim-climatologico-trimestral-out-dez-2016%20(1).pdf)>. Acesso em 09 mar 2018.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. INMET. Estações Automáticas. **Estação Meteorológica de Observação de Superfície Automática.** Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>>. Acesso em 27 ago 2017

JANKOWSKA, J.; RADZKA, E.; RYMUZA, K. Principal component analysis and cluster analysis in multivariate assessment of water quality. **Journal of Ecological Engineering.** v. 18, n. 2, p. 92-96, 2017.

JOLLIFFE, I. T. **Principal component analysis.** 2ª Ed. Nova York: Springer. 2002. 487 p.

JOLLIFFE, I. T. Discarding Variáveis in a Principal Component Analysis. I: Artificial Data. **Journal of the Royal Statistical Society.** Series C (Applied Statistics). v. 21, n. 2, p. 160-173, 1972.

KARICKHOFF, S. W. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. **Chemosphere.** v. 10, n. 8, p. 833-846, 1981.

KOKLU, R.; SENGORUR, B.; TOPAL, B. Water Quality Assessment Using Multivariate Statistical Methods - A Case Study: Melen River System (Turkey). **Water Resource Manage**, v. 24, n. 5, p. 959–978, 2010.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. Das geographische System der Klimate. In: KÖPPEN, W.; GEIGER, R. (ed.). **Handbuch der Klimatologie**. Schweizerbart and Borntraeger science publishers, 1936. Parte C. v. 1. p. 1-44.

LIMA, L. M.; SOUZA, E. L.; FIGUEIREDO, R. O. Retenção do dimetoato e sua relação com pH e teores de argila e matéria orgânica nos sedimentos da zona não saturada de uma microbacia no nordeste paraense. **Acta Amazonica**, v. 37, n. 2, p. 187-194.2007.

LIMA, J. S. S.; SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. B.; CECÍLIO, R. A.; XAVIER, A. C. Variabilidade temporal da precipitação mensal em Alegre/ES. **Ciência Agrônômica**, v. 39, n. 02, p. 327-332, 2008.

LINDEN, R. Técnicas de agrupamento. **Sistemas de Informação da FSMA**, n. 4, p. 18-36, 2009.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação de defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa. 2011. 190p.

LOPES, N. P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; ZAMBOLIM, L. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 544-547, 2002.

LOPES, F. B.; ANDRADE, E. M.; MEIRELES, A. C. M.; BECKER, H.; BATISTA, A. A. Assessment of the water quality in a large reservoir in semiarid region of Brazil. **Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 4, p. 437-445, 2014.

LOPES, H. S. S. *Avaliação de atributos químicos e de bioindicadores da qualidade da água sob diferentes ações antrópicas na bacia do rio Canoas no Estado de Santa Catarina*. 2017. 128 f. Tese de doutorado em Ciência do Solo. Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages. 2017.

LOURENÇATO, L. F.; FAVARETTO, N.; HANSEL, F. A.; SCHEER, A. P.; LUZ JUNIOR, L. F. L.; SOUZA, L. C. P.; DIECKOW, J.; BUCH, A. C. Effects on water quality of pesticide use in farmland under intensive soil management in southern Brazil. **International Journal of Plant & Soil Science**, v. 5, n. 3, p. 155-166, 2015.

MACHADO, A. R. T., SILVA, A. C. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia no UV/Vis para quantificação de corantes: agilidade e eficiência para estações de tratamentos de efluentes têxteis. **Produção & Engenharia**, v. 4, n. 2, p. 427-432, 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. MAPA. Secretaria de Política Agrícola. Departamento de Crédito e Estudos Econômicos. **Estatísticas e Dados Básicos de Economia Agrícola**. Setembro/2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/agroestatisticas/estatisticas-e-dados-basicos-de>

economia-agricola/estatisticas-e-dados-basicos-de-economia-agricola-setembro-2016-1.pdf/view> Acesso em 28 ago 2017.

MARANGONI, C.; de MOURA, N. F.; GARCIA, F. R. M. Utilização de óleos essenciais e extratos de plantas no controle de insetos. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 6, n. 2, p. 92-112, 2013.

MARTINI, L. F. D.; CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; BUNDT, A. C.; PRIMEL, E. G.; AVILA, L. A. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, v. 42, n. 10, p. 1715-1721, 2012.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.

MATOS, A. T. **Qualidade do meio físico ambiental: práticas de laboratório**. Sériedidática. Viçosa: UFV, 2012.

MELNIKOV, N. N., **Chemistry of Pesticides**. NY: Springer-Verlag, 1971, 480p.

MERTEN, G. H, MINELLA, J.P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MIRANDA, K.; CUNHA, M. L. F.; DORES, E. F. G. C.; CALHEIROS, D. F. Pesticide residues in river sediments from the Pantanal Wetland, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 43, n. 8, p. 717-722, 2008.

MIRANDA, M. J. R.; ZANETE, H. R.; ALVES, E. F.; SILVA NETO, A. P.; FARIAS, W. M.; GONÇALVES JUNIOR, L. P.; AMARAL, A. A. Parâmetros físico-químicos da água em diferentes trechos do Córrego do Capim, afluente do rio Norte, município de Alegre, ES. In: Congresso de Ecologia do Brasil, 10., 2011. São Lourenço. **ANAIS – X Congresso de Ecologia do Brasil**, 2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. MMA. Segurança Química. **Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em 21 ago 2017.

MORAIS, E. H. C.; RODRIGUES, A. A. Z.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; MORAIS, P. H. D. Determination of thiamethoxam, triadimenol and deltamethrin in pineapple using SLE-LTP extraction and gas chromatography. **Food Control**. v. 42, p. 9-17, 2014.

NASCIMENTO, M. C.; SOARES, V. P.; RIBEIRO, C. A. A. S.; SILVA, E. Uso do geoprocessamento na identificação de conflito de uso da terra em áreas de preservação permanente na bacia hidrográfica do rio Alegre, Espírito Santo. **Ciência Florestal**, v. 15, n. 2, p. 207-220, 2005.

NAVARRO, S.; FENOLL, J.; VELA, N.; RUIZ, E.; NAVARRO, G. Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, n. 167, p. 42-49, 2011.

OLIVEIRA Jr, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de Pesticidas no Solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R. (ed.). Química e mineralogia do solo: Aplicações. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2009. Parte II. v. 2. p. 187-248.

PADILHA, C. F.; LEITZKE, F. L. S.; LENHARDT SILVA, J. M. L.; SCREMIN, L. B. **Determinação de fosfatos em água**. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/47348409/DETERMINACAO-DE-FOSFATOS-EM-AGUA-Quimica-UTFPR-2010>>. Acesso em 13 ago 2017.

PALÁCIO, H. A. Q.; ARAÚJO NETO, J. R.; MEIRELES, A. C. M.; ANDRADE, E. M.; SANTOS, J. C. N.; CHAVES, L. C. G. Similaridade e fatores determinantes na salinidade das águas superficiais do Ceará, por técnicas multivariadas. **Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 4, p. 395-402, 2011.

PARKER, G.A. Validation of methods used in the Florida Department of Agricultural and Consumer Services' Chemical Residue Laboratory. **Journal of Association of Official Analytical Chemists**, v. 74, n. 5, p. 868-871, 1991.

PASCHOAL, J. A. R.; RATH, S.; AIROLDI, F. P. S., REYES, F. G. R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1190-1198, 2008.

PASTRO, M. S.; CECÍLIO, R. A.; ZANETTI, S. S.; AMARAL, A. A.; GARCIA, G. O. Water quality of watersheds under different land uses at Alegre county, Espírito Santo. **Floresta e ambiente**, 2018.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.

PESSOA-DE-SOUZA, M. A.; BARROS, M. C. R.; GONÇALVES, L. M.; MESQUITA, G. M.; GONÇALVES, H. M. Remoção de agrotóxicos por escoamento superficial-princípios e práticas. **Caderno Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 119-125, 2017.

PINHEIRO, C. G.; MACHADO, C. M.; AMARAL, L. P.; SILVA, D. T.; ALMEIDA, C. A. A.; LONGHI, S. J.; MALLMANN, C. A.; HEINZMANN, B. M. Seasonal variability of the essential oil of *Hesperozygis ringens* (Benth.) Epling. **Brazilian Journal of Biology**. v. 76, n. 1, p. 175-184, 2016.

PIVELI, R. P. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. Aula 10 - Oxigênio dissolvido e matéria orgânica em águas. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiRq-395L3VAhWGf5AKHQ9DAdQQFggmMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.pha.poli.usp.br%2FLeArq.aspx%3Fid_arq%3D736&usg=AFQjCNHeguB0hdF1cDuVsuiobP-8A8THYQ>. Acesso em 06 jul 2017.

POSSAVATZ, J.; ZEILHOFER, P.; PINTO, A. A.; TIVES, A. L.; DORES, E. F. G. C. Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Ambiente & Água**. v. 9, n. 1, p. 83-96, 2014.

PREZOTTI, L. C.; GOMES, J. A.; DADALTO, G. G.; OLIVEIRA, J. A. **Manual de recomendação de calagem e adubação para o Estado do Espírito Santo**. 5ª aprox. Vitória: INCAPER. 2007. 301 p.

QUEIROZ, M.M.F.; IOST, C.; GOMES, S.D.; VILAS BOAS, M.A. Influência do uso do solo na qualidade da água de uma microbacia hidrográfica rural. **Revista Verde de Agroecologia**, v. 5, n. 4, p. 200-210, 2010.

RIGUEIRA, L. M. B. R.; RIBEIRO, K. L.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; ZAMBOLIM, L.; OLIVEIRA, R. M. Determination of chlorpyrifos and thiamethoxam in potato tuber (*Solanum tuberosum* L.) and soil of Brazil using solid-liquid extraction with low temperature partitioning (SLE/LTP). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 12, p. 2042-2049, 2013.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, A. C. A. *Restauração ambiental da nascente do rio São Lourenço, Mato Grosso: avaliação preliminar do efeito sobre a movimentação de pesticidas*. 2011. 147 f. Dissertação de mestrado em Recursos Hídricos. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos. Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

SANTOS, J. L. O. *Estratégias analíticas para determinação de nitrito e nitrato em matrizes ambientais e alimentícias, empregando análise de imagens digitais*. 2013. 130 f. Dissertação de mestrado em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2013.

SANTOS, M. T. P.; FERREIRA, E. J.; FERREIRA, M. F. F. Estudo de caso da degradação ambiental do rio Gorutuba no município de Francisco Sá. **Cerrados**, v. 15, n. 1, p. 265-284, 2017.

SAWICKI C. R.; SCARINGELLI F. P. Colorimetric Determination of Nitrate after Hydrazine Reduction to Nitrite. *Microchemical Journal*, v. 16, n. 4, p. 657-672, 1971.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA, ABASTECIMENTO, AQUICULTURA E PESCA. SEAG. **Plano estratégico de desenvolvimento da agricultura capixaba: novo PEDEAG 2007-2025**. Vitória: Secretaria de Estado da Agricultura, Abastecimento, Aquicultura e Pesca, 2008. 284p.

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análises microbiológicas em alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela, 2001. 317 p.

SILVA, G. H. S., LIMA, V. Análise e mapeamento da vegetação da bacia hidrográfica do rio Pirapó. In: Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada, 17., 2017, Campinas. **Anais – I Congresso Nacional de Geografia Física**, 2017. p. 6856-6867.

SILVA, L. P.; BARBOSA, J. P.; SILVA, G. A. Análise exploratória de dados da qualidade da água de poços amazonas na cidade de Macapá, Amapá, Brasil. **Águas Subterrâneas**, v. 32, n. 1, p. 43-51, 2018.

SINGHA, K. P., MALIKA, A., MOHANA, D., SINHA, S. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India) - a case study. **Water Research**, v. 38, n. 18, p. 3980-3992, 2004.

SIPAÚBA-TAVARES, L. H. **Limnologia aplicada à aquicultura**. Boletim técnico nº 1. Jaboticabal: FUNEP, 1995.

SIPAÚBA-TAVARES, L. H.; MILLAN, R. N.; AMARAL, A. A. Influence of Management on the Water Quality and Sediment in Tropical Fish Farm. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, n. 5, p. 495-501, 2013.

SISTEMA INTEGRADO DE BASES GEOESPACIAIS DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO. GEOBASES. Imagens ES IBC GERCA 1970. Navegador Geográfico do Fotoíndice. **Ortofotomosaico ES-2007/2008-IMGS ECW**. Disponível em: <<https://geobases.es.gov.br/links-para-imagens>>. Acesso em 01 set 2017.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. São Paulo: CENGAGE Learning. 2013. 999 p.

SOUZA, A.; FONTENELE, S. B.; OLIVEIRA, A. P. G.; LASTORIA, G.; GABAS, S.; DIAS, C. Similaridade da qualidade das águas superficiais da bacia do Rio Negro, MS. **Ciência e Natura**, v. 35, n. 2, p. 176-189, 2013.

TAMBURINI Jr, R.; GRANER, C. A. F. Roteiros de aulas práticas. Disciplina de Química Analítica Quantitativa. Disponível em: <<http://www.ibb.unesp.br/Home/Departamentos/QuimicaeBioquimica/roteiro-2---quimica-analitica-quantitativa.pdf>>. Acesso em 13 ago 2017.

VALDERRAMA, J. C. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. **Marine Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 109-122, 1981.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC. 2008. 462 p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4ª ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014. 472 p.

VON SPERLING, M. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios**. 2ª ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014. 592 p.

WEBSTER, R. Statistics to support soil research and their presentation. **European Journal of Soil Science**, v.52, n. 2, p. 331-340, 2001.

YAMASHITA, M. G. N.; SANTOS, J. E. G. Rótulos e bulas de agrotóxicos: parâmetros de legibilidade tipográfica. In: PASCHOARELLI, L.C.; MENEZES, M.S. (orgs.). Design e ergonomia: aspectos tecnológicos. São Paulo, SP, **Cultura Acadêmica**, 2009. p. 196-222.

ZONTA, J. H.; ZONTA, J. B.; RODRIGUES, J. I. S.; REIS, E. F. Qualidade das águas do Rio Alegre, Espírito Santo. **Ciência Agrônômica**, v. 39, n. 1, p. 155-161, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Tabela 20. Resultado do teste de Bartlett para homocedasticidade das variâncias. $p < 0,05$

Variável	Homocedasticidade
Turbidez (NTU)	Não
Temperatura (°C)	Não
pH	Não
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Não
Alcalinidade total (mg L^{-1})	Não
Dureza total (mg L^{-1})	Não
OD (mg L^{-1})	Não
DBO ₅ (mg L^{-1})	Não
Amônia (mg L^{-1})	Sim
Nitrito (mg L^{-1})	Sim
Nitrato (mg L^{-1})	Não
Nitrogênio Total (mg L^{-1})	Sim
Fósforo Total (mg L^{-1})	Sim
Ortofosfato (mg L^{-1})	Sim
Sólidos Totais (mg L^{-1})	Sim
Sólidos Fixos (mg L^{-1})	Não
Sólidos Voláteis (mg L^{-1})	Sim

APÊNDICE II

Análise de Variância, ponto a ponto, para verificar se há diferença na qualidade da água entre o período chuvoso e o período seco.

Ponto P1

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Turbidez	11	3	18.03	15.20	4.50	0.0571
Turbidez	12	4	4.01	2.02		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Temperatura	11	3	19.67	1.53	3.13	0.0857
Temperatura	12	4	17.25	1.26		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
pH	11	3	7.20	0.36	4.50	0.0286
pH	12	4	6.55	0.17		

Trat. Médias Ranks

12	6.55	2.50	A
11	7.20	6.00	B

Médias com uma letra comum não são significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Condutividade	11	3	68.65	5.71	3.13	0.1143
Condutividade	12	4	55.71	7.75		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Alcalinidade	11	3	4.20	3.53	0.00	>0.9999
Alcalinidade	12	4	11.86	13.33		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Dureza	11	3	21.53	2.69	4.50	0.0571
Dureza	12	4	17.11	1.43		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
OD	11	3	4.89	1.31	4.50	0.0571
OD	12	4	2.53	0.45		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
DBO	11	3	2.54	1.58	0.13	0.7714
DBO	12	4	5.29	8.50		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Amônia	11	3	1.0E-03	1.0E-03	1.53	0.2571
Amônia	12	4	0.08	0.09		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrito	11	3	6.7E-04	5.8E-04	4.50	0.0571
Nitrito	12	4	0.03	0.03		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrato	11	3	0.01	0.01	4.50	0.0571
Nitrato	12	4	0.34	0.43		

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 N Total 11 3 0.02 0.03 3.13 0.1143
 N Total 12 4 5.78 8.05

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 P Total 11 3 0.01 3.1E-03 1.13 0.3429
 P Total 12 4 0.13 0.11

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Ortofosfato 11 3 3.3E-04 5.8E-04 1.13 0.3429
 Ortofosfato 12 4 0.04 0.06

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Totais 11 3 68.01 2.12 4.50 0.0571
 Sólidos Totais 12 4 56.04 8.03

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Fixos 11 3 47.02 1.25 4.50 0.0571
 Sólidos Fixos 12 4 36.52 4.60

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Voláteis 11 3 20.99 3.37 0.50 0.6286
 Sólidos Voláteis 12 4 19.52 4.87

Ponto P2

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Turbidez 21 3 14.63 5.39 2.00 0.2286
 Turbidez 22 4 9.29 4.24

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Temperatura 21 3 19.23 2.04 2.00 0.2000
 Temperatura 22 4 17.30 1.35

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 pH 21 3 7.08 0.32 1.53 0.2857
 pH 22 4 6.82 0.15

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Condutividade 21 3 70.19 5.24 4.50 0.0571
 Condutividade 22 4 58.88 3.39

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Alcalinidade 21 3 5.28 4.93 0.00 >0.9999
 Alcalinidade 22 4 13.98 16.38

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Dureza 21 3 22.86 3.50 2.00 0.2286
 Dureza 22 4 18.33 4.50

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 OD 21 3 3.65 0.33 4.50 0.0571
 OD 22 4 5.43 0.96

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 DBO 21 3 2.56 1.25 0.50 0.6286
 DBO 22 4 4.26 6.92

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Amônia 21 3 0.01 0.01 4.50 0.0571
 Amônia 22 4 0.23 0.24

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrito 21 3 0.00 0.00 4.50 0.0571
 Nitrito 22 4 0.02 0.01

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrato 21 3 0.01 0.00 1.13 0.4000
 Nitrato 22 4 0.88 0.94

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 N Total 21 3 0.02 0.03 3.13 0.1143
 N Total 22 4 5.35 6.15

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 P Total 21 3 0.01 0.01 1.13 0.3429
 P Total 22 4 0.13 0.10

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Ortofosfato 21 3 0.00 0.00 1.13 0.4000
 Ortofosfato 22 4 0.04 0.06

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Totais 21 3 71.63 6.45 1.13 0.4000
 Sólidos Totais 22 4 60.00 13.06

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Fixos 21 3 48.62 3.96 1.13 0.4000
 Sólidos Fixos 22 4 40.46 8.44

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Voláteis 21 3 23.01 2.51 1.13 0.4000
 Sólidos Voláteis 22 4 19.55 4.63

Ponto P3

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Turbidez 31 3 14.03 3.98 4.50 0.0571
 Turbidez 32 4 4.77 4.06

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Temperatura 31 3 18.33 2.52 1.53 0.2857
 Temperatura 32 4 16.00 1.63

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 pH 31 3 7.07 0.25 0.13 0.8000
 pH 32 4 7.03 0.22

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Condutividade 31 3 44.44 3.23 0.00 >0.9999
 Condutividade 32 4 47.29 11.69

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Alcalinidade 31 3 3.07 2.67 0.00 >0.9999
 Alcalinidade 32 4 14.30 20.24

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Dureza 31 3 12.62 3.38 0.13 0.8571
 Dureza 32 4 15.56 10.81

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 OD 31 3 5.89 0.96 1.13 0.4000
 OD 32 4 7.01 2.25

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 DBO 31 3 1.39 0.68 0.00 >0.9999
 DBO 32 4 4.25 6.75

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Amônia 31 3 4.0E-03 4.4E-03 0.00 >0.9999
 Amônia 32 4 0.03 0.04

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrito 31 3 1.0E-03 1.0E-03 1.53 0.2571
 Nitrito 32 4 0.01 0.01

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrato 31 3 0.01 1.7E-03 1.13 0.3429
 Nitrato 32 4 0.66 0.75

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 N Total 31 3 0.02 0.03 3.13 0.1143
 N Total 32 4 4.67 5.55

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 P Total 31 3 0.01 4.2E-03 1.13 0.4000
 P Total 32 4 0.14 0.12

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Ortofosfato 31 3 3.3E-04 5.8E-04 2.00 0.2000
 Ortofosfato 32 4 0.05 0.07

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Totais 31 3 52.77 7.48 0.13 0.8571
 Sólidos Totais 32 4 50.94 16.96

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Fixos 31 3 35.13 5.33 0.13 0.8571
 Sólidos Fixos 32 4 35.44 11.18

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Voláteis 31 3 17.64 3.35 0.50 0.6286
 Sólidos Voláteis 32 4 15.51 6.20

Ponto P4

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Turbidez 41 3 8.04 2.43 3.13 0.1143
 Turbidez 42 4 3.03 1.99

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Temperatura 41 3 18.27 2.20 1.13 0.3429
 Temperatura 42 4 16.68 1.40

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 pH 41 3 7.08 0.39 2.00 0.2000
 pH 42 4 6.78 0.10

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Condutividade 41 3 81.37 5.96 4.50 0.0571
 Condutividade 42 4 58.94 15.69

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Alcalinidade 41 3 4.59 3.33 0.00 >0.9999
 Alcalinidade 42 4 11.85 13.11

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Dureza 41 3 21.19 5.63 0.50 0.6286
 Dureza 42 4 19.35 2.33

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 OD 41 3 3.69 1.94 1.13 0.4000
 OD 42 4 5.42 0.74

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 DBO 41 3 2.10 2.49 0.00 >0.9999
 DBO 42 4 4.05 6.76

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Amônia 41 3 3.7E-03 3.2E-03 1.53 0.2571
 Amônia 42 4 0.04 0.04

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrito 41 3 1.3E-03 5.8E-04 0.78 0.4286
 Nitrito 42 4 0.02 0.04

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrato 41 3 2.0E-03 1.0E-03 4.50 0.0571
 Nitrato 42 4 0.35 0.26

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 N Total 41 3 0.02 0.03 3.13 0.1143
 N Total 42 4 3.43 5.11

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 P Total 41 3 0.02 3.6E-03 1.13 0.4000
 P Total 42 4 0.16 0.16

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Ortofosfato 41 3 3.3E-04 5.8E-04 2.00 0.2000
 Ortofosfato 42 4 0.05 0.05

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Totais 41 3 81.57 4.11 4.50 0.0571
 Sólidos Totais 42 4 52.62 2.00

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Fixos 41 3 53.59 2.12 4.50 0.0571
 Sólidos Fixos 42 4 36.11 1.55

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Voláteis 41 3 27.98 5.96 4.50 0.0571
 Sólidos Voláteis 42 4 16.51 1.77

Ponto P5

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Turbidez 51 3 10.96 2.55 2.00 0.2286
 Turbidez 52 4 8.14 2.99

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Temperatura 51 3 22.00 0.00 4.50 0.0571
 Temperatura 52 4 19.25 1.71

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 pH 51 3 6.80 0.26 0.28 0.6857
 pH 52 4 6.63 0.57

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Condutividade 51 3 88.43 4.12 1.13 0.4000
 Condutividade 52 4 74.95 12.35

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Alcalinidade 51 3 4.99 3.67 0.00 >0.9999
 Alcalinidade 52 4 17.43 19.40

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Dureza 51 3 24.29 4.16 1.13 0.4000
 Dureza 52 4 19.29 8.17

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 OD 51 3 4.26 2.87 0.13 0.8571
 OD 52 4 4.70 2.88

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 DBO 51 3 2.48 1.88 0.13 0.8571
 DBO 52 4 5.03 6.26

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Amônia 51 3 1.0E-03 1.0E-03 0.13 0.9143
 Amônia 52 4 0.06 0.10

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrito 51 3 1.3E-03 5.8E-04 4.50 0.0286
 Nitrito 52 4 0.01 0.01

Trat. Médias Ranks

51 1.3E-03 2.00 A
 52 0.01 5.50 B

Médias com uma letra comum não são significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrato 51 3 1.3E-03 5.8E-04 2.00 0.2000
 Nitrato 52 4 0.55 1.01

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 N Total 51 3 0.02 0.04 3.13 0.1143
 N Total 52 4 2.34 2.81

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 P Total 51 3 0.02 3.6E-03 1.13 0.4000
 P Total 52 4 0.14 0.11

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Ortofosfato	51	3	3.3E-04	5.8E-04	2.00	0.2000
Ortofosfato	52	4	0.05	0.05		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Totais	51	3	87.74	7.56	3.13	0.1143
Sólidos Totais	52	4	76.57	6.36		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Fixos	51	3	63.58	5.76	4.50	0.0571
Sólidos Fixos	52	4	53.05	4.78		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Voláteis	51	3	24.16	3.36	0.03	0.9714
Sólidos Voláteis	52	4	23.52	2.45		

Ponto P6

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Turbidez	61	3	9.99	6.44	0.50	0.5143
Turbidez	62	4	12.78	6.99		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Temperatura	61	3	19.00	4.36	0.50	0.5714
Temperatura	62	4	18.75	1.89		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
pH	61	3	7.50	0.52	1.13	0.3143
pH	62	4	7.40	0.54		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Condutividade	61	3	84.13	7.89	2.00	0.2286
Condutividade	62	4	75.95	5.36		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Alcalinidade	61	3	5.52	4.20	0.00	>0.9999
Alcalinidade	62	4	20.48	25.20		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Dureza	61	3	24.20	2.75	1.13	0.4000
Dureza	62	4	24.93	10.60		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
OD	61	3	7.28	1.92	0.13	0.8571
OD	62	4	7.69	1.41		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
DBO	61	3	3.12	2.86	0.13	0.8571
DBO	62	4	4.56	7.12		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Amônia	61	3	0.00	0.00	2.53	0.1429
Amônia	62	4	0.04	0.05		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrito	61	3	6.7E-04	5.8E-04	3.13	0.1143
Nitrito	62	4	0.01	0.01		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrato	61	3	2.0E-03	1.0E-03	1.13	0.4000
Nitrato	62	4	0.29	0.25		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
N Total	61	3	0.01	0.03	3.13	0.1143
N Total	62	4	2.05	2.47		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
P Total	61	3	0.01	2.6E-03	1.13	0.4000
P Total	62	4	0.15	0.10		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Ortofosfato	61	3	3.3E-04	5.8E-04	2.00	0.2000
Ortofosfato	62	4	0.06	0.06		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Totais	61	3	181.52	162.94	2.00	0.2286
Sólidos Totais	62	4	74.74	14.01		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Fixos	61	3	58.77	5.78	2.00	0.2286
Sólidos Fixos	62	4	51.58	8.35		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Voláteis	61	3	122.75	166.98	2.00	0.2286
Sólidos Voláteis	62	4	23.16	5.68		

APÊNDICE III

Análise de Variância entre os pontos P1 e P2, para o período seco e chuvoso, respectivamente.

SECO

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
Turbidez	5	4	4.01	2.02	1	4.08	0.0571
Turbidez	6	4	9.29	4.24			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
Temperatura	5	4	17.25	1.26	1	0.02	0.9714
Temperatura	6	4	17.30	1.35			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
pH	5	4	6.55	0.17	1	2.08	0.2000
pH	6	4	6.82	0.15			

Variável	Coluna	N	Médias	s D.E.	gl	H	p
Condutividade	5	4	55.71	7.75	1	0.33	0.6857
Condutividade	6	4	58.88	3.39			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
Alcalinidade	5	4	11.86	13.33	1	0.33	0.6857
Alcalinidade	6	4	13.98	16.38			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
Dureza	5	4	17.11	1.43	1	0.00	>0.9999
Dureza	6	4	18.33	4.50			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
OD	5	4	2.53	0.45	1	5.33	0.0286
OD	6	4	5.43	0.96			

Trat. Médias Ranks

5	2.53	2.50	A
6	5.43	6.50	B

Médias com uma letra comum não são significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
DBO	5	4	5.29	8.50	1	0.08	0.8857
DBO	6	4	4.26	6.92			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
Amônia	5	4	0.08	0.09	1	1.33	0.3429
Amônia	6	4	0.23	0.24			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
Nitrito	5	4	0.03	0.03	1	0.75	0.4857
Nitrito	6	4	0.02	0.01			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
Nitrato	5	4	0.34	0.43	1	0.33	0.6857
Nitrato	6	4	0.88	0.94			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	gl	H	p
N Total	5	4	5.78	8.05	1	0.00	>0.9999
N Total	6	4	5.35	6.15			

Variável Coluna1 N Médias D.E. gl H p
 Fósforo 5 4 0.13 0.11 1 0.02 >0.9999
 Fósforo 6 4 0.13 0.10

Variável Coluna1 N Médias D.E. gl H p
 Ortofosfato 5 4 0.04 0.06 1 0.00 >0.9999
 Ortofosfato 6 4 0.04 0.06

Variável Coluna1 N Médias D.E. gl H p
 Sólidos Totais 5 4 56.04 8.03 1 0.00 >0.9999
 Sólidos Totais 6 4 60.00 13.06

Variável Coluna1 N Médias D.E. gl H p
 Sólidos Fixos 5 4 36.52 4.60 1 0.08 0.8857
 Sólidos Fixos 6 4 40.46 8.44

Variável Coluna1 N Médias D.E. gl H p
 Sólidos Voláteis 5 4 19.52 4.87 1 0.00 >0.9999
 Sólidos Voláteis 6 4 19.55 4.63

CHUVOSO

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Turbidez 1.00 3 18.03 15.20 0.19 0.8000
 Turbidez 2.00 3 14.63 5.39

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Temperatura 1.00 3 19.67 1.53 0.19 0.8000
 Temperatura 2.00 3 19.23 2.04

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 pH 1.00 3 7.20 0.36 0.05 >0.9999
 pH 2.00 3 7.08 0.32

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Condutividade 1.00 3 68.65 5.71 0.19 0.8000
 Condutividade 2.00 3 70.19 5.24

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Alcalinidade 1.00 3 4.20 3.53 0.43 0.7000
 Alcalinidade 2.00 3 5.28 4.93

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Dureza 1.00 3 21.53 2.69 0.43 0.7000
 Dureza 2.00 3 22.86 3.50

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 OD 1.00 3 4.89 1.31 1.19 0.4000
 OD 2.00 3 3.65 0.33

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 DBO 1.00 3 2.54 1.58 0.05 >0.9999
 DBO 2.00 3 2.56 1.25

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Amônia 1.00 3 1.0E-03 1.0E-03 0.76 0.6000
 Amônia 2.00 3 0.01 0.01

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrito 1.00 3 6.7E-04 5.8E-04 1.71 0.4000
 Nitrito 2.00 3 0.00 0.00

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrato 1.00 3 0.01 0.01 0.43 0.7000
 Nitrato 2.00 3 0.01 0.00

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 N Total 1.00 3 0.02 0.03 0.05 >0.9999
 N Total 2.00 3 0.02 0.03

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 P Total 1.00 3 0.01 3.1E-03 0.43 0.6000
 P Total 2.00 3 0.01 0.01

Variável Coluna1 N M Médias D.E. H p
 Ortofosfato 1.00 3 3.3E-04 5.8E-04 0.43 >0.9999
 Ortofosfato 2.00 3 0.00 0.00

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Totais 1.00 3 68.01 2.12 0.43 0.7000
 Sólidos Totais 2.00 3 71.63 6.45

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Fixos 1.00 3 47.02 1.25 0.43 0.7000
 Sólidos Fixos 2.00 3 48.62 3.96

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Voláteis 1.00 3 20.99 3.37 1.19 0.4000
 Sólidos Voláteis 2.00 3 23.01 2.51

Análise de Variância entre os pontos P3 e P4, localidade Celina, para o período seco e chuvoso, respectivamente.

SECO

Variável Coluna1 N Médias D.E. Medianas H p
 Turbidez 3 4 4.77 4.06 4.01 0.00 >0.9999
 Turbidez 4 4 3.03 1.99 2.22

Variável Coluna1 N Médias D.E. Medianas H p
 Temperatura 3 4 16.00 1.63 16.00 0.52 0.5143
 Temperatura 4 4 16.68 1.40 17.00

Variável Coluna1 N Médias D.E. Medianas H p
 pH 3 4 7.03 0.22 7.10 2.08 0.2000
 pH 4 4 6.78 0.10 6.75

Variável Coluna1 N Médias D.E. Medianas H p
 Condutividade 3 4 47.29 11.69 43.28 0.75 0.4857
 Condutividade 4 4 58.94 15.69 63.80

Variável Coluna1 N Médias D.E. Medianas H p
 Alcalinidade 3 4 14.30 20.24 6.86 0.33 0.6857
 Alcalinidade 4 4 11.85 13.11 11.14

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
Dureza	3	4	15.56	10.81	10.73	1.33	0.3429
Dureza	4	4	19.35	2.33	19.47		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
OD	3	4	7.01	2.25	7.82	1.33	0.3429
OD	4	4	5.42	0.74	5.46		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
DBO	3	4	4.25	6.75	1.30	0.08	0.8857
DBO	4	4	4.05	6.76	0.76		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
Amônia	3	4	0.03	0.04	0.02	0.75	0.4857
Amônia	4	4	0.04	0.04	0.03		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
Nitrito	3	4	0.01	0.01	0.01	0.02	0.9714
Nitrito	4	4	0.02	0.04	0.01		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
Nitrato	3	4	0.66	0.75	0.49	0.08	0.8857
Nitrato	4	4	0.35	0.26	0.36		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
N Total	3	4	4.67	5.55	3.71	0.00	>0.9999
N Total	4	4	3.43	5.11	1.40		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
Fósforo	3	4	0.14	0.12	0.15	0.02	0.9714
Fósforo	4	4	0.16	0.16	0.13		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
Ortofosfato	3	4	0.05	0.07	0.03	0.02	0.9714
Ortofosfato	4	4	0.05	0.05	0.03		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
Sólidos Totais	3	4	50.94	16.96	46.38	0.08	0.8857
Sólidos Totais	4	4	52.62	2.00	52.54		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
Sólidos Fixos	3	4	35.44	11.18	33.30	0.00	>0.9999
Sólidos Fixos	4	4	36.11	1.55	36.02		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	Medianas	H	p
Sólidos Voláteis	3	4	15.51	6.20	13.31	1.33	0.3429
Sólidos Voláteis	4	4	16.51	1.77	16.78		

CHUVOSO

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Turbidez	3.00	3	14.03	3.98	3.86	0.1000
Turbidez	4.00	3	8.04	2.43		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Temperatura	3.00	3	18.33	2.52	0.05	>0.9999
Temperatura	4.00	3	18.27	2.20		

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 pH 3.00 3 7.07 0.25 0.05 >0.9999
 pH 4.00 3 7.08 0.39

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Condutividade 3.00 3 44.44 3.23 3.86 0.1000
 Condutividade 4.00 3 81.37 5.96

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Alcalinidade 3.00 3 3.07 2.67 1.19 0.4000
 Alcalinidade 4.00 3 4.59 3.33

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Dureza 3.00 3 12.62 3.38 2.33 0.1500
 Dureza 4.00 3 21.19 5.63

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 OD 3.00 3 5.89 0.96 1.19 0.4000
 OD 4.00 3 3.69 1.94

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 DBO 3.00 3 1.39 0.68 0.05 >0.9999
 DBO 4.00 3 2.10 2.49

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Amônia 3.00 3 4.0E-03 4.4E-03 0.05 >0.9999
 Amônia 4.00 3 3.7E-03 3.2E-03

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrito 3.00 3 1.0E-03 1.0E-03 0.19 >0.9999
 Nitrito 4.00 3 1.3E-03 5.8E-04

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Nitrato 3.00 3 0.01 1.7E-03 3.86 0.1000
 Nitrato 4.00 3 2.0E-03 1.0E-03

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 N Total 3.00 3 0.02 0.03 0.05 >0.9999
 N Total 4.00 3 0.02 0.03

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 P Total 3.00 3 0.01 4.2E-03 0.19 0.8000
 P Total 4.00 3 0.02 3.6E-03

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Ortofosfato 3.00 3 3.3E-04 5.8E-04 0.00 >0.9999
 Ortofosfato 4.00 3 3.3E-04 5.8E-04

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Totais 3.00 3 52.77 7.48 3.86 0.1000
 Sólidos Totais 4.00 3 81.57 4.11

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Fixos 3.00 3 35.13 5.33 3.86 0.1000
 Sólidos Fixos 4.00 3 53.59 2.12

Variável Coluna1 N Médias D.E. H p
 Sólidos Voláteis 3.00 3 17.64 3.35 3.86 0.1000
 Sólidos Voláteis 4.00 3 27.98 5.96

Análise de Variância entre os pontos P5 e P6, localidade Varjão Cotia, para o período seco e chuvoso, respectivamente.

SECO

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Turbidez	5	4	8.14	2.99	0.75	0.4857
Turbidez	6	4	12.78	6.99		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Temperatura	5	4	19.25	1.71	0.19	0.7143
Temperatura	6	4	18.75	1.89		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
pH	5	4	6.63	0.57	3.00	0.1143
pH	6	4	7.40	0.54		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Condutividade	5	4	74.95	12.35	0.33	0.6857
Condutividade	6	4	75.95	5.36		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Alcalinidade	5	4	17.43	19.40	0.00	>0.9999
Alcalinidade	6	4	20.48	25.20		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Dureza	5	4	19.29	8.17	1.33	0.3429
Dureza	6	4	24.93	10.60		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
OD	5	4	4.70	2.88	3.00	0.1143
OD	6	4	7.69	1.41		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
DBO	5	4	5.03	6.26	0.33	0.6857
DBO	6	4	4.56	7.12		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Amônia	5	4	0.06	0.10	0.08	0.9143
Amônia	6	4	0.04	0.05		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrito	5	4	0.01	0.01	0.08	0.8286
Nitrito	6	4	0.01	0.01		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrato	5	4	0.55	1.01	0.08	0.8857
Nitrato	6	4	0.29	0.25		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
N Total	5	4	2.34	2.81	0.08	0.8857
N Total	6	4	2.05	2.47		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Fosforo	5	4	0.14	0.11	0.75	0.4857
Fosforo	6	4	0.15	0.10		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Ortofosfato	5	4	0.05	0.05	0.19	0.7714
Ortofosfato	6	4	0.06	0.06		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Totais	5	4	76.57	6.36	0.33	0.6857
Sólidos Totais	6	4	74.74	14.01		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Fixos	5	4	53.05	4.78	0.33	0.6857
Sólidos Fixos	6	4	51.58	8.35		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Voláteis	5	4	23.52	2.45	0.33	0.6857
Sólidos Voláteis	6	4	23.16	5.68		

CHUVOSO

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Turbidez	5.00	3	10.96	2.55	0.05	>0.9999
Turbidez	6.00	3	9.99	6.44		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Temperatura	5.00	3	22.00	0.00	1.71	0.4000
Temperatura	6.00	3	19.00	4.36		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
pH	5.00	3	6.80	0.26	2.33	0.1500
pH	6.00	3	7.50	0.52		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Condutividade	5.00	3	88.43	4.12	0.43	0.7000
Condutividade	6.00	3	84.13	7.89		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Alcalinidade	5.00	3	4.99	3.67	0.05	>0.9999
Alcalinidade	6.00	3	5.52	4.20		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Dureza	5.00	3	24.29	4.16	0.05	>0.9999
Dureza	6.00	3	24.20	2.75		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
OD	5.00	3	4.26	2.87	1.19	0.4000
OD	6.00	3	7.28	1.92		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
DBO	5.00	3	2.48	1.88	0.05	>0.9999
DBO	6.00	3	3.12	2.86		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Amônia	5.00	3	1.0E-03	1.0E-03	1.71	0.4000
Amônia	6.00	3	0.00	0.00		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrito	5.00	3	1.3E-03	5.8E-04	1.19	0.6000
Nitrito	6.00	3	6.7E-04	5.8E-04		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrato	5.00	3	1.3E-03	5.8E-04	0.76	0.7000
Nitrato	6.00	3	2.0E-03	1.0E-03		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
N Total	5.00	3	0.02	0.04	0.05	>0.9999
N Total	6.00	3	0.01	0.03		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
P Total	5.00	3	0.02	3.6E-03	0.43	0.8000
P Total	6.00	3	0.01	2.6E-03		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Ortofosfato	5.00	3	3.3E-04	5.8E-04	0.00	>0.9999
Ortofosfato	6.00	3	3.3E-04	5.8E-04		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Totais	5.00	3	87.74	7.56	0.43	0.7000
Sólidos Totais	6.00	3	181.52	162.94		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Fixos	5.00	3	63.58	5.76	1.19	0.4000
Sólidos Fixos	6.00	3	58.77	5.78		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Voláteis	5.00	3	24.16	3.36	1.19	0.4000
Sólidos Voláteis	6.00	3	122.75	166.98		

APÊNDICE IV

Análise de variância para se verificar, dentro de um mesmo regime pluviométrico, se há diferença estatística entre os seis pontos de coleta: P1 x P2 x P3 x P4 x P5 x P6, período chuvoso e seco, respectivamente.

CHUVOSO

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Turbidez 1.00	3	18.03	15.20	5.78	0.3278	
Turbidez 2.00	3	14.63	5.39			
Turbidez 3.00	3	14.03	3.98			
Turbidez 4.00	3	8.04	2.43			
Turbidez 5.00	3	10.96	2.55			
Turbidez 6.00	3	9.99	6.44			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Temperatura 1.00	3	19.67	1.53	7.09	0.2031	
Temperatura 2.00	3	19.23	2.04			
Temperatura 3.00	3	18.33	2.52			
Temperatura 4.00	3	18.27	2.20			
Temperatura 5.00	3	22.00	0.00			
Temperatura 6.00	3	19.00	4.36			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
pH 1.00	3	7.20	0.36	4.99	0.4135	
pH 2.00	3	7.08	0.32			
pH 3.00	3	7.07	0.25			
pH 4.00	3	7.08	0.39			
pH 5.00	3	6.80	0.26			
pH 6.00	3	7.50	0.52			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Condutividade 1.00	3	68.65	5.71	14.34	0.0135	
Condutividade 2.00	3	70.19	5.24			
Condutividade 3.00	3	44.44	3.23			
Condutividade 4.00	3	81.37	5.96			
Condutividade 5.00	3	88.43	4.12			
Condutividade 6.00	3	84.13	7.89			

Trat. Médias Ranks

3.00	44.44	2.00	A
1.00	68.65	6.17	A B
2.00	70.19	7.17	A B C
4.00	81.37	12.33	B C
6.00	84.13	13.67	B C
5.00	88.43	15.67	C

Médias com uma letra comum não são significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Alcalinidade 1.00	3	4.20	3.53	2.18	0.8241	
Alcalinidade 2.00	3	5.28	4.93			
Alcalinidade 3.00	3	3.07	2.67			
Alcalinidade 4.00	3	4.59	3.33			
Alcalinidade 5.00	3	4.99	3.67			
Alcalinidade 6.00	3	5.52	4.20			

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Dureza	1.00	3	21.53	2.69	7.89	0.1617
Dureza	2.00	3	22.86	3.50		
Dureza	3.00	3	12.62	3.38		
Dureza	4.00	3	21.19	5.63		
Dureza	5.00	3	24.29	4.16		
Dureza	6.00	3	24.20	2.75		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
OD	1.00	3	4.89	1.31	6.38	0.2710
OD	2.00	3	3.65	0.33		
OD	3.00	3	5.89	0.96		
OD	4.00	3	3.69	1.94		
OD	5.00	3	4.26	2.87		
OD	6.00	3	7.28	1.92		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
DBO	1.00	3	2.54	1.58	2.39	0.7925
DBO	2.00	3	2.56	1.25		
DBO	3.00	3	1.39	0.68		
DBO	4.00	3	2.10	2.49		
DBO	5.00	3	2.48	1.88		
DBO	6.00	3	3.12	2.86		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Amônia	1.00	3	1.0E-03	1.0E-03	5.84	0.2815
Amônia	2.00	3	0.01	0.01		
Amônia	3.00	3	4.0E-03	4.4E-03		
Amônia	4.00	3	3.7E-03	3.2E-03		
Amônia	5.00	3	1.0E-03	1.0E-03		
Amônia	6.00	3	0.00	0.00		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrito	1.00	3	6.7E-04	5.8E-04	6.68	0.1564
Nitrito	2.00	3	0.00	0.00		
Nitrito	3.00	3	1.0E-03	1.0E-03		
Nitrito	4.00	3	1.3E-03	5.8E-04		
Nitrito	5.00	3	1.3E-03	5.8E-04		
Nitrito	6.00	3	6.7E-04	5.8E-04		

Variável	Coluna	N	Médias	D.E.	H	p
Nitrato	1.00	3	0.01	0.01	11.77	0.0326
Nitrato	2.00	3	0.01	0.00		
Nitrato	3.00	3	0.01	1.7E-03		
Nitrato	4.00	3	2.0E-03	1.0E-03		
Nitrato	5.00	3	1.3E-03	5.8E-04		
Nitrato	6.00	3	2.0E-03	1.0E-03		

Trat. Médias Ranks

5.00	1.3E-03	3.83	A
4.00	2.0E-03	6.17	A B
6.00	2.0E-03	6.17	A B
1.00	0.01	11.83	A B C
3.00	0.01	13.50	B C
2.00	0.01	15.50	C

Médias com uma letra comum não são significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
N Total	1.00	3	0.02	0.03	0.20	0.9978
N Total	2.00	3	0.02	0.03		
N Total	3.00	3	0.02	0.03		
N Total	4.00	3	0.02	0.03		
N Total	5.00	3	0.02	0.04		
N Total	6.00	3	0.01	0.03		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
P Total	1.00	3	0.01	3.1E-03	1.24	0.9387
P Total	2.00	3	0.01	0.01		
P Total	3.00	3	0.01	4.2E-03		
P Total	4.00	3	0.02	3.6E-03		
P Total	5.00	3	0.02	3.6E-03		
P Total	6.00	3	0.01	2.6E-03		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Ortofosfato	1.00	3	3.3E-04	5.8E-04	0.79	0.9341
Ortofosfato	2.00	3	0.00	0.00		
Ortofosfato	3.00	3	3.3E-04	5.8E-04		
Ortofosfato	4.00	3	3.3E-04	5.8E-04		
Ortofosfato	5.00	3	3.3E-04	5.8E-04		
Ortofosfato	6.00	3	3.3E-04	5.8E-04		

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Totais	1.00	3	68.01	2.12	14.87	0.0109
Sólidos Totais	2.00	3	71.63	6.45		
Sólidos Totais	3.00	3	52.77	7.48		
Sólidos Totais	4.00	3	81.57	4.11		
Sólidos Totais	5.00	3	87.74	7.56		
Sólidos Totais	6.00	3	181.52	162.94		

Trat. Médias Ranks

3.00	52.77	2.00	A
1.00	68.01	6.00	A B
2.00	71.63	7.00	A B C
4.00	81.57	12.17	B C
5.00	87.74	14.33	B C
6.00	181.52	15.50	C

Médias com uma letra comum não são significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Fixos	1.00	3	47.02	1.25	15.60	0.0081
Sólidos Fixos	2.00	3	48.62	3.96		
Sólidos Fixos	3.00	3	35.13	5.33		
Sólidos Fixos	4.00	3	53.59	2.12		
Sólidos Fixos	5.00	3	63.58	5.76		
Sólidos Fixos	6.00	3	58.77	5.78		

Trat. Médias Ranks

3.00	35.13	2.00	A
1.00	47.02	6.00	A B
2.00	48.62	7.00	A B
4.00	53.59	11.33	B C
6.00	58.77	14.33	B C
5.00	63.58	16.33	C

Médias com uma letra comum não são significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Variável	Coluna1	N	Médias	D.E.	H	p
Sólidos Voláteis	1.00	3	20.99	3.37	11.53	0.0419
Sólidos Voláteis	2.00	3	23.01	2.51		
Sólidos Voláteis	3.00	3	17.64	3.35		
Sólidos Voláteis	4.00	3	27.98	5.96		
Sólidos Voláteis	5.00	3	24.16	3.36		
Sólidos Voláteis	6.00	3	122.75	166.98		

Trat. Médias Ranks

3.00	17.64	2.67	A
1.00	20.99	6.00	A B
2.00	23.01	8.67	A B C
5.00	24.16	11.00	A B C
4.00	27.98	13.67	B C
6.00	122.75	15.00	C

Médias com uma letra comum não são significativamente diferentes ($p > 0,05$)

APÊNDICE V

Tabela 21. Matriz de correlação PCA para o período chuvoso

Correlação matrix/coeficiente	Turbidez (NTU)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Alcalinidade (mg L^{-1})	Dureza (mg L^{-1})	OD (mg L^{-1})	DBO ₅ (mg L^{-1})	Amônia (mg L^{-1})	Nitrito (mg L^{-1})	Nitrato (mg L^{-1})	NT (mg L^{-1})	PT (mg L^{-1})	Ortofosfato (mg L^{-1})	Sólidos totais (mg L^{-1})	Sólidos fixos (mg L^{-1})	Sólidos voláteis (mg L^{-1})
Turbidez (NTU)	1,00																
Temperatura (°C)	0,01	1															
pH	0,03	-0,54	1,00														
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-0,56	0,57	-0,03	1,00													
Alcalinidade (mg L^{-1})	-0,37	0,40	0,20	0,84	1,00												
Dureza (mg L^{-1})	-0,25	0,58	0,07	0,92	0,93	1,00											
OD (mg L^{-1})	-0,03	-0,20	0,71	-0,16	-0,07	-0,17	1,00										
DBO ₅ (mg L^{-1})	-0,10	0,40	4,47	0,75	0,89	0,90	0,20	1,00									
Amônia (mg L^{-1})	0,27	-0,06	-0,09	-0,08	0,37	0,20	-0,45	0,17	1,00								
Nitrito (mg L^{-1})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00							
Nitrato (mg L^{-1})	0,89	-0,33	0,02	-0,81	-0,52	-0,53	-0,10	-0,38	0,45	0,00	1,00						
NT (mg L^{-1})	0,35	0,10	-0,79	-0,35	-0,50	-0,35	-0,81	-0,64	0,20	0,00	0,45	1,00					
PT (mg L^{-1})	-0,66	0,42	-0,64	0,58	0,16	0,29	-0,53	-0,10	-0,32	0,00	-0,71	0,32	1,00				
Ortofosfato (mg L^{-1})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00			
Sólidos totais (mg L^{-1})	-0,49	0,08	0,66	0,58	0,67	0,55	0,66	0,75	-0,20	0,00	-0,63	-0,97	-0,10	0,00	1,00		
Sólidos fixos (mg L^{-1})	-0,56	0,68	-0,10	0,98	0,82	0,89	-0,08	0,73	-0,12	0,00	-0,83	-0,38	0,58	0,00	0,60	1,00	
Sólidos voláteis (mg L^{-1})	-0,41	-0,08	0,77	0,41	0,55	0,40	0,76	0,67	-0,20	0,00	-0,50	-1,00	-0,25	0,00	0,98	4,32	1,00

Tabela 22. Autovalores e correlação entre as variáveis originais para o período chuvoso

Autovalores	lambda	value	proportion	cum. Prop.	Correlações com variáveis originais		
					Variáveis	PC1	PC2
Turbidez (NTU)	1	7,09	0,47	0,47	Turbidez (NTU)	-0,58	0,22
Temperatura (°C)	2	4,18	0,28	0,75	Temperatura (°C)	0,39	-0,61
pH	3	2,28	0,15	0,90	pH	0,34	0,88
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	4	1,05	0,07	0,97	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	0,88	-0,44
Alcalinidade (mg L^{-1})	5	0,41	0,03	1,00	Alcalinidade (mg L^{-1})	0,86	-0,16
Dureza (mg L^{-1})	6	0,00	0,00	1,00	Dureza (mg L^{-1})	0,83	-0,33
OD (mg L^{-1})	7	0,00	0,00	1,00	OD (mg L^{-1})	0,28	0,84
DBO ₅ (mg L^{-1})	8	0,00	0,00	1,00	DBO ₅ (mg L^{-1})	0,85	0,10
Amônia (mg L^{-1})	9	0,00	0,00	1,00	Amônia (mg L^{-1})	-0,13	-0,10
Nitrito (mg L^{-1})	10	0,00	0,00	1,00	Nitrito (mg L^{-1})	0,00	0,00
Nitrato (mg L^{-1})	11	0,00	0,00	1,00	Nitrato (mg L^{-1})	-0,80	0,29
NT (mg L^{-1})	12	0,00	0,00	1,00	NT (mg L^{-1})	-0,74	-0,66
PT (mg L^{-1})	13	0,00	0,00	1,00	PT (mg L^{-1})	0,26	-0,82
Ortofosfato (mg L^{-1})	14	0,00	0,00	1,00	Ortofosfato (mg L^{-1})	0,00	0,00
Sólidos totais (mg L^{-1})	15	0,00	0,00	1,00	Sólidos totais (mg L^{-1})	0,89	0,44
Sólidos fixos (mg L^{-1})	16	0,00	0,00	1,00	Sólidos fixos (mg L^{-1})	0,89	-0,44
Sólidos voláteis (mg L^{-1})	17	0,00	0,00	1,00	Sólidos voláteis (mg L^{-1})	0,79	0,60

Tabela 23. Matriz de correlação PCA para o período seco

Correlação matrix/coeficiente	Turbidez (NTU)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Alcalinidade e (mg L^{-1})	Dureza (mg L^{-1})	OD (mg L^{-1})	DBO ₅ (mg L^{-1})	Amônia (mg L^{-1})	Nitrito (mg L^{-1})	Nitrato (mg L^{-1})	NT (mg L^{-1})	PT (mg L^{-1})	Ortofosfato (mg L^{-1})	Sólidos totais (mg L^{-1})	Sólidos fixos (mg L^{-1})	Sólidos voláteis (mg L^{-1})
Turbidez (NTU)	1,00																
Temperatura (°C)	0,74	1,00															
pH	0,36	0,13	1,00														
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	0,73	0,93	0,43	1,00													
Alcalinidade (mg L^{-1})	0,55	0,40	0,85	0,57	1,00												
Dureza (mg L^{-1})	0,54	0,63	0,77	0,85	0,69	1,00											
OD (mg L^{-1})	0,28	-0,07	0,92	0,28	0,71	0,60	1,00										
DBO ₅ (mg L^{-1})	0,18	0,63	-0,26	0,37	0,17	0,08	-0,56	1,00									
Amônia (mg L^{-1})	0,50	0,04	-0,29	-0,13	-0,25	-0,31	-0,23	-0,16	1,00								
Nitrito (mg L^{-1})	-0,51	-0,39	-0,59	-0,50	-0,87	-0,42	-0,58	-0,18	0,23	1,00							
Nitrato (mg L^{-1})	0,51	-0,01	-0,06	-0,03	0,07	-0,25	0,19	-0,35	0,67	-0,36	1,00						
NT (mg L^{-1})	-0,31	-0,61	-0,45	-0,81	-0,47	-0,76	-0,45	-0,10	0,56	0,53	0,13	1,00					
PT (mg L^{-1})	-0,62	-0,48	0,09	-0,22	-0,26	0,00	0,33	-0,62	-0,58	0,18	-0,22	-0,34	1,00				
Ortofosfato (mg L^{-1})	-0,37	-0,38	0,69	-0,04	0,35	0,41	0,75	-0,52	-0,68	-0,19	-0,36	-0,38	0,73	1,00			
Sólidos totais (mg L^{-1})	0,84	0,98	0,26	0,95	0,51	0,70	0,07	0,53	0,10	-0,47	0,08	-0,60	-0,51	-0,33	1,00		
Sólidos fixos (mg L^{-1})	0,84	0,97	0,31	0,96	0,55	0,72	0,15	0,49	0,05	-0,54	0,12	-0,67	-0,44	-0,27	0,99	1,00	
Sólidos voláteis (mg L^{-1})	0,79	0,96	0,13	0,84	0,37	0,60	-0,12	0,63	0,22	-0,26	-0,02	-0,39	-0,66	-0,48	0,96	0,92	1,00

Tabela 24. Autovalores e correlação entre as variáveis originais para o período seco

Autovalores	lambda	value	proportion	cum. Prop.	Correlações com variáveis originais		
					Variáveis	PC1	PC2
Turbidez (NTU)	1	7,88	0,46	0,46	Turbidez (NTU)	0,30	-0,12
Temperatura (°C)	2	4,64	0,27	0,74	Temperatura (°C)	0,32	-0,15
pH	3	2,43	0,14	0,88	pH	0,18	0,34
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	4	1,17	0,07	0,95	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	0,34	0,02
Alcalinidade (mg L^{-1})	5	0,88	0,05	1,00	Alcalinidade (mg L^{-1})	0,26	0,20
Dureza (mg L^{-1})	6	0,00	0,00	1,00	Dureza (mg L^{-1})	0,29	0,21
OD (mg L^{-1})	7	0,00	0,00	1,00	OD (mg L^{-1})	0,12	0,38
DBO ₅ (mg L^{-1})	8	0,00	0,00	1,00	DBO ₅ (mg L^{-1})	0,15	-0,24
Amônia (mg L^{-1})	9	0,00	0,00	1,00	Amônia (mg L^{-1})	-0,01	-0,31
Nitrito (mg L^{-1})	10	0,00	0,00	1,00	Nitrito (mg L^{-1})	-0,23	-0,15
Nitrato (mg L^{-1})	11	0,00	0,00	1,00	Nitrato (mg L^{-1})	0,03	-0,11
NT (mg L^{-1})	12	0,00	0,00	1,00	NT (mg L^{-1})	-0,24	-0,22
PT (mg L^{-1})	13	0,00	0,00	1,00	PT (mg L^{-1})	-0,15	0,33
Ortofosfato (mg L^{-1})	14	0,00	0,00	1,00	Ortofosfato (mg L^{-1})	-0,03	0,46
Sólidos totais (mg L^{-1})	15	0,00	0,00	1,00	Sólidos totais (mg L^{-1})	0,34	-0,12
Sólidos fixos (mg L^{-1})	16	0,00	0,00	1,00	Sólidos fixos (mg L^{-1})	0,35	-0,08
Sólidos voláteis (mg L^{-1})	17	0,00	0,00	1,00	Sólidos voláteis (mg L^{-1})	0,31	-0,20

APÊNDICE VI

Tabela 25. Resultado do IQA para a localidade Café

P1 - Ribeirão Arraial do Café	agosto_2016		outubro_2016		novembro_2016		dezembro_2016		junho_2017		julho_2017		agosto_2017	
	q _i	q _i ^{wi}												
Coliformes	34,7	1,7	84,3	1,9	71,3	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9
pH	85,9	1,7	92,2	1,7	92,5	1,7	87,9	1,7	77,0	1,7	77,0	1,7	85,4	1,7
DBO5	13,6	1,3	81,8	1,6	58,4	1,5	81,8	1,6	98,6	1,6	79,7	1,5	86,0	1,6
Nitrogênio Total	100,0	1,6	99,5	1,6	100,0	1,6	100,0	1,6	62,9	1,5	73,4	1,5	98,7	1,6
Fósforo Total	98,9	1,6	97,4	1,6	97,7	1,6	97,9	1,6	81,0	1,6	81,3	1,6	90,5	1,6
Temperatura	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6
Turbidez	84,8	1,4	81,6	1,4	53,0	1,4	75,7	1,4	88,3	1,4	91,4	1,4	96,2	1,4
Sólidos totais	85,9	1,4	86,0	1,4	86,0	1,4	86,0	1,4	85,5	1,4	85,9	1,4	85,1	1,4
Oxig. dissolvido	21,6	1,7	71,0	2,1	63,9	2,0	20,9	1,7	22,5	1,7	13,4	1,6	20,9	1,7
<i>resultado IQA</i>	51		86		77		69		67		61		70	

P2 - Ribeirão Arraial do Café	agosto_2016		outubro_2016		novembro_2016		dezembro_2016		junho_2017		julho_2017		agosto_2017	
	q _i	q _i ^{wi}												
Coliformes	63,9	1,9	41,0	1,7	53,7	1,8	84,3	1,9	28,6	1,7	84,3	1,9	28,6	1,7
pH	85,2	1,7	92,4	1,7	91,5	1,7	87,9	1,7	85,4	1,7	91,5	1,7	89,8	1,7
DBO5	67,9	1,5	71,8	1,5	63,0	1,5	85,7	1,6	97,3	1,6	84,1	1,6	90,5	1,6
Nitrogênio Total	99,9	1,6	99,6	1,6	100,0	1,6	100,0	1,6	78,7	1,5	77,6	1,5	99,5	1,6
Fósforo Total	98,9	1,6	97,2	1,6	97,8	1,6	97,9	1,6	81,3	1,6	81,4	1,6	90,4	1,6
Temperatura	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6
Turbidez	76,5	1,4	73,0	1,4	61,0	1,4	75,7	1,4	69,1	1,4	83,2	1,4	87,8	1,4
Sólidos totais	86,1	1,4	86,1	1,4	85,9	1,4	86,1	1,4	85,8	1,4	85,5	1,4	85,2	1,4
Oxig. dissolvido	38,9	1,9	35,3	1,8	29,6	1,8	34,0	1,8	71,6	2,1	71,1	2,1	58,5	2,0
<i>resultado IQA</i>	72		67		66		75		70		83		71	

qi: qualidade da i-ésima variável. wi: peso correspondente à i-ésima variável. Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 26. Resultado do IQA para a localidade Celina

P3 - Ribeirão Cachoeira Alegre	agosto_2016		outubro_2016		novembro_2016		dezembro_2016		junho_2017		julho_2017		agosto_2017	
	q_i	q_i^{w_i}												
Coliformes	84,3	1,9	51,0	1,8	51,0	1,8	84,3	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9	68,2	1,9
pH	86,4	1,7	92,2	1,7	92,5	1,7	87,7	1,7	92,0	1,7	92,0	1,7	92,4	1,7
DBO5	68,3	1,5	88,4	1,6	76,4	1,5	88,4	1,6	75,7	1,5	95,9	1,6	98,4	1,6
Nitrogênio Total	100,0	1,6	99,6	1,6	100,0	1,6	100,0	1,6	56,7	1,5	77,6	1,5	98,9	1,6
Fósforo Total	99,0	1,6	97,3	1,6	97,8	1,6	98,0	1,6	77,4	1,5	82,5	1,6	90,2	1,6
Temperatura	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6
Turbidez	77,2	1,4	74,8	1,4	73,2	1,4	63,6	1,4	94,7	1,4	97,4	1,4	85,7	1,4
Sólidos totais	86,1	1,4	85,4	1,4	85,1	1,4	85,8	1,4	84,4	1,4	84,5	1,4	85,5	1,4
Oxig. dissolvido	29,1	1,8	85,4	2,1	72,6	2,1	49,6	1,9	89,8	2,1	90,3	2,2	96,3	2,2
<i>resultado IQA</i>	72		82		79		79		83		88		89	

P4 - Córrego Santo Antônio	agosto_2016		outubro_2016		novembro_2016		dezembro_2016		junho_2017		julho_2017		agosto_2017	
	q_i	q_i^{w_i}												
Coliformes	41,0	1,7	71,1	1,9	64,7	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9
pH	85,4	1,7	92,2	1,7	91,5	1,7	86,4	1,7	85,4	1,7	87,7	1,7	89,8	1,7
DBO5	68,3	1,5	98,2	1,6	54,6	1,5	85,7	1,6	94,0	1,6	91,7	1,6	90,5	1,6
Nitrogênio Total	99,9	1,6	99,6	1,6	100,0	1,6	100,0	1,6	81,6	1,6	77,9	1,5	97,6	1,6
Fósforo Total	98,9	1,6	97,3	1,6	97,7	1,6	97,9	1,6	84,9	1,6	70,0	1,5	90,4	1,6
Temperatura	94	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6
Turbidez	85,5	1,4	87,1	1,4	77,4	1,4	79,4	1,4	94,5	1,4	94,4	1,4	95,7	1,4
Sólidos totais	85,5	1,4	86,0	1,4	86,0	1,4	86,1	1,4	85,3	1,4	85,6	1,4	85,5	1,4
Oxig. dissolvido	70,1	2,1	20,0	1,7	26,7	1,7	15,1	1,6	43,9	1,9	58,8	2,0	62,7	2,0
<i>resultado IQA</i>	75		69		67		66		78		80		85	

qi: qualidade da i-ésima variável. wi: peso correspondente à i-ésima variável. Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 27. Resultado do IQA para a localidade Varjão da Cotia

P5 - Córrego Abundância	agosto_2016		outubro_2016		novembro_2016		dezembro_2016		junho_2017		julho_2017		agosto_2017	
	q_i	q_i^{w_i}												
Coliformes	64,7	1,9	84,3	1,9	81,6	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9	84,3	1,9
pH	92,4	1,7	91,8	1,7	85,4	1,7	82,6	1,7	66,2	1,7	73,6	1,7	85,4	1,7
DBO5	68,6	1,5	76,1	1,5	57,5	1,5	91,1	1,6	54,8	1,5	90,9	1,6	93,5	1,6
Nitrogênio Total	99,9	1,6	99,4	1,6	100,0	1,6	100,0	1,6	80,4	1,6	61,1	1,5	95,9	1,6
Fósforo Total	98,9	1,6	97,3	1,6	97,5	1,6	98,0	1,6	81,0	1,6	80,7	1,6	89,5	1,6
Temperatura	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6
Turbidez	80,6	1,4	70,4	1,4	77,9	1,4	78,6	1,4	73,0	1,4	85,0	1,4	86,1	1,4
Sólidos totais	86,1	1,4	85,7	1,4	86,1	1,4	86,0	1,4	86,1	1,4	86,1	1,4	86,0	1,4
Oxig. dissolvido	88,2	2,2	90,8	2,2	13,5	1,6	33,7	1,8	14,0	1,6	21,2	1,7	77,0	2,1
<i>resultado IQA</i>	85		88		62		75		57		65		87	

P6 - Córrego do Varjão da Cotia	agosto_2016		outubro_2016		novembro_2016		dezembro_2016		junho_2017		julho_2017		agosto_2017	
	q_i	q_i^{w_i}												
Coliformes	84,3	1,9	81,6	1,9	53,7	1,8	84,3	1,9	51,0	1,8	84,3	1,9	81,6	1,9
pH	83,4	1,7	90,6	1,7	90,3	1,7	89,6	1,7	91,2	1,7	91,2	1,7	91,8	1,7
DBO5	19,4	1,3	83,6	1,6	79,2	1,5	83,1	1,6	71,9	1,5	94,2	1,6	100,0	1,6
Nitrogênio Total	99,9	1,6	99,6	1,6	100,0	1,6	100,0	1,6	81,6	1,6	65,0	1,5	97,3	1,6
Fósforo Total	98,1	1,6	97,5	1,6	97,8	1,6	97,9	1,6	80,5	1,6	80,4	1,6	88,9	1,6
Temperatura	94	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6	94,0	1,6
Turbidez	77,1	1,4	90,4	1,4	78,4	1,4	66,1	1,4	67,3	1,4	88,9	1,4	61,2	1,4
Sólidos totais	85,7	1,4	86,0	1,4	50,2	1,4	85,8	1,4	86,0	1,4	85,9	1,4	86,1	1,4
Oxig. dissolvido	57,1	2,0	95,6	2,2	87,0	2,1	51,8	2,0	93,3	2,2	95,3	2,2	98,3	2,2
<i>resultado IQA</i>	71		91		79		80		78		87		89	

qi: qualidade da i-ésima variável. wi: peso correspondente à i-ésima variável. Fonte: Elaborado pela autora.