

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Angela Maria Mendonça

**CONFIABILIDADE DOS PARÂMETROS MONITORADOS EM ÁGUAS
POR SONDA MULTIPARÂMETROS**

Santa Maria, RS.
2016

Angela Maria Mendonça

**CONFIABILIDADE DOS PARÂMETROS MONITORADOS EM ÁGUAS POR
SONDA MULTIPARÂMETROS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Recursos Hídricos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rossarolla Forgiarini

Santa Maria, RS.
2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Mendonça, Angela Maria

Confiabilidade dos parâmetros monitorados em águas por sonda multiparâmetros / Angela Maria Mendonça.-2016.

87 p.; 30cm

Orientador: Francisco Rossarolla Forgiarini

Coorientador: Geraldo Lopes da Silveira

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, RS, 2016


1. Sonda Multiparâmetros 2. Qualidade da água 3. Monitoramento I. Rossarolla Forgiarini, Francisco II. Lopes da Silveira, Geraldo III. Título.

Angela Maria Mendonça

**CONFIABILIDADE DOS PARÂMETROS MONITORADOS EM ÁGUAS
POR SONDA MULTIPARÂMETROS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Recursos Hídricos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

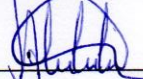
Aprovado em 04 março de 2016:



Francisco Rossarolla Forgiarini, Dr (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Genesio Mario da Rosa, Dr (UFSM)



André Carlos Copetti, Dr (UNIPAMPA)

Santa Maria, RS
2016

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois Ele me deu forças no momento que mais precisei e coragem quando procurei. Agradeço pelas oportunidades que não cessaram, pela força que a fé me restabeleceu em todos os momentos. À Santa Rita de Cássia, à qual sempre que invoco me atende.

Ao Prof. Dr. Francisco Rossarolla Forgiarini, meu orientador e exemplo de profissional, muito obrigada pelas orientações e pela confiança.

Aos meus amigos e Coorientador Prof. Dr. Geraldo Lopes da Silveira e a Profa. Dra. Jussara Cabral Cruz, agradeço o apoio, as orientações, as risadas e a ótima companhia.

Certo dia, ouvi a seguinte frase: “somos um time”, neste sentido, a família é um time que necessita do empenho e dedicação de todos os atletas para que se chegue à vitória. Este Mestrado é mais um “gol” em nossas vidas, aonde a vitória não será apenas minha, mas sim do “meu time”. Cada atleta teve a sua importância e participação neste jogo da vida, sou eternamente grata a vocês, que seguraram a “zaga” neste período de dois anos para que eu pudesse avançar para o “gol”. Desafio lançado e alcançado. Agradeço a todos da Família Mendonça (Edson, Vera, Emanuelle, Isabelle, Marcio, Marieli, Rodrigo e Carine), em especial a nossa “goleira” amada, mãe Nilza, esse amor incondicional, que protege e zela pela nossa família.

Ao meu querido amigo Prof. Dr. Genesio Mario da Rosa, muito obrigada por apostar em mim, agradeço do fundo do coração pela confiança.

Ao colega Marcos Roberto Benso, o meu braço direito na pesquisa, muito obrigado pelo companheirismo, amizade, paciência, a ti a minha gratidão. As técnicas laboratoriais Fernanda Volpatto e Mônica Medeiros por zelar pelo bom andamento da pesquisa.

Ao corpo docente do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental – UFSM que de uma forma ou outra contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Ao órgão financiador da pesquisa o CNPq obrigado pela credibilidade ao investir nas pesquisas.

Aos amigos que conheci no mestrado e que estiveram presentes nesta minha caminhada e junto comigo torceram pelas conquistas realizadas, em especial a Najila da Rocha, ao Ronaldo Kanopf de Araújo, Thais Martinelli e Elenice Broetto Weiler.

Enfim obrigada a todos que participaram desta etapa, pois, direta ou indiretamente me fizeram crescer, tanto pessoalmente como profissionalmente.

RESUMO

CONFIABILIDADE DOS PARÂMETROS MONITORADOS EM ÁGUAS POR SONDA MULTIPARÂMETROS

AUTORA: ANGELA MARIA MENDONÇA
ORIENTADOR: FRANCISCO ROSSAROLLA FORGIARINI

A preocupação com a qualidade da água no território brasileiro está sendo muito debatida atualmente. Com o objetivo de obter informações sobre a qualidade da água no âmbito nacional, criou-se o Programa Nacional de Avaliação da Qualidade das Águas (PNQA). Esse programa é o principal eixo da Rede Nacional de Monitoramento de Qualidade das Águas (RNQA). Para obter os dados da qualidade da água e para que houvesse uma padronização metodológica, foram entregues às federações sondas multiparâmetros, as quais permitem determinar a qualidade da água em tempo real através da leitura de alguns parâmetros. As sondas multiparâmetros apresentam-se no mercado para suprir as exigências básicas para a determinação da qualidade da água, com uma padronização, sendo que o custo para a adoção dessas sondas dependerá dos parâmetros a serem lidos. Quanto mais parâmetros avaliados, maior será seu custo, podendo inviabilizar o monitoramento. As sondas básicas avaliam ao mesmo tempo parâmetros como: oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, sólidos totais em suspensão, potencial redox, temperatura, pH e turbidez. Esses parâmetros permitem inferir sobre a qualidade da água tendo como vantagem disponibilizar os resultados em alguns minutos. Porém, os resultados apresentados são confiáveis? Neste contexto, objetivou-se com esta dissertação avaliar a confiabilidade dos dados apresentados pela sonda multiparâmetros para o monitoramento de águas superficiais, determinou-se e comparou-se estatisticamente os resultados apresentados pela sonda multiparâmetros da marca Aquaread AP 1000 com equipamentos e metodologias utilizados por laboratórios tradicionais. Foram determinados: o tempo de submersão da sonda para que todos os seus parâmetros fossem estabilizados e ainda o tempo de transporte para que não ocorresse alteração dos valores das amostras determinadas a campo, compararam-se suas leituras com os métodos tradicionais e criou-se um protocolo de operação da sonda. Os resultados apresentados na pesquisa mostraram que o tempo médio indicado para a estabilização dos parâmetros é de 20 minutos. Em relação à conservação das amostras de águas coletadas a campo, não se observou diferença significativa com as leituras no decorrer do tempo. A sonda multiparâmetros não apresentou valores confiáveis a fim de afirmar a qualidade da água, pois ocorreu uma alta discrepância entre os equipamentos individuais, análise de laboratório em relação à sonda, sendo necessária uma correção de cada parâmetro.

Palavras-chave: Sonda Multiparâmetro; qualidade da água; monitoramento.

ABSTRACT

RELIABILITY OF PARAMETERS MONITORED IN WATER WITH MULTIPARAMETER PROBE

**AUTHOR: ANGELA MARIA MENDONÇA
ADVISOR: FRANCISCO ROSSAROLLA FORGIARINI**

Concern over water quality in Brazil is being hotly debated currently. In order to obtain information about the water quality at the national level, it was created the National Program for Assessment of Water Quality (PNQA). This program is the main axis of the National Network for Water Quality Monitoring (RNQA). To obtain water quality data and to create a standardized procedure, multiparameter probes were delivered to the federations, which allow determining the quality in real time through a few parameters. The multiparameter probes are presented in the market to supply the basics requirements to determine water quality with standardization, and the cost for the adoption of these probes will depend on the parameters. The more parameters evaluated, the higher its cost and it can derail monitoring. The basic probes simultaneously evaluate parameters such as dissolved oxygen, conductivity, total suspended solids, redox potential, temperature, pH and turbidity. These parameters allow inferences about the water quality and it has the advantage of providing results within minutes. However, the results are reliable? In this context, the aim of this thesis was to evaluate the reliability of the data presented by the multiparameter probe for monitoring of surface water, which was determined and compared to the results presented by multiparameter probe mark Aquaread AP 1000 with used equipment and methodologies by traditional laboratories. The time of immersion of the probe was determined for all its parameters were stabilized, the transport time so that did not occur changes in the sample values determined in field, we compared their readings with traditional methods and created a protocol probe operation. The results presented in research showed that the average time recommended for stabilization of parameters is 20 minutes. Regarding the conservation of water samples collected in the field, there was no significant difference in the readings over time. The multiparameter probe showed no reliable values in order to assert the water quality due to a high discrepancy between individual equipment, laboratory analysis regarding the probe, being a correction of each parameter required.

Keywords: Multiparameter probe; water quality; monitoring.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da área de estudo, Município de Frederico Westphalen-RS.....	28
Figura 2 -Imagem parcial do local e equipamentos para a realização do monitoramento no Lajeado do Pardo, Frederico Westphalen-RS, maio 2015.	30
Figura 3 - Imagens do agitador de bancada com as amostras de água com e sem conservação da amostra (a;b;c). Na figura d a rotatividade do agitador para simular o transporte das amostras de água, Frederico Westphalen-RS, maio 2015.....	31
Figura 4 – Imagem do Oxímetro INSTRUTHERM MO- 900, método eletrométrico, utilizado para a determinação do Oxigênio Dissolvido em laboratório, Frederico Westphalen, maio 2015.	32
Figura 5 - Turbidímetros utilizados para determinar a Turbidez em laboratório, (a) Turbidímetro Quimis, (b) Turbidímetro McFarland MCF-500.	34
Figura 6 – Vidraria utilizada para determinar Sólidos Totais Dissolvidos em laboratório, (a, b) conjunto filtrante e adaptar ao kitassato, aparelho de vácuo, (c) cadinho de porcelana, (d) estufa a ar marca Tecnal, TE-394/2 e (e) filtro de fibra de vidro.	36
Figura 7 - Condutivímetros utilizados para determinar a Condutividade Elétrica em laboratório, (a) Condutivímetro LT- Lutron, (b) Condutivímetro BEL Engineering.	37
Figura 8 - ORP Meter AZ8651 utilizados para determinar Oxi-redução em laboratório....	39
Figura 9 - pH-metros utilizados para determinar o Potencial Hidrogeniônico em laboratório, (a) pH-metro Marca LT-Lutron, (b) pH- metro TECNOPON e (c) pH-metro TEKNA T-1000.	40
Figura 10 - Imagem parcial do local (Lajeado do Pardo) usado nas avaliações do tempo de estabilização da sonda multiparâmetros, (a e b) tempo de estabilização no regime laminar; (c e d) tempo de estabilização no regime turbulento, Frederico Westphalen, maio 2015.	41
Figura 11 – Imagem da sonda Multiparâmetros AP 1000.	42
Figura 12 – Imagem da sonda e dos sensores Sonda Multiparâmetros AP 1000.	43
Figura 13 - Palmtop da Sonda Multiparâmetros AP 1000.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Solubilidade do O ₂ na água (Saturação em função da temperatura).	22
Tabela 2 - Valores de Condutividade Elétrica em águas	24
Tabela 3 - Relação da água e seus respectivos intervalos de pH.	26
Tabela 4 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias do oxigênio dissolvido versus o tempo de transporte.	51
Tabela 5 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias do potencial hidrogeniônico versus tempo de transporte.	52
Tabela 6 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias da turbidez versus o tempo de transporte.	58
Tabela 7 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias da Condutividade Elétrica versus tempo de transporte.	58
Tabela 8 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias dos Sólidos Totais Dissolvidos versus tempo de transporte.	64
Tabela 9 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias do Oxi-Redução (ORP) versus o tempo de transporte.	64

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
CE	Condutividade Elétrica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
ORP	Oxi-redução
pH	Potencial hidrogeniônico
PNQA	Programa Nacional de Qualidade de Águas
PNRH	Política Nacional dos Recursos Hídricos
RNQA	Rede Nacional de Monitoramento de Qualidade das Águas
SINGREH	Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
STD	Sólidos Totais Dissolvidos

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Tempo de estabilização dos parâmetros Oxigênio Dissolvido (mg/L); Salinidade (PSU); Sólidos Totais Disponíveis (mg/L); Condutividade Elétrica (uS/cm); Potencial Hidrogeniônico (mol/L); Potencial Oxi-Redução (mV).....	43
Gráfico 2 - Efeito do tempo de transporte em relação à concentração de Oxigênio Dissolvido com o Oxímetro MO-900 e com a Sonda AP1000; 2-a Sem Conservação da amostra; 2-b Com conservação da amostra; e 2-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação à amostra.	49
Gráfico 3 - Efeito do tempo de transporte em relação a concentração do Potencial Hidrogeniônico com o pHmetro LT- Lutron e com a Sonda AP1000; 3-a Sem Conservação da amostra; 3-b Com conservação da amostra; e 3-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação a amostra.	53
Gráfico 4 - Leituras do pH em laboratório com solução conhecida pH 7,0mol/L.	54
Gráfico 5 - Efeito do tempo de transporte em relação à concentração de turbidez com Turbidímetro e com a Sonda AP1000; 5-a Sem Conservação da amostra; 5-b Com conservação da amostra; e 5-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação à amostra.	56
Gráfico 6 - Leituras da sonda multiparâmetros em diferentes concentrações de formazina.	57
Gráfico 7 - Efeito do tempo de transporte em relação à concentração de Condutividade Elétrica determinada pelo condutivímetro e com a Sonda AP1000; 7-a Sem Conservação da amostra; 7-b Com conservação da amostra; e 7-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação à amostra.	60
Gráfico 8 - Leitura de Condutividade Elétrica com a Sonda Multiparâmetro, com solução padrão de 84uS/cm.	61
Gráfico 9 - Efeito do tempo de transporte em relação à concentração de Sólidos Totais Dissolvidos pelo método gravimétrico e com a Sonda AP1000; 9-a Sem Conservação da amostra; 9-b Com conservação da amostra; e 9-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação à amostra.	62
Gráfico 10 - Efeito do tempo de transporte em relação ao Potencial Oxi-redução pelo equipamento ORPmeter e com a Sonda AP1000; 10-a Sem Conservação da amostra; 10- Com conservação da amostra; e 10-c Desvio Padrão dos equipamento.	65
Gráfico 11 - Relação da concentração de Oxi-redução (ORP) com a concentração de pH.	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 ANTECEDENTES	14
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 GESTÃO E INDICADORES AMBIENTAIS	16
3.2 MONITORAMENTO LIMNOLÓGICO	17
3.3 LEI DAS ÁGUAS	18
3.3.1 Agência nacional das águas	19
3.3.2 Programas de monitoramento de qualidade da água	20
3.4 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA	21
3.4.1 Oxigênio dissolvido	21
3.4.2 Turbidez	22
3.4.3 Sólidos totais dissolvidos	23
3.4.4 Condutividade elétrica	23
3.4.5 Potencial oxi-redução (REDOX)	24
3.4.6 Temperatura	24
3.4.7 Salinidade	25
3.4.8 Potencial hidrogeniônico (pH)	25
3.5 USO DA SONDA MULTIPARÂMETROS	26
4. MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1 MATERIAL	27
4.1.1 Caracterização da área de estudo	27
4.1.2 Equipamentos laboratoriais	28
4.1.3 Sonda multiparâmetros Aquaread AP 1000	29
4.2 MÉTODOS	29
4.2.1 Determinação dos parâmetros de qualidade da água com métodos e equipamentos tradicionais in loco e em laboratório	30
4.2.2 Determinação de parâmetros com a sonda multiparâmetro Aquaprobe modelo AP 1000	40
4.3 ANÁLISE DA VARIÂNCIA (ANOVA)	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 SONDA MULTIPARÂMETROS: TEMPO DE SUBMERSÃO PARA ESTABILIZAÇÃO	44
5.2 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DETERMINADOS PELOS MÉTODOS TRADICIONAIS E PELA SONDA MULTIPARÂMETROS: ANÁLISE DO EFEITO DO TRANSPORTE	47
5.2.1 Oxigênio dissolvido	47
5.2.2 Potencial hidrogeniônico (pH)	51
5.2.3 Turbidez	55
5.2.4 Condutividade elétrica	58

5.2.5 Sólidos totais dissolvidos	61
5.2.5 Oxi-redução (ORP).....	64
5.3 PROTOCOLO DE UTILIZAÇÃO DA SONDA MULTIPARÂMETROS	67
5.3.1 Calibração	67
5.3.2 Erros da Sonda	70
6. CONCLUSÕES.....	70
7. RECOMENDAÇÕES.....	73
8. REFERÊNCIAS	74
APÊNDICE A – ANOVA DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO.....	79
APÊNDICE B – ANOVA DO POTENCIAL HIDROGÊNICO	80
APÊNDICE C – ANOVA DA TURBIDEZ	81
APÊNDICE D – ANOVA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	81
APÊNDICE E - ANOVA DO SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS	82
APÊNDICE F – ANOVA DO POTENCIAL OXI-REDUÇÃO	83
ANEXO I.....	85
ANEXO II.....	87
ANEXO III.....	89

1 INTRODUÇÃO

1.1 ANTECEDENTES

A problemática em relação à qualidade da água no Brasil vem sendo apresentada diariamente em telejornais, colocando a sociedade a par das dificuldades de gestão deste recurso natural. Neste contexto, torna-se necessário a implantação de estratégias para a melhoria da qualidade da água. Porém sempre haverá opiniões divergentes dificultando ou prejudicando a tomada de decisões pelos gestores em relação ao planejamento dos recursos hídricos.

Com o intuito de oferecer a sociedade informações padronizadas de qualidade das águas no território nacional, em março de 2014 ocorreu o lançamento da Rede Nacional de Monitoramento de Qualidade das Águas (RNQA), como o objetivo de identificar as áreas críticas em relação à poluição hídrica no país e assim apoiar na fiscalização das águas no território Nacional.

A Agência Nacional de Águas investiu neste programa R\$ 9,54 milhões em equipamentos, que estão sendo disponibilizados a 15 estados e ao Distrito Federal. Dentre esses equipamentos estão as sondas multiparamétricas de qualidade das águas, que permitem a determinação da qualidade da água em campo e seus resultados podem ser apresentados em tempo quase real, pois necessita que um operador vá até o local com o equipamento.

Entretanto, pode haver incertezas quanto aos valores lidos dos parâmetros de qualidade informado pelas sondas, pois muitos fatores externos a sonda interferem nas medidas. Por exemplo, o ângulo detector para luz incidente interfere nos valores de turbidez (MICHAEL, 1998) e as concentrações de saturação de oxigênio dissolvido variam em função da temperatura, da pressão e da salinidade da água (FIORUCCI E BENEDETTI FILHO, 2011). Essas incertezas podem gerar uma tomada de decisão equivocada e/ou precipitada por parte do profissional responsável pelo uso da sonda em relação aos dados apresentados no estudo de qualidade da água no manancial analisado.

Portanto, o problema da presente pesquisa é: as sondas Multiparâmetros utilizadas para determinar a qualidade da água fornecem confiabilidade em seus resultados quando comparados aos métodos tradicionais? Neste contexto, esta pesquisa avaliará a confiabilidade dos dados apresentados por sondas multiparâmetros para o monitoramento da qualidade da água superficial. A sonda estudada tem uma ampla aceitação de mercado, determina todos os

parâmetros da RNQA e é de fácil utilização, para comparação com métodos tradicionais de avaliação da qualidade da água.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a confiabilidade dos dados apresentados por uma sonda multiparâmetros para o monitoramento da qualidade de águas superficiais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os parâmetros de qualidade da água com métodos e equipamentos tradicionais de laboratório e com sonda multiparamétrica;
- Avaliar os fatores que podem interferir na confiabilidade dos resultados obtidos com a sonda;
- Comparar estatisticamente os resultados da sonda com os equipamentos tradicionais de avaliação da qualidade da água utilizados em laboratório;
- Elaborar protocolo para utilização da sonda multiparamétrica.

2.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está distribuída e organizada da seguinte forma:

- ✓ Capítulo 2: revisão bibliográfica, abordando a legislação para gerenciamento de recursos hídricos, os parâmetros de avaliação da qualidade da água e os monitoramentos da qualidade da água em tempo quase real.
- ✓ Capítulo 3: materiais e métodos utilizados, descrevendo a área de estudo e os métodos para o levantamento dos dados em laboratório, tratamento estatístico e métodos de análise para cada uma das etapas do trabalho.
- ✓ Capítulo 4: resultados e discussão, com análise e discussão dos resultados obtidos na aplicação de cada uma das metodologias.
- ✓ Capítulo 5: conclusão geral a respeito dos resultados obtidos e recomendações para trabalhos futuros.
- ✓ Capítulo 6: Criação de protocolo de procedimentos para calibração da Sonda Multiparâmetros.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizada revisão bibliográfica, abordando os temas mais pertinentes ao trabalho realizado. Primeiramente serão apresentados conceitos sobre a gestão ambiental e qual a sua função no gerenciamento dos recursos hídricos.

A seguir, tem-se uma revisão sobre os indicadores ambientais utilizados para a avaliação da saúde ambiental, voltada principalmente a qualidade da água.

Na sequência serão apresentadas às leis brasileiras voltadas ao gerenciamento dos recursos hídricos, abordando a criação da Lei Nº 9.433/97 Lei das Águas, e a formação da Agência Nacional de Água, tendo como objetivo atual da ANA o monitoramento da qualidade da água em tempo real.

Por fim, será feita uma revisão de alguns parâmetros utilizados para determinar a qualidade da água, abordando as importâncias destes e quais as concentrações definidas pela legislação de potabilidade da água.

3.1 GESTÃO E INDICADORES AMBIENTAIS

Gestão ambiental é o ato de administrar, dirigir ou reger os ecossistemas naturais e sociais em que se insere o homem, individual e socialmente, num processo de interação entre as atividades que exerce, buscando a preservação dos recursos naturais e das características essenciais do entorno, de acordo com padrões de qualidade (MOTA, 2008 *apud* PHILIPPI JR E BRUNA, 2004).

Um aspecto relevante da gestão ambiental é que sua introdução requer decisões nos níveis mais elevados da administração e, portanto, envia uma clara mensagem à organização de que se trata de um compromisso corporativo. A gestão ambiental pode se tornar também um importante instrumento para as organizações privadas ou públicas em suas relações aos consumidores (NILSSON, 1998).

Para realizar uma gestão ambiental necessita-se realizar um planejamento ambiental, assim Cavalcanti et al. (1997) *apud* Cabral (2005) explicam que o planejamento ambiental mostra as regulações das organizações como um todo. Normalmente, estas regulações incluem os sistemas ambientais locais específicos de um município e/ou região, compreendendo as funções ecológicas, que servem de base para avaliar os impactos ambientais e esclarecer as formas de uso e ocupação do solo, criando subsídios e normas de racionalidade na utilização dos sistemas ambientais.

Por meio de um modelo de gestão ambiental pode-se obter alguns índices de qualidade ambiental, sendo que um dos indicadores mais utilizados para avaliar a saúde de um ecossistema é a qualidade da água. Este indicador pode ser utilizado para analisar uma situação específica, inserido no contexto de uma bacia hidrográfica, refletindo as ações antrópicas desenvolvidas na bacia. Com isso, torna-se importante a elaboração de um índice de qualidade da água levando em consideração somente as variáveis ambientais críticas que afetam determinado corpo hídrico (DA SILVA & JARDIM, 2006).

Para que ocorra o desenvolvimento e aplicação da gestão ambiental é necessário um monitoramento. Braga et al. (2002) argumentam que a prática de monitoramento ambiental deve ser por meio da qualidade da água, pois existem padrões legais que devem ser atendidos, uma vez que a poluição da água é um dos principais problemas ambientais da atualidade. Portanto, busca-se um direcionamento mais rigoroso para manter a saúde ambiental, visto que a água é um dos recursos naturais de uso mais intensivo e diversificado pelo ser humano. Alguns autores como Margalef (1994) explicam que existem várias formas para controlar a qualidade de água de um rio, pois este é um complexo de equilíbrio e quando modificada as características físicas e químicas da água, a bacia hidrográfica se desestabiliza, prejudicando a “saúde” do ecossistema terrestre e aquático, no entanto é muito importante o monitoramento da ocupação do uso do solo para assim entender a causa prováveis de contaminações.

Portando para que ocorra o monitoramento ambiental, faze-a necessários alguns indicadores ambientais, esses indicadores ambientais são estatísticas selecionadas que representam ou resumem alguns aspectos do estado do meio ambiente, dos recursos naturais e de atividades humanas relacionadas (MMA, 2015). Alguns aspectos são considerados de suma importância quando se trabalha com indicadores ambientais, como a quantidade de matéria orgânica, qualidade da água, qualidade do solo e a composição da biodiversidade animal e vegetal.

Estes indicadores, por sua vez, podem ser medidos de diferentes formas, considerando que o indicador é uma medida, e não um simples instrumento de previsão ou estatística propriamente dita, as evidências analisadas e observadas são dadas por alguns parâmetros instituídos legalmente.

3.2 MONITORAMENTO LIMNOLÓGICO

Conceitualmente o monitoramento limnológico estuda a qualidade da água de ecossistemas aquáticos continentais, incluindo rios e lagos. Para um monitoramento é

necessário o conhecimento de parâmetros físico-químicos da água, pois são de grande importância para o conhecimento do ambiente. A identificação dos padrões de variação das condições ambientais, tanto dentro dos rios e reservatórios como em seu entorno têm implicações nas características limnológicas (WETZAL, 2001).

Sabe-se que a água é um recurso natural com características peculiares. Righes (2000) define a água sem cor, cheiro ou sabor, sendo ela transparente em seu estado de pureza, quimicamente é formada por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, suas ligações formam um ângulo de 105° , criando um dipolo. Essa característica permite a água ser considerada como solvente universal.

Portando a água no contexto global possui diferentes atribuições, como o consumo direto, matéria-prima e constituinte do ecossistema. Essa multiplicidade dá à água grau de importância elevada, muito necessária para a vida terrestre, porém é dotada de um valor econômico, exigindo assim, normatização e fiscalização para seu uso e assegurando uma qualidade para cada uso. Neste contexto no Brasil criou a Lei das Águas a fim de regularizar o uso deste bem natural.

3.3 LEI DAS ÁGUAS

No Brasil, a gestão dos recursos hídricos começou a ser difundida com o Decreto nº 24.643 de 10 de julho de 1934, o Código das Águas. Este decreto relata as primeiras definições para o uso das águas, considerando que as águas públicas podem ser de uso comum e domiciliar, definindo também as águas particulares, as nascentes e todas as águas situadas em terrenos. Divide as águas públicas em relação às prioridades, neste caso, os Municípios, Estado e União.

Em 8 de janeiro de 1997, criou-se a conhecida Lei das Águas, após 63 anos utilizando apenas o decreto, observou-se que não estava sendo suficientemente para a proteção dos recursos hídricos. Desta forma, com o intuito de assegurar a proteção dos recursos hídricos, instituiu a Lei Federal nº 9.433/97, a qual dispõe sobre a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH), cujos objetivos são: assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequada para cada uso; a utilização racional dos recursos hídricos, com vista desenvolvimento sustentável; e a preservação e defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais (BRASIL, 1997).

Essa Lei garante o direito de todos os brasileiros a ter acesso ao uso da água e se baseia em seis princípios fundamentais, que são: a água é um bem de domínio público; a água é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico; em situação de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais; a gestão dos recursos hídricos deve ser sempre proporcional ao uso múltiplo das águas; a bacia hidrográfica é a unidade territorial para a implementação da política nacional de recursos hídricos e atuação do sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos; a gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e contar com a participação do poder público, dos usuários e das unidades (BRASIL, 1997).

Com isso, através da Lei das Águas, criou-se o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH), com o intuito de organizar e planejar o gerenciamento das águas brasileiras dotou-se uma matriz de desenvolvimento com entidades federais, estaduais, os comitês de bacias hidrográficas. Portando com essa matriz foi possível descentralizar a gestão tornando-a democrática e participativa para as possíveis tomadas de decisões perante o uso comum dos recursos hídricos.

3.3.1 Agência nacional das águas

Em 17 de julho de 2000, o Congresso Nacional decreta e sanciona a Lei 9.984 que dispõe sobre a criação da Agência Nacional de Águas – ANA, entidade federal de implementação da PNRH e de coordenação do SINGREH. A ANA possui características institucionais e operacionais, ou seja: disciplinar a implementação, a operacionalização, o controle e a avaliação dos instrumentos de gestão criados pela PNRH. Seu aspecto de regulação ultrapassa os limites das bacias hidrográficas com rios de domínio da União, pois alcança aspectos institucionais relacionados à regulação dos recursos hídricos no âmbito nacional.

Compete à Agência Nacional de Águas:

- ✓ Criar condições técnicas para implementar a Lei das Águas;
- ✓ Promover a gestão descentralizada e participativa, em sintonia com os órgãos e entidades que integram o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos;
- ✓ Implantar instrumentos de gestão previstos na Lei 9.433/97, dentre eles: outorga preventiva e de uso de recursos hídricos, a cobrança pelo uso da água e a fiscalização desses usos;

- ✓ Buscar soluções adequadas para dois graves problemas do país: secas prolongadas (especialmente no Nordeste) e a poluição dos rios.

3.3.2 Programas de monitoramento de qualidade da água

Com o cumprimento da Lei 9.433/97 torna-se necessário a aplicação de tecnologias para o monitoramento da qualidade dos recursos hídricos brasileiros. Segundo Tundisi (2006), o suporte tecnológico inicia-se com o aperfeiçoamento e a modernização de redes de monitoramento para montar um banco de dados sobre a oferta e a qualidade da água. Neste contexto, a variabilidade espacial da oferta de águas atmosféricas superficiais e subterrâneas deve ser determinada através de redes adequadas de monitoramento (BRAGA et al., 2006).

Em 2008 através da Circular nº 026/2008 ocorreu à formalização do Programa Nacional de Avaliação de Qualidade de Água-PNQA, com os seguintes objetivos: i) eliminar as lacunas geográficas e temporais no monitoramento de qualidade de água; ii) tornar as informações de qualidade de água comparáveis em âmbito nacional; iii) aumentar a confiabilidade das informações de qualidade de água; iv) avaliar, divulgar e disponibilizar a sociedade as informações de qualidade de água (PNQA, 2015).

Para a obtenção dos dados do Programa Nacional de Avaliação de Qualidade de Água, atualmente no Brasil existem 1.340 pontos de monitoramento de qualidade da água, nos quais são feitas análises de quatro parâmetros considerados básicos, sendo eles: Potencial Hidrogeniônico – pH, oxigênio dissolvido - OD, condutividade elétrica – CE e temperatura, são realizados o monitoramento da qualidade da água durante as campanhas de medição de vazão. Esses quatro parâmetros têm seus resultados obtidos automaticamente por meio de sondas multiparamétricas que são postas em contato com os corpos d'água, não necessitando de coleta de amostra de água, nem a realização do transporte e análise de amostras de água em laboratórios (PNQA, 2015).

Por não ser viável o monitoramento em tempo real de todos os parâmetros que indicam as alterações antrópicas, torna-se importante focar-se em parâmetros capazes de ser amostrados em campo e assim indicar possíveis tipos de poluentes. Porém, estes quatro parâmetros analisados podem indicar um potencial poluidor físico-químico. Assim constatando a poluição algumas outras análises deverão ser realizadas, como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_{5,20}), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio, Metais pesados, óleos e graxas entre outros, permitindo comprovar influências antrópicas e avaliar adequadamente a evolução da qualidade das águas.

3.4 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

Para Valente e Gomes (2005) a qualidade de água é o resultado de um conjunto de parâmetros físicos, químicos e biológicos que descrevem a sua natureza. Dependendo da qualidade, a água poderá ser usada diretamente ou necessitar de tratamento. Cutolo (2009) ressalta que a poluição da água ocasiona vários impactos negativos ao meio ambiente, levando em consideração não só os prejuízos para a saúde pública, mas também o mau uso da água, sendo que além de inferir negativamente sobre a fauna e flora aquáticas, provoca o assoreamento e a eutrofização, induzindo aspectos estéticos desagradáveis e prejudicando economicamente o ambiente.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que é um órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente, que estabeleceu a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e o seu enquadramento nas condições e padrões de lançamento de efluentes. E o Ministério da Saúde, com a portaria Nº 518 de março de 2004, estabeleceu os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da água para o consumo humano (BRASIL, 2005).

3.4.1 Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD) é essencial para os organismos aeróbicos. Durante a estabilização da matéria orgânica as bactérias fazem o uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo vir a causar uma redução na concentração de oxigênio dissolvido. O OD é o principal parâmetro de caracterização dos efeitos da poluição da água por despejos orgânicos (VON SPERLING, 1996).

Para Ferreira e Pádua (2010) o conteúdo de oxigênio das águas naturais varia com a temperatura, a salinidade, a turbulência, a atividade fotossintética das algas e plantas, e com a pressão atmosférica. Os autores acrescentam que a solubilidade do oxigênio diminui conforme a temperatura e a salinidade aumentam, portanto a quantidade de oxigênio que se dissolve a 0°C é mais que o dobro da que se dissolve a 35°C. O oxigênio dissolvido pode ser expresso em mg/L ou em termos de percentual de saturação, uma importante observação é que conforme a temperatura aumenta a saturação do oxigênio diminui como podemos observar na tabela 1.

Tabela 1 - Solubilidade do O₂ na água (Saturação em função da temperatura).

Temperatura °C	O ₂ dissolvido em mg/L
0	14,62
3	13,48
6	12,48
9	11,59
12	10,83
15	10,15
18	9,54
21	8,99
24	8,53
27	8,07
30	7,63

Fonte: Eaton et al. (2005).

A determinação das concentrações de OD é uma etapa fundamental na verificação da qualidade da água porque o oxigênio é envolvido em quase todos os processos biológicos e químicos nos corpos d'água. Concentrações abaixo de 5 mg/L podem afetar adversamente o funcionamento e a sobrevivência de comunidades biológicas e abaixo de 2 mg/L pode levar a morte excessiva de peixes (FERREIRA E PÁDUA, 2010).

3.4.2 Turbidez

A turbidez expressa de forma simplificada é a transparência da água. A turbidez deve-se à presença de matéria particulada em suspensão na água, tal como matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, fitoplâncton e outros organismos microscópicos planctônicos ou não (FERREIRA E PÁDUA, 2010). Estas partículas podem servir de abrigo para microrganismos patogênicos e reduzir a penetração à luz, prejudicando a fotossíntese.

Para Von Sperling (1996) a turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva à mesma. A turbidez na água é causada por materiais em suspensão, como por exemplo, argila, silte, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, compostos orgânicos solúveis coloridos, plâncton e outros organismos microscópicos. A presença destas partículas provoca a dispersão e absorção da luz, deixando a água com aparência turva (HELLER, 2006).

3.4.3 Sólidos totais dissolvidos

Os sólidos totais dissolvidos (STD) são a soma de todos os constituintes químicos dissolvidos na água, são importantes para definir as condições ambientais, baseado na premissa de que estes sólidos podem causar danos à vida aquática em geral. Quanto maior a concentração de sedimentos menor a incidência de luz, destruindo organismos fotossintetizantes (PARRON, 2011).

Para Ferreira e Pádua (2010) o excesso de sólidos dissolvidos na água pode causar alterações no sabor e alguns problemas de corrosão, pois substâncias presentes nos corpos hídricos, em forma de sólidos dissolvidos, podem conter íons orgânicos e íons inorgânicos (como carbonetos, bicarbonato, cloreto, sulfato, fosfato, nitrato, cálcio, magnésio e sódio) que em concentrações elevadas são prejudiciais à saúde (PARRON, 2011).

Segundo o padrão de potabilidade da OMS, o limite máximo permissível de STD na água é de 1.000 mg/L. Entretanto, ao classificar as águas, a concentração de STD oscila de 0 a 10.000 mg/L, em águas doces os Sólidos Totais Dissolvidos (STD) são inferiores a 1.000 mg/L; salobras STD entre 1.000 e 10.000 mg/L e Salgadas maior de 10.000 mg/L (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000 *in* LEMOS & MEDEIROS, 2006).

3.4.4 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (CE) representa a propriedade de um sistema aquoso contendo íons conduzir a corrente elétrica. Considerando-se que a CE depende da concentração de íons, quanto maior a concentração iônica, maior será a capacidade de a solução conduzir corrente elétrica. A CE na água depende da quantidade de sais dissolvidos, a sua relação é proporcional, ou seja, como há uma relação de proporcionalidade entre o teor de sais dissolvidos e a condutividade elétrica, pode-se estimar o teor de sais pela medida de condutividade de uma água em uma dada temperatura, ou seja, o seu teor salino é aproximadamente dois terços do valor obtido para a condutividade (PEDROSA e CAETANO, 2002; PÁDUA, 2005). A unidade de medida é o mho/cm, ou o $\mu\text{mho/cm}$, ou o S/cm (Siemens/cm), ou o $\mu\text{S/cm}$ (o mho/cm é equivalente ao S/cm). (ABNT-NBR 14340/1999).

A condutividade elétrica tem aplicação prática indicando o grau de mineralização da água e indica as variações nas concentrações de minerais dissolvidos. Em água destilada a condutância deve ser menor do que 2 $\mu\text{mho/cm}$. Na tabela 2 são apresentados valores de condutividade elétrica em águas.

Tabela 2 - Valores de Condutividade Elétrica em águas

Condutividade Elétrica (CE) da água ($\mu\text{mho/cm}$) a $T = 25^\circ\text{C}$	
Água pura	0,055
Água destilada	0,5-5,0
Água da chuva	5,0-30,0
Água do oceano	45000-55000
Água subterrânea normal	30

Fonte: (SCHOELLER, 1962; MATTHESS, 1982).

3.4.5 Potencial oxirredução (REDOX)

As reações de oxidação e redução que aparecem na água naturalmente e se caracterizam pela influência de elétrons transferidos de um para outro íon. As reações de oxidação-redução (redox) tendem a ser muito mais lentas que as reações de ácido-base, especialmente na ausência de catalizadores bioquímicos. Nos processos de redox alguns elementos químicos tem participação predominante, como o carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre, ferro e manganês (MENEZES, 1992).

O potencial de oxidação-redução (Redox ou Eh) e o potencial hidrogeniônico (pH) exercem influência significativa nos processos de especiação química, sendo controlados diversos fatores nos diferentes meios (águas subterrâneas, superficiais, sedimentos, etc.). O Eh e o pH do sistema de águas controlam as reações da maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos (Dragun, 1988) e estes parâmetros variam de forma significativa, pois dependem das espécies químicas em solução e da profundidade (TEIXEIRA et al, 1999).

O potencial redox (ORP) é usado para avaliar a disponibilidade de elétrons para as reações de oxirredução, e conseqüentemente estabelecer espécies quimicamente predominantes. Para Jardim (2014) o parâmetro ORP precisa ser analisado com muita cautela, pois, uma vez que a cinética em condições de equilíbrio termodinâmico em ambientes complexos que se alteram constantemente, ou seja, em sistemas aquáticos ocorre uma constante alteração do oxirredução.

3.4.6 Temperatura

A temperatura é um fator que influencia praticamente todos os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem na água. A queda da temperatura reduz a agitação térmica das moléculas, aumentando o número de pontes de hidrogênio e tornando-as cada vez mais

eficazes, reduzindo a distância média entre as moléculas com um consequente aumento da densidade da água. A partir da temperatura, agregados de moléculas de água começam a adquirir uma estrutura mais fixa e simétrica, na qual um átomo de oxigênio fica tetraedricamente cercado por quatro átomos de hidrogênio e cada átomo de hidrogênio por somente dois de oxigênio (ESTEVES, 1998).

A temperatura é a medição da intensidade de calor, como origem natural ocorre a transferência de calor por irradiação, condução e convecção (atmosfera e solo). A variação da temperatura por meio antrópico pode se dar, por exemplo, pela água de torres de resfriamento e despejos industriais. A importância de medir a temperatura é que em altas temperaturas aumenta a taxa de reações químicas e biológicas, e diminuem a solubilidade dos gases (ex: oxigênio dissolvido) e aumentam a taxa de transferência dos gases (que pode gerar mau cheiro) (VON SPERLING, 1996).

3.4.7 Salinidade

A salinidade representa a presença de sais neutros, tais como cloretos e sulfatos de cálcio, magnésio, sódio e potássio. De modo geral, a salinidade excessiva é mais própria para águas subterrâneas que as superficiais, sendo, porém, influenciada pelas condições geológicas dos terrenos banhados ou lixiviados (FERREIRA E PÁDUA, 2010).

Segundo Esteves (1998) a salinidade pode ter grande influência sobre a estratificação dos corpos d'água, visto que a densidade da água aumenta com a elevação da concentração de sais. Este parâmetro é de grande importância para a caracterização das massas de água, já que determinam diversas propriedades físico-químicas, entre elas a densidade da água, o tipo de fauna e flora e os potenciais usos da água.

3.4.8 Potencial hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) da água é a medida da atividade dos íons hidrogênio e expressa a intensidade de condições ácidas ($\text{pH} < 7,0$) ou alcalinas ($\text{pH} > 7,0$). As águas naturais tendem a apresentar pH próximo da neutralidade devido a sua capacidade de tamponamento. Porém as características do solo podem contribuir para a elevação ou redução natural do pH (FERREIRA E PÁDUA, 2010). A medida do pH é uma das análises mais importantes para a caracterização físico-química da água e essa avaliação é utilizada praticamente em todas as fases do tratamento de efluentes ou da água potável. São

dependentes do pH alguns mecanismos como: neutralização, coagulação, precipitação, desinfecção e corrosão entre outros.

Radojevic & Bashkin (1999) apresentam os intervalos de pH presente na natureza (Tabela 3), facilitando a análise deste parâmetro para cada ambiente a ser pesquisado.

Tabela 3 - Relação da água e seus respectivos intervalos de pH.

Tipo de água	pH
Águas superficiais não poluídas	6,5 - 8,5
Águas superficiais poluídas	3,0 - 12,0
Água de chuva não poluída	4,6 - 6,1
Água de chuva ácida	2,0 - 4,5
Água do mar	7,9 - 8,3
Águas pantanosas	5,0 - 5,5
Águas subterrâneas	≤ 2,0 - 12,0
Águas ácidas de mina	1,5 - 3,5
Efluentes industriais e domésticos	≤ 1,0 - ≥ 12,0

Fonte: Radojevic & Bashkin (1999, p. 168).

3.5 USO DA SONDA MULTIPARÂMETROS

O uso de sondas multiparamétricas para o monitoramento da água em rios, lagos e reservatórios tem sido uma ferramenta que auxilia o monitoramento em tempo quase real, ou seja, necessita que haja um operador para coletar esses dados a campo. Essas sondas multiparamétricas têm por objetivo indicar rapidamente eventuais alterações dos parâmetros físico-químicos na água e essas têm a capacidade de mensurar os parâmetros básicos ou específicos da qualidade da água em campo (SILVA E SILVEIRA 2014).

Devido à importância do monitoramento da qualidade da água, diferentes tecnologias vêm sendo aprimoradas para tornar a avaliação de qualidade da água rápida, eficiente e de baixo custo. Neste contexto ampliou-se o uso de sondas multiparâmetros. Para Rode & Suhr (2007), no uso de sondas, existem indefinições causadas nas coletas dos dados de qualidade da água em rios, tanto nos equipamentos, na calibração, quanto às incertezas analíticas, e algumas incertezas relacionadas com o transporte e a conservação das amostras.

Para Cunha (2014) uma importante fonte de erro é aquela a qual o operador não aguarda a estabilização da temperatura na sonda multiparamétrica. Operar com sondas multiparamétricas que ficam expostas ao sol ou armazenadas em veículos quentes pode ser uma fonte de erro na medição. A inércia térmica (transferência de calor) da sonda multiparamétrica também deve ser respeitada; assim, para equipamentos maiores e com águas

mais paradas, o tempo de estabilização pode ser crítico para uma boa medição deste parâmetro (CUNHA, 2014 *apud* AG SOLVE, 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Neste capítulo serão descritos os materiais e os métodos utilizados para a realização da pesquisa. Para atingir os objetivos deste, existe uma sequência de atividades laboratoriais e coletas *in loco*, nas quais a união dos resultados de cada atividade fornecerá subsídio para as conclusões finais do estudo.

4.1.1 Caracterização da área de estudo

O local da pesquisa situa-se na Universidade Federal de Santa Maria *campus* Frederico Westphalen, no noroeste do Rio Grande do Sul, o ponto de monitoramento está localizado a 27°23.7488' S e 53°25.7145'W, local denominado Lajeado do Pardo, apresentada na figura 1. As determinações físico-químicas em águas que foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Análise Química (LAPAQ).

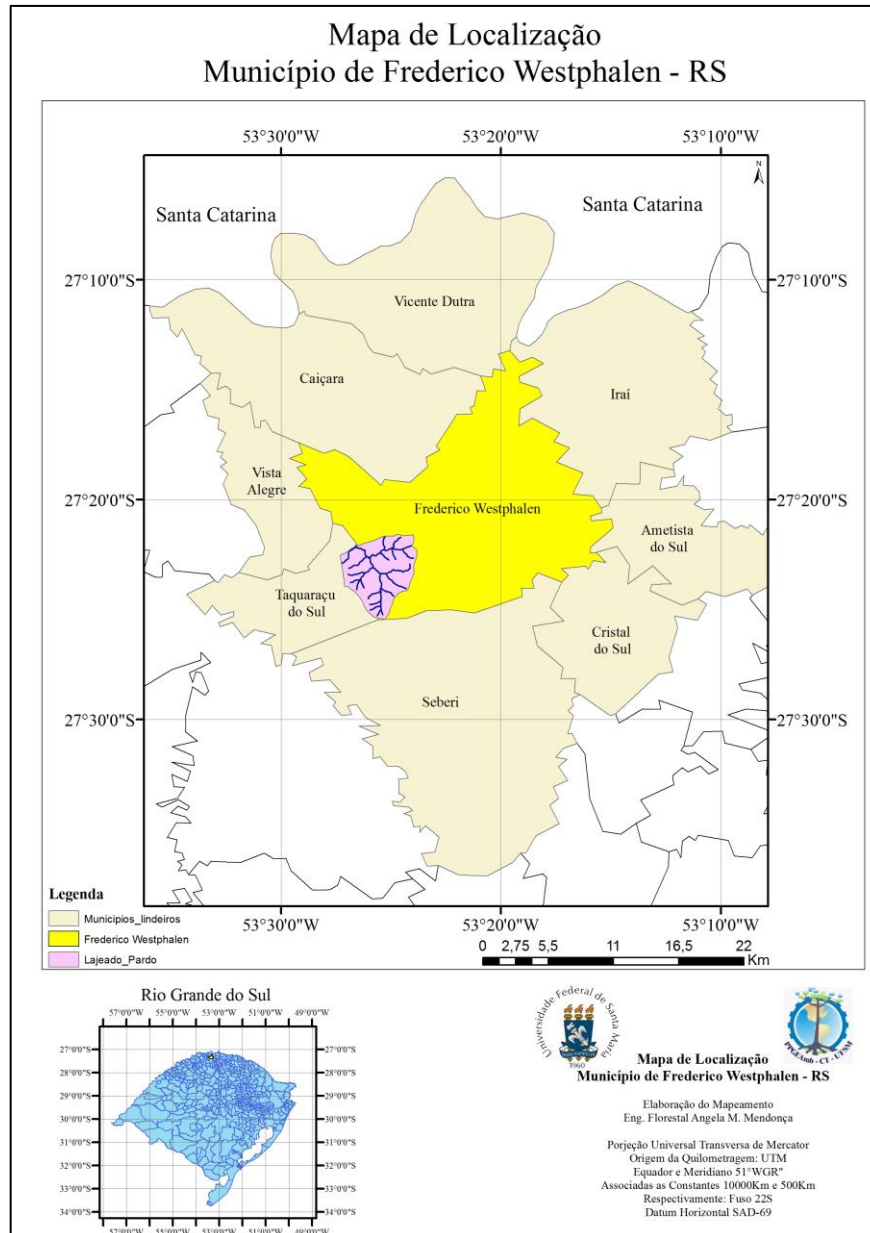


Figura 1 - Localização da área de estudo, Município de Frederico Westphalen-RS.

4.1.2 Equipamentos laboratoriais

Os equipamentos tradicionais utilizados em laboratório para a determinação dos parâmetros físico-químicos da água foram:

- ✓ Potencial Hidrogeniônico (pH): pHmetro com leitura de no mínimo uma casa decimal e compensação para temperatura; água destilada ou deionizada e isenta de CO₂; solução tampão de pH 6,86 à 25°C; solução tampão de pH 4,00 à 25°C, marca LT- Lutron.
- ✓ Oxigênio Dissolvido: Medidor de Oxigênio Dissolvido digital portátil, modelo: MO -900, INSTUTHERM, medidor com um sensor tipo polarográfico ou

galvânico com sensor de temperatura embutido que mede com precisão de $\pm 0,4\text{mg/L}$.

- ✓ Condutividade Elétrica: Conductivity meter, Model: CD-4303.
- ✓ Turbidímetros e calibração com padrões de turbidez 1; 10; 100 e 1000 NTU;
- ✓ Sólidos Totais Dissolvidos: cápsulas de porcelana; dessecador; estufa (103-105 0C); balança analítica (precisão de 0,1 mg); proveta de 50 mL.
- ✓ Potencial Redox: Equipamento analítico que determina o potencial Redox, ORP Meter AZ 8651.

4.1.3 Sonda multiparâmetros Aquaread AP 1000

A sonda multiparâmetros AP 1000 é fabricada pela empresa britânica AquaRead, sendo que a principal importadora da marca no Brasil é Ag Solve Ltda®. O equipamento é composto por sensores que são capazes de ler diretamente e estimar parâmetros de qualidade da água. Sendo eles: turbidez, OD, CE, STD, resistividade elétrica, salinidade, massa específica da água do mar, pH, ORP, temperatura, profundidade, além de possuir GPS integrado e ser à prova d'água (AQUAREAD, 2013).

4.2 MÉTODOS

Os métodos empregados para determinar os parâmetros estão apresentados no Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos, publicado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2012). Este Guia é utilizado pela Agência Nacional de Águas para a padronização de análises laboratoriais, se caracterizando como uma ferramenta para o monitoramento da qualidade da água em todo Brasil (BRANDÃO, 2011). Além dele, foi utilizado o manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2011).

Foram feitas análises dos parâmetros de qualidade da água, pelos métodos tradicionais em campo e em laboratório, para assim comparar com os dados obtidos com a sonda. Os dados tradicionais de campo foram realizados para comparar no tempo zero da sonda. Em laboratório foram comparadas as leituras em relação ao tempo de transporte de quinze

minutos, meia hora, uma hora, duas horas e três horas, com amostras de água com e sem conservação. Nos itens posteriores descrevem-se os procedimentos metodológicos.

4.2.1 Determinação dos parâmetros de qualidade da água com métodos e equipamentos tradicionais *in loco* e em laboratório

Para comparar os dados da sonda multiparâmetros foram realizadas avaliações com sensores individuais para cada parâmetro. As coletas das amostras e a determinação *in loco* foram realizadas pelo período da manhã, pois segundo Rolla et al. (2009), as coletas de água devem ser programadas, preferencialmente, para o período da manhã, quando a temperatura do ar é mais baixa e há menor probabilidade de distorção dos resultados. Os dias de avaliações foram de 19 a 21 de maio de 2015, no Lajeado do Pardo em Frederico Westphalen-RS, na figura 2 podemos observar o laboratório montado às margens do lajeado com o intuito de realizar o monitoramento em tempo real e comparar os resultados obtidos pelos sensores e métodos no laboratório.



Figura 2 - Imagem parcial do local e dos equipamentos para a realização do monitoramento no Lajeado do Pardo, Frederico Westphalen-RS, maio 2015.

Fonte: Autora

Após foram coletadas amostras e encaminhadas ao laboratório de águas da Universidade Federal de Santa Maria *campus* Frederico Westphalen que fica a 300 metros do ponto de coleta. Parron *et al* (2011) citam que o acondicionamento do material coletado deve

estar em engradados sem repartição, os frascos devem estar etiquetados e colocados em caixas plásticas ou de isopor, os reagentes devem ser mantidos em local seguro. Tais procedimentos foram realizados para que não ocorresse contaminação do material.

No laboratório as amostras de água chegavam com duas formas de acondicionamento, uma com conservação da amostra de água em caixa de isopor e gelo, as amostras de oxigênio dissolvido foram submetidas à aplicação de 2mL de solução de sulfato manganoso e em seguida, 2mL de solução reagente alcali-iodeto azida, na amostra *in loco* para que ocorresse a fixação do OD. E a segunda forma de acondicionamento foi apenas coleta das amostras em vidros que foram lacrados, sem que tivesse uma caixa para a proteção destes, sem o resfriamento e sem a fixação do OD.

Em laboratório foi simulado o transporte das amostras em tempos de 15, 30, 60, 120, 180 minutos, numa rotação de 55rpm (figura 3), utilizando o maior tempo de três horas, que seria o período de deslocamento da Universidade Federal de Santa Maria, *campus* sede em Santa Maria, até o campus da UFSM em Frederico Westphalen, para assim analisar o efeito do transporte na determinação dos parâmetros pesquisados.



Figura 3 - Imagens do agitador de bancada com as amostras de água com e sem conservação da amostra (a; b; c). Na figura d a rotatividade do agitador para simular o transporte das amostras de água, Frederico Westphalen-RS, maio 2015.

Fonte: Autora

4.2.1.1 Determinação de Oxigênio Dissolvido

Para determinar o teor de oxigênio dissolvido em amostras de água utilizou-se o método eletrométrico, no caso da presente pesquisa, um oxímetro portátil da marca INSTUTHERM, modelo: MO-900 (figura 4). O equipamento faz a medição de corrente elétrica devido à redução eletroquímica do oxigênio ($O_2 \rightarrow OH^-$) da amostra, que atravessa a membrana da sonda, pela aplicação de uma voltagem entre o cátodo e o ânodo. O manual do oxímetro INSTUTHERM informa que o medidor realiza a compensação da temperatura automática de 0 a 50°C, a escala de oxigênio dissolvido é de 0 a 20,0 mg/L, a resolução de OD é de 0,1 mg/L, precisão de $\pm 0,4$ mg/L, seu medidor é do tipo polarográfico ou galvânico, de acordo com a NBR 11958 (ABNT, NBR 11958-1989) que salienta esses sensores também são conhecidos como eletrodo de membrana ou eletrométrico e representam o método padrão para determinar o oxigênio dissolvido em águas, principalmente utilizado para o monitoramento em tempo real.



Figura 4 – Imagem do Oxímetro INSTRUTHERM MO- 900, método eletrométrico, utilizado para a determinação do Oxigênio Dissolvido em laboratório, Frederico Westphalen, maio 2015.

Fonte: Autora.

Para a utilização deste oxímetro recomenda-se realizar a calibração do equipamento, para tanto o primeiro passo é a retirada da capa protetora da ponta do sensor, após conectar o sensor de oxigênio ao soquete de entrada, e assim ligar o aparelho. O display exibirá no canto direito % O_2 ; é necessário aguardar aproximadamente 3 minutos para estabilizar o sensor; após pressionar o botão HOLD e o botão REC consecutivamente, assim exibirá no display 30

segundos Cal. Após o término da contagem a indicação “End.” será exibida e o valor apresentado da tela após a calibração é 20,9%O₂, esse valor é do oxigênio no ar tipicamente, 20,9% encontrado, utiliza-se o valor de O₂ para se obter uma calibração rápida e precisa (Manual de Instruções *Instrutherm MO-900*).

Sempre que o oxímetro não for calibrado de maneira apropriada ou o valor exibido pelo display não for estável, verificar se o recipiente do sensor está vazio ou danificado, e se estiver preencher com solução eletrolítica, senão o ideal é trocar a ponta do sensor e realizar uma nova calibração.

Para verificar a calibração utilizou-se uma solução padrão conhecida de oxigênio zero com solução de Sulfito de Sódio, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON et al., 2005).

4.2.1.2 Determinação de turbidez

Para a realização da determinação de turbidez em campo utilizou-se um turbidímetro portátil da marca Quimis (Q-279PiR-TURB) como se pode observar na figura 5, que tem como princípio de medida nefelométricas, ou seja, a quantidade de material sólido suspenso, através da luz dispersa num ângulo de 90° em relação ao um feixe de luz incidente. O turbidímetros tem um microprocessador, com configuração óptica multidetectora que assegura uma maior estabilidade e inibe interferências indevidas de luz e cor (Manual Quimis Aparelhos Científicos).

O turbidímetro Q-279PiR é um turbidímetro nefelométrico, calibrado em NTU, sua faixa de medição 0,00-1000 NTU, com uma precisão de $\pm 2\%$ até 1000NTU e para leituras acima de 1000NTU a precisão é de $\pm 3\%$. O tempo de estabilização da amostra do turbidímetro é de 3 minutos quando utilizado em modo automático e com comprimento de onda de 880nm.

Em laboratório foi utilizado o turbidímetro da marca McFarland (MCF-500). O equipamento mede a absorção do comprimento de onda 625nm pela amostra, o método de calibração é realizado com Cloreto de Bário, resolução: $\pm 0,01$ precisão da leitura: $\pm 0,02$, para a calibração pode-se obter até cinco pontos pelo método McF (Manual de instruções turbidímetro portátil MCFARLAND).

Na edição 13° do *Standart Methods for the Examination of Water na Wastewater* editada em 1971 estabelece a normatização para correlacionar às medidas de turbidez. A

partir desta publicação a norma definiu características de nefelômetro e do padrão primário e a unidade (NTU) para expressar a turbidez de uma solução. Definiu-se também que 1 NTU é a medida fotométrica de feixe refletida a 90° por uma suspensão de 1 mg/L de formazinha em nefelômetro, seguindo as normas da ISSO 7027, APHA/AWWA 163 A e CETESBML. 5156.

Para o padrão de turbidez foram realizadas concentrações variando de 0, 10,100 e 1000 NTU, através do preparo de solução de formazinha padrão, primeiramente realizou-se o preparo de um padrão de 4000 NTU diminuindo a concentração gradativamente.

Preparo do padrão primário de formazina 4000 NTU. Esse padrão poder ser preparado dentro de uma precisão de 1%, a solução pode ficar armazenada por cerca de três meses sobre refrigeração, sendo que as diluições não cedam 24 horas de armazenamento.

Para o preparo da suspensão de formazina padrão será necessário dissolver 5 gramas de Sulfato de Hidrazina P. A. em cerca de 400 mL de água deionizada; após dissolver 50 gramas de Hexametileno Tetramina p.a., em cerca de 400 mL de água destilada; justar as duas soluções a um volume de 1 L em balão volumétrico; manter em repouso por 24 horas, entre $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$; essa solução deve ser conservada sob-refrigeração (EATON et al., 2005).

Para o preparo da diluição de formazina deve-se ter a solução padrão de 4000 NTU-Sol em estoque, para realizar o padrão de 1000 NTU deve-se adicionar 250 mL do padrão de 4000 mL em um balão volumétrico de 1 L, e completar o restante do volume com água deionizada, logo após agitar; para padrão de 100 NTU, pipetar 100 mL do padrão de 1000NTU em um balão volumétrico de 1L, completar o restante do volume com água deionizada, logo após agitar. Para preparar o padrão de 10 NTU pipetar 100 mL da solução de 100 mL, e para o padrão de 1 mL pipetar 100 mL do padrão de 10 NTU, ambos colocar em balão volumétrico de 1 L e completar com água deionizada. Na figura 5 apresentam-se os turbidímetros utilizados para a determinação da turbidez em laboratório.

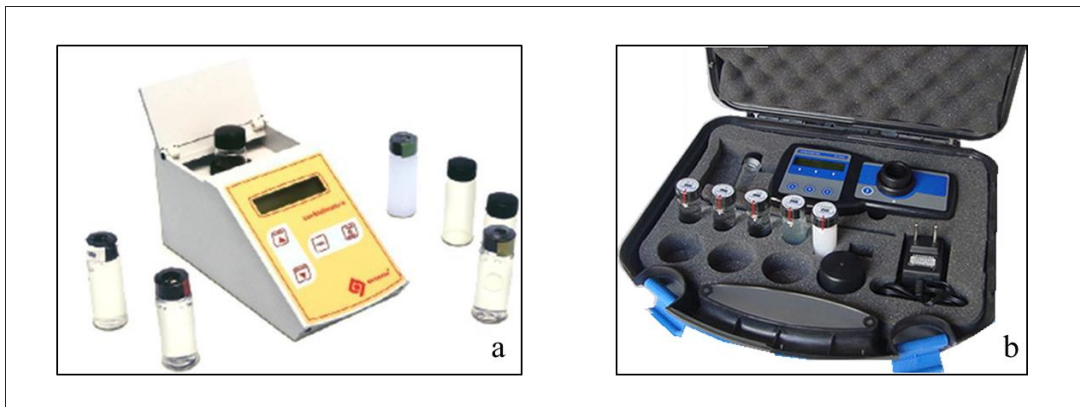


Figura 5 - Turbidímetros utilizados para determinar a Turbidez em laboratório, (a) Turbidímetro Quimis, (b) Turbidímetro McFarland MCF-500.

Fonte: Autora.

4.2.1.3 Determinação de Sólidos Totais Dissolvidos

Para a realização da determinação de sólidos totais dissolvidos, primeiramente foram aferidos as cápsulas de porcelana deixando-a em estufa a $(103\pm 150)^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, seguida por esfriamento em dessecador e pesagem com precisão de 0,1 mg.; após foram colocados os filtro de fibra de vidro nos cadinhos de Gooch, no conjunto filtrante adaptado ao kitassato; conectado ao aparelho de vácuo e higienizou-se o conjunto com três porções de água destilada; após filtrou-se a vácuo 50 mL da amostra homogênea, medidos em proveta; Transferir o filtrado para a cápsula e evaporado em estufa $(103-105)^{\circ}\text{C}$ até a sua total evaporação; esfriou-se em dessecador à temperatura ambiente e realizou-se a pesagem. Na figura 6 apresentam-se os materiais utilizados para a determinação de sólidos dissolvidos em laboratório. Utilizou-se a equação 1 para o cálculo da concentração de sólidos dissolvidos.

$$\text{STD} = \frac{(m_4 - m_1) 100}{V} \quad (1)$$

Sendo:

STD= sólidos totais dissolvidos, em mg/L.

m_4 = massa da cápsula com resíduo filtrável (mg).

m_1 = massa da cápsula vazia, em mg.

V = volume da amostra em mL

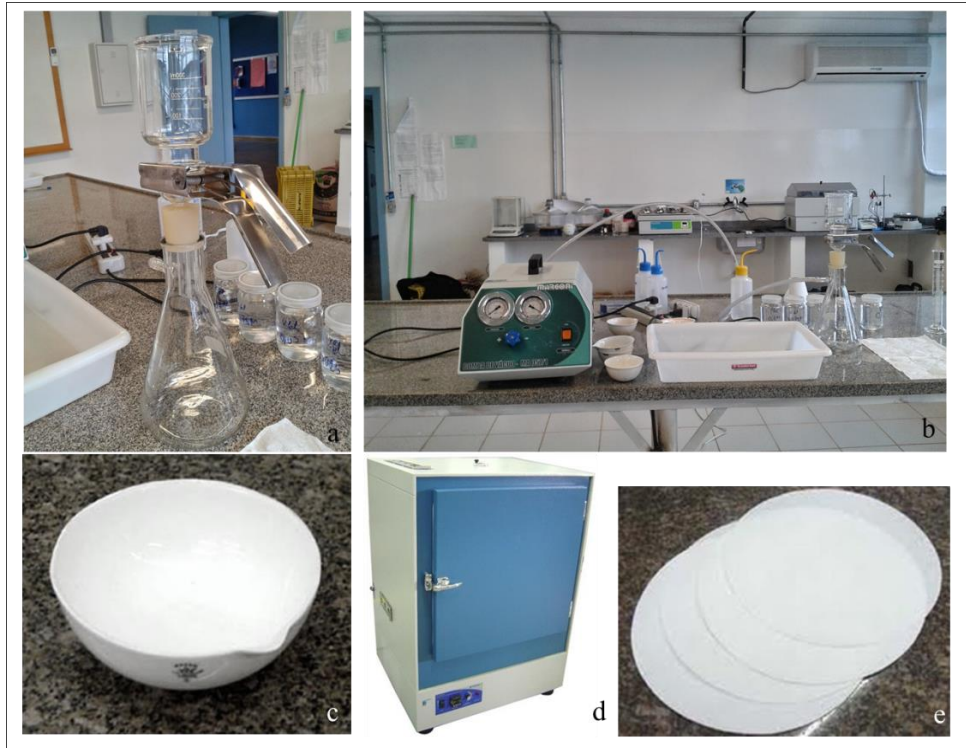


Figura 6 – Vidraria utilizada para determinar Sólidos Totais Dissolvidos em laboratório, (a, b) conjunto filtrante e adaptar ao kitassato, aparelho de vácuo, (c) cadinho de porcelana, (d) estufa a ar marca Tecnal, TE-394/2 e (e) filtro de fibra de vidro.

Fonte: Autora.

4.2.1.4 Determinação da Condutividade Elétrica

Para a realização da determinação da condutividade (figura 7), primeiramente, liga-se os condutímetros por aproximadamente 30 minutos antes de sua utilização; deve-se calibrar o condutímetro conforme instruções contidas no manual do equipamento, ou seja, lavar a célula com algumas porções da solução padrão de KCl 0,01 mol/L e ajustar a temperatura para $25,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, deve-se medir a resistência desta porção e anotar a temperatura; utilizar os dados acima para definir a constante de célula segundo a equação 2 (ABNT/ NBR 14340, 1999):

$$CE = 0,0001413 (RKCl).[1 + 0,0191(t-25)] \quad (2)$$

Sendo:

RKCl é a resistência medida em ohms;

t é a temperatura observada em $^{\circ}\text{C}$.

Após a calibração dos condutivímetros deve-se lavar o sensor de condutividade com água bidestilada e zerar o aparelho. Caso o condutivímetro não obtenha um compensador de temperatura, deve-se ajustar a temperatura da porção final. Para determinação da amostra, deve-se lavar a célula de condutividade com a solução da amostra; introduzir uma quantidade de amostra no béquer suficiente para cobrir completamente a célula eletrolítica; mergulhar a célula na solução da amostra com movimentos rotativos para retirar as bolhas de ar; efetuar a leitura direta no aparelho com a escala adequada, sempre anotar a marca e o modelo do aparelho bem como a temperatura na qual foi realizada a medida (Manual dos Condutivímetros). Na figura 7 apresentam-se os condutivímetros utilizados para a determinação deste parâmetro no laboratório.

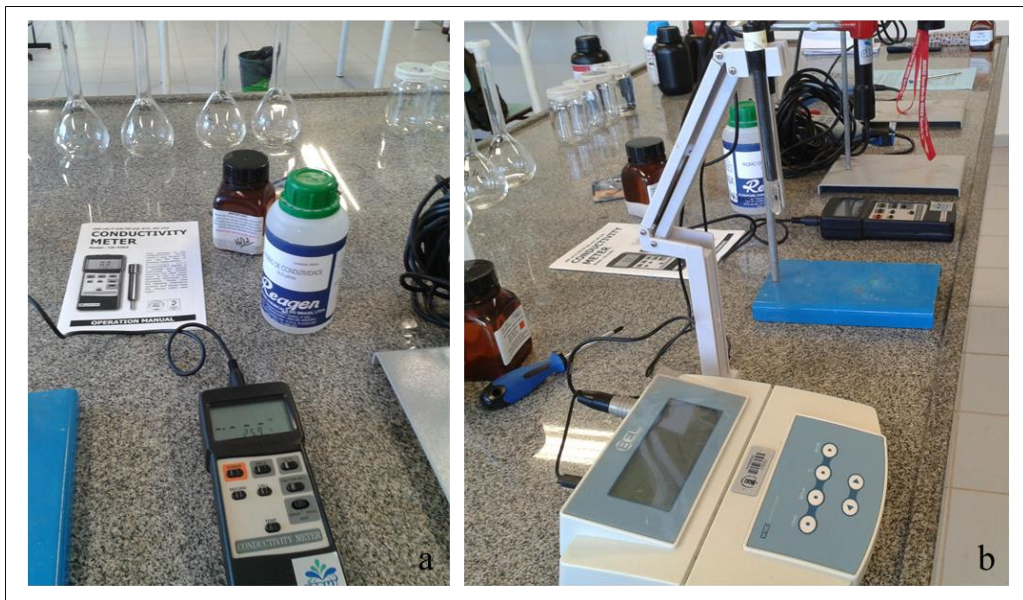


Figura 7 - Condutivímetros utilizados para determinar a Condutividade Elétrica em laboratório, (a) Condutivímetro LT- Lutron, (b) Condutivímetro BEL Engineering.

Fonte: Autora.

4.2.1.5 Determinação Potencial Oxirredução

Para a determinação do potencial Redox preparou-se soluções de referência, a primeira foi: a solução *Light* foi preparada utilizando 39,21g de sulfito ferroso ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 48,22g de sulfato férrico amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) com pureza de menos 99% e dissolvido em 600mL de água deionizada. Depois de agitar adicionou-se 52,2mL de ácido sulfúrico concentrado logo após ajustou-se o volume para 1 L, em balão volumétrico. Segundo Jardim (2014) a solução é bastante estável se mantida bem fechada em refrigerador

ele recomenda que porções com volumes menores sejam usadas para verificações periódicas e depois descartadas.

A segunda solução de referencia foi a de ZoBell's descrita no *Standard Methods*, esta solução é preparada utilizando 1,408g de ferrocianeto de potássio ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), 1,098g de ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) e 7,456g de cloreto de potássio, dissolvendo em 1 L de água deionizada. Segundo Jardim (2014) esta solução é estável por muitos meses se mantida bem fechada e refrigerada, e deve ser utilizada em volumes suficientes para a aferição. A figura 8 mostra o equipamento para determinar o ORP em laboratório.

Para o Eletrodo de Platina alguns cuidados deverão ser tomados, como não mergulhar em soluções ácidas contendo misturas de HF/HCl e HNO₃; não utilizar em soluções que contenham ácido fluorídrico; somente limpar com detergente e água destilada; em caso de impregnação pode-se usar uma esponja macia para remover crostas; fora de o uso manter o eletrodo armazenado em condição seca e evitar molhar as conexões do eletrodo (EATON et al., 2005).

Para o procedimento de calibração deve-se, conectar o eletrodo no equipamento (figura 8); colocar o aparelho em modo de leitura de mV; ajustar a temperatura e o botão de compensação para 25°C; limpar o eletrodo, deixar uns minutos em água deionizada, retirar da água deionizada e secar o eletrodo com papel macio, em caso destas soluções recomenda-se utilizar cotonete para a limpeza do eletrodo depois da aferição; e mergulhar os eletrodos na solução de ZoBell's e *Ligth* para confirmação da calibração.

Para determinar o ORP utilizou-se um AZ8651 Handheld medidor de pH/ORP, com sonda de compensação automática de temperatura, gama em mV -199 ~ +199, -1999 ~ +1999 mV, temperatura de -5 ~ 80°C, com uma precisão de $\pm 0,2$ mV e uma resolução de 0,1mV (-199 ~ +199) / (-1999 ~ +1999) (manual de Instruções Handheld pH/ORP Meter).

Para a realização da leitura, deve-se primeiramente ter calibrado com a solução de pH 7,0 onde o valor da calibração é dada 86 ± 15 mV, posteriormente calibrar na solução de pH 4,01 com um valor próximo a 165 mV, após realizar a limpeza com água destilada e proceder diretamente nas amostras, aguardar sempre 2 minutos para a estabilização.



Figura 8 - ORP Meter AZ8651 utilizados para determinar Oxirredução em laboratório.
Fonte: Autora.

4.2.1.6 Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH)

Para a determinação do potencial hidrogeniônico em amostras de águas naturais e água de abastecimento público, foram realizados através do método potenciométrico a determinação do pH. Primeiramente tornou-se necessário a calibração do pHmetro segundo as normas do fabricante, para todos os equipamentos recomenda-se lavar o eletrodo com água destiladas, logo após colocar o eletrodo na solução tampão de pH 4,0 e esperar estabilizar, após lavar novamente com água destilada e inserir o eletrodo na solução tampão de pH 7,0, dependendo do equipamento será necessário calibrar com a solução tampão de pH 10,0.

Após a calibração do pH-metro colocar cerca de 50 mL de amostra da água em um béquer de 100 mL, e efetuar a medição seguindo as instruções do aparelho, os resultados são lidos diretamente no aparelho. Após o término da operação, recomenda-se deixar o eletrodo ou eletrodos imersos em solução 3 mol/L KCl.

É muito importante observar que a determinação de pH deve ser realizada com eletrodos específicos, e todos os procedimentos eletrométricos devem ser realizados de acordo

com as especificações técnicas do fabricante. A figura 9 apresenta os equipamentos utilizados para a realização das determinações de pH em laboratório.

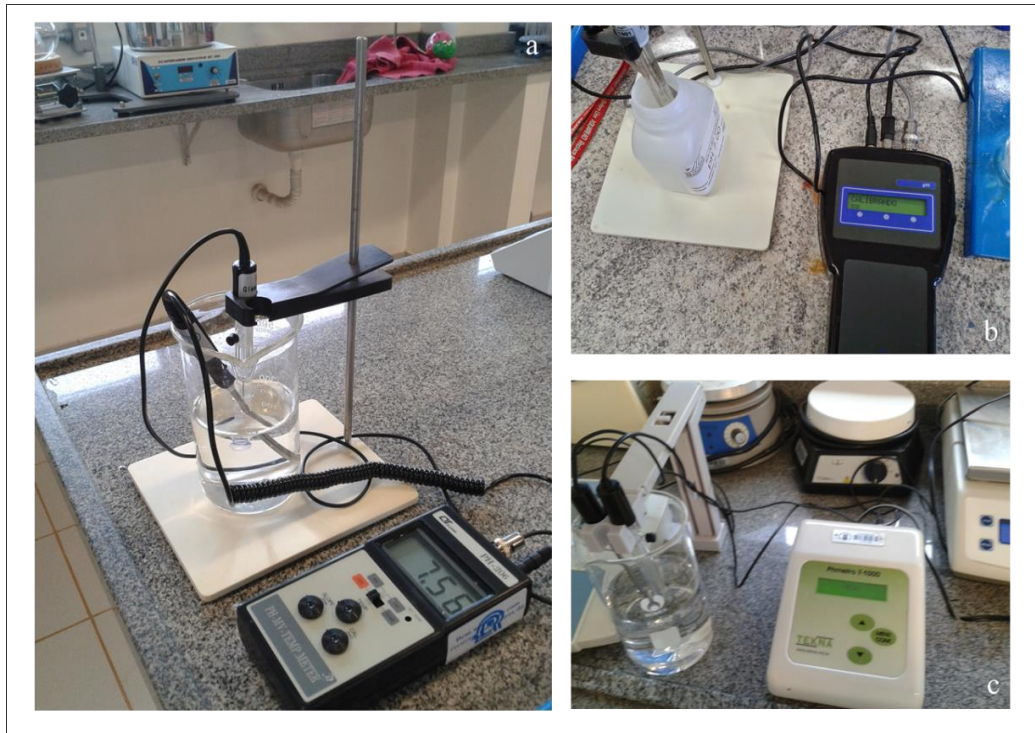


Figura 9 - pH-metros utilizados para determinar o Potencial Hidrogeniônico em laboratório, (a) pH-metro Marca LT-Lutron, (b) pH- metro TECNOPON e (c) pH-metro TEKNA T-1000.

Fonte: Autora.

4.2.2 Determinação de parâmetros com a sonda multiparâmetro Aquaprobe modelo AP 1000

A sonda multiparâmetros passou por teste em laboratório e foram detectados alguns erros, no entanto foi realizada uma viagem a Indaiatuba-SP com o intuito de solucionar possíveis erros que viessem a prejudicar a pesquisa. A sonda passou por uma calibração completa, com o certificado de calibração pela empresa representante da marca no Brasil AgSolve (ANEXO 1). Para determinar o tempo de submersão da sonda multiparâmetros em campo, foram realizadas as avaliações em água em regime laminar (10-a; 10-b) e em regime turbulento (10-c; 10-d). Os horários de avaliação foram no início da manhã e no início da tarde, devido à ocorrência de oscilação natural da pressão atmosférica em períodos de seis horas, e como os sensores da sonda estão relacionados à pressão barométrica optou-se analisar se existia diferença para os parâmetros analisados entre esses períodos nas leituras.



Figura 10 - Imagem parcial do local (Lajeado do Pardo) usado nas avaliações do tempo de estabilização da sonda multiparâmetros, (a e b) tempo de estabilização no regime laminar; (c e d) tempo de estabilização no regime turbulento, Frederico Westphalen, maio 2015.

Fonte: Autora

Para a avaliação do tempo de submersão para a estabilização dos parâmetros foi adotado o monitoramento de três dias consecutivos no período da manhã e da tarde, em um tempo de submersão de uma hora e meia, sendo realizadas as leituras pelos sensores e salvos no *datalogger*. Para minimizar a interferência nas leituras da sonda foi fixada a um tripé, e assim evitando-se que ocorressem erros de procedimento da coleta de dados.

Os métodos empregados pelas sondas multiparâmetros da marca Aquaprobe, modelo AP 1000, segundo as especificações do produto, são eletrodos combinados de condutividade elétrica (CE), temperatura e oxigênio dissolvido. A temperatura é medida dentro do eletrodo e é utilizada em todo o sistema para a correção e exibição das leituras. A condutividade elétrica é medida usando uma técnica de frequência variável de quatro anéis, as medições são lidas automaticamente e corrigidas para a temperatura em que o medidor de selecionável de 20°C ou 25°C padrão.

O oxigênio dissolvido é determinado por sensor óptico não necessitando de qualquer eletrólito líquido. O sistema de medição Aquaread® AQUAPLUS™ Optical OD trabalha com o princípio de luminescência e a profundidade é medida por um sensor de pressão interna, corrigindo automaticamente a temperatura e salinidade.

Oxigênio dissolvido é medido em ambos os formatos, miligramas por litros (mg /L) e o percentual de saturação (% sat), o sensor é capaz de medir OD na gama de 0 - 500% ou 0 - 50 mg /L. O oxigênio dissolvido é medido no final do eletrodo pelos componentes de trás da tampa removível e a condutividade elétrica (CE) é medida ao lado do eletrodo, pelos quatro contatos de aço inoxidável (AQUARED, 2010).

O Eletrodo que realiza a análise de turbidez dispara uma luz infravermelha a partir do eletrodo transmissor de turbidez do outro lado da sonda, assim são dispersos em 90 ° devido aos sólidos em suspensão na água. Para as sondas Aquaread® a turbidez pode ser calibrada com padrões de Formazina ou suspensida *Polymer Standards* turbidez, dependendo de qual referência de turbidez é preferível. Estas duas normas podem dar resultados muito diferentes, por isso é importante ser consistente em suas medidas, no *Standart Methods for the Examination of Water na Wastewater* apresenta-se tabelado a diferença dos métodos (AQUARED, 2010). As figuras 11, 12 e 13 mostram a sonda e seus componentes.



Figura 11 – Imagem da sonda Multiparâmetros AP 1000.

Fonte: Aquaread (2010).

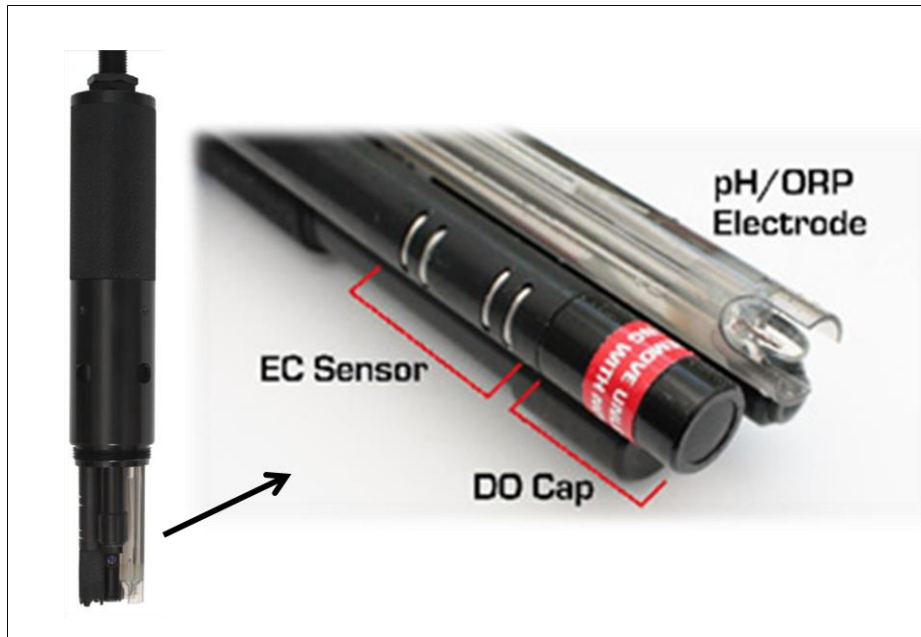


Figura 12 – Imagem da sonda e dos sensores Sonda Multiparâmetros AP 1000.
Fonte: Aquaread (2010).



Figura 13 - Palmtop da Sonda Multiparâmetros AP 1000.
Fonte: Autora

4.3 ANÁLISE DA VARIÂNCIA (ANOVA)

A análise da variância foi aplicada a todos os parâmetros analisados. Foram calculadas estatisticamente e comparadas com um valor tabelado para o nível de significância de 5% e grau de liberdade de acordo com as repetições realizadas. Se a estatística calculada fosse maior que o valor tabelado, rejeitava-se a Hipótese H_0 . Se H_0 não é rejeitada, não há mais indagação a serem feitas. Porém, quando H_0 é rejeitada, há pelo menos uma diferença entre as médias dos tratamentos. (GONÇALVES, 2015), ou seja, $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$ (não há diferença entre as médias dos tratamentos); H_1 : pelo menos uma das médias difere das demais.

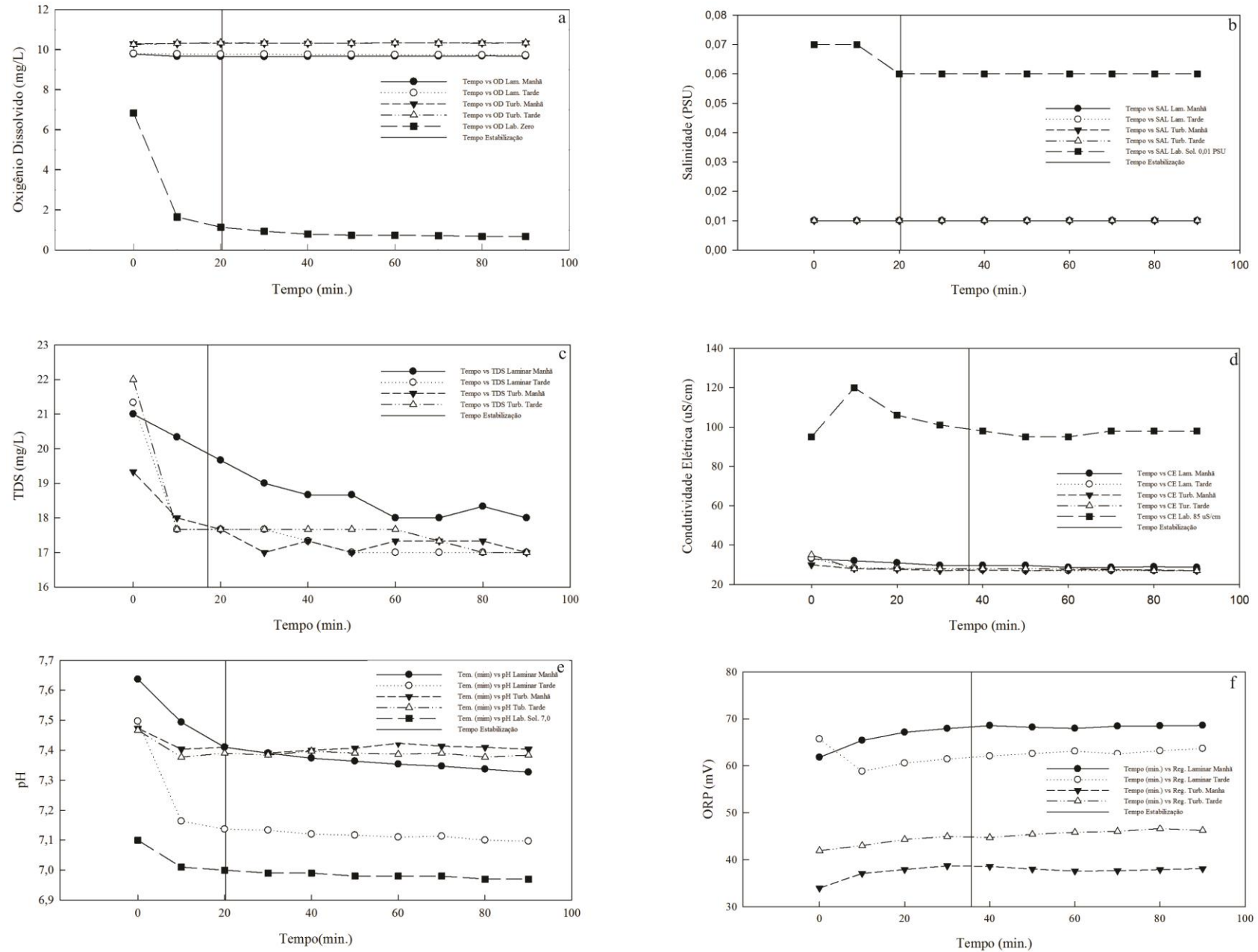
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos em cada uma das atividades propostas na metodologia.

5.1 SONDA MULTIPARÂMETROS: TEMPO DE SUBMERSÃO PARA ESTABILIZAÇÃO

O tempo de submersão do equipamento para a sua estabilização variou conforme o parâmetro analisado (gráfico 1).

Gráfico 1 - Tempo de estabilização dos parâmetros Oxigênio Dissolvido (mg/L); Salinidade (PSU); Sólidos Totais Disponíveis (mg/L); Condutividade Elétrica (uS/cm); Potencial Hidrogeniônico (mol/L); Potencial Oxirredução (mV).



Analisando as linhas de resposta da sonda AP 1000 nos gráficos, nota-se que o tempo de estabilização dos parâmetros OD, pH, TDS e Salinidade foram de aproximadamente 20 minutos de submersão em água em regime laminar e em regime turbulento, já o tempo de estabilização o ORP e Condutividade foram próximo há 40 minutos. Porém é importante frisar que o tempo de submersão, independe do regime em que foram submetidas nos testes, as variações se deram pela particularidade de cada sensor com relação ao tempo de leitura.

A declividade da variação na ocorrência de estabilização do OD com a solução de tiosulfato de sódio, no qual a solução tem como indicativo a leitura de OD zero. Observou-se um tempo médio de estabilização de 20 minutos (gráfico 1-a). Afirmado que o sensor de oxigênio necessita deste período para que o sensor reconheça essa solução com zero mg/L de OD, sendo ideal para amostragem a campo o mesmo tempo de submersão, até que ocorra a estabilização deste parâmetro.

Na solução conhecida de salinidade corresponde a 0,1 PSU, com leitura superior à solução. Mas, em relação ao tempo de estabilização em uma solução conhecida estabilizou em 20 minutos de submersão, sendo que, quando submetida a testes *in loco* independente do regime ao qual se encontra água e a pressão barométrica, a estabilização ocorreu momentaneamente a sua submersão. Assim não se observou a necessidade de um tempo de submersão para a leitura (gráfico 1-b).

Para os dados de sólidos totais dissolvidos (STD) não foram obtidos uma solução padrão, para que possamos apresentar uma linha de tendência. Porém foi avaliado apenas o tempo de submersão *in loco*, no entanto ocorreu uma variação em relação ao regime laminar, turbulento e a pressão barométrica (gráfico 1-c). Portanto esse parâmetro não estabilizou de forma que possamos afirmar com confiabilidade o seu tempo de submersão ideal, mas estima-se o tempo de 20 minutos para que ocorra uma resposta como menor variabilidade.

Analisando o gráfico 1-d o tempo de estabilização para a condutividade elétrica (CE) com uma solução padrão de 85uS/cm foi de aproximadamente 40 minutos. Porém a campo observou-se que o tempo para a estabilização ficou entre 10 e 20 minutos independentes do regime ao qual está submetida à água. Infere-se que não ocorreu mudança significativa no decorrer do tempo após a sua estabilização.

Os valores apresentados no gráfico 1-e são das leituras do potencial hidrogeniônico (pH). Observa-se nesse que não ocorreu à estabilização de 100% do parâmetro. Porém observando a linha de tendência estima-se como tempo ideal para estabilização 20 minutos. Considerando as leituras da solução tampão de pH 7,0 notou-se um tempo entre 10 a 20 minutos para que se ocorra à estabilização. Avaliou-se a influência do regime da água ao qual

foi submetido à sonda, para determinar o tempo de estabilização. No regime laminar correspondeu à forma de estabilização da solução padrão, e no regime turbulento ocorreu uma menor variação, mas em ambas as situações o pH não estabilizou, como podemos analisar no regime turbulento ocorreu alguns picos logo após o seu tempo, sendo inconclusivo um tempo fixo para estabilização deste parâmetro em águas.

O tempo de estabilização de oxirredução (ORP), não foi possível deixar a sonda em solução de ZoBell's e nem a Light com um tempo de submersão superior a 10 minutos (gráfico 1-f), devido à ocorrência de algumas reações químicas capazes de danificar os eletrodos, e assim inviabilizando o uso dos sensores. Analisando as linhas de estabilização a campo o parâmetro ORP obteve aproximadamente 38 minutos para que ocorresse a estabilização confirmando a percepção de Jardim (2014), que destaca que o potencial de estabilização em amostras com baixa força iônica como água de abastecimento muitas vezes demanda mais do que 30 min para estabilizar.

5.2 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DETERMINADOS PELOS MÉTODOS TRADICIONAIS E PELA SONDA MULTIPARÂMETROS: ANÁLISE DO EFEITO DO TRANSPORTE

Em relação ao efeito do tempo de transporte em amostras de águas superficiais, com e sem conservação da amostra, alguns autores como Taliuli et al. (2011) apresentaram variações nas amostras que variam entre 12% a 30% dependendo do parâmetro analisado, para tanto é indicado que ocorram ajustes de seus valores realizados através de uma regressão múltipla, utilizando o tempo (x) e a concentração do parâmetro (y), ou mesmo analisando a variância (ANOVA) para observar se há significância entre os aparelhos e as repetições das leituras obtidas nas amostras de água.

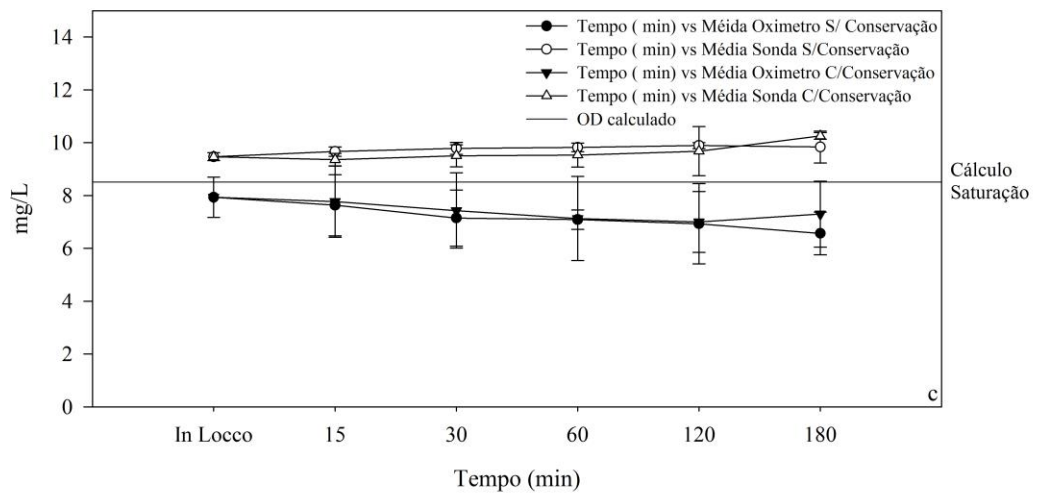
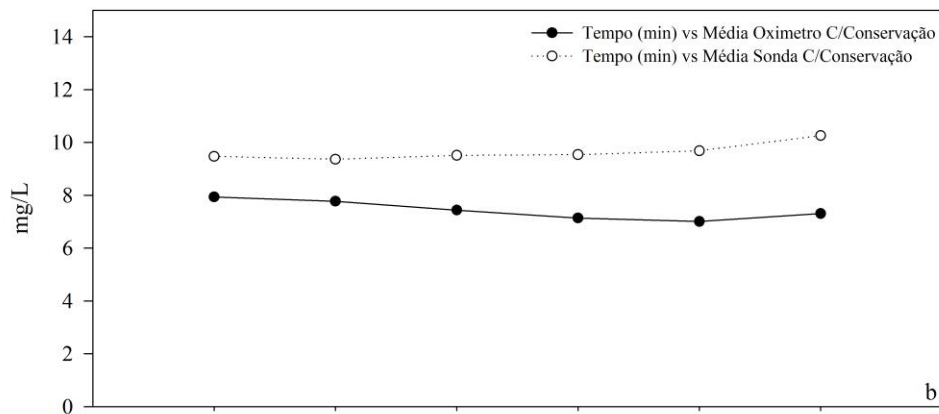
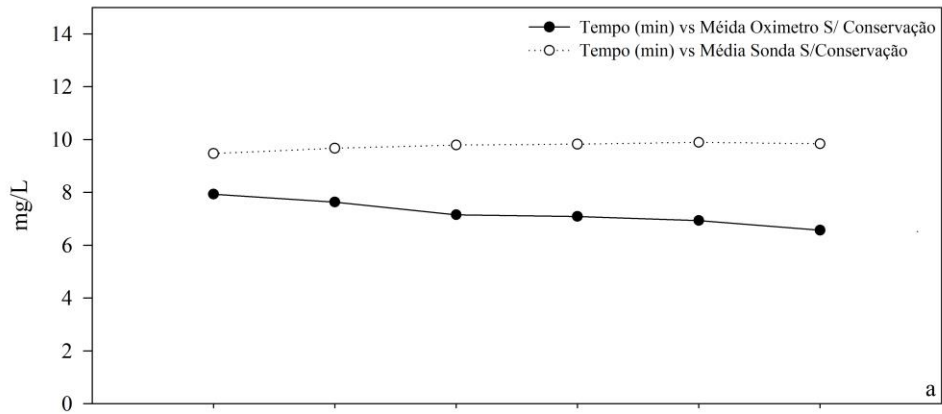
5.2.1 Oxigênio dissolvido

Para analisar o Oxigênio Dissolvido, Taliuli et al. (2011) recomendam sempre utilização do kit individual, que apenas permite a avaliação de um parâmetro, pois em suas pesquisas as variações foram menores. Neste sentido utilizamos o oxímetro para a comparação dos resultados com a sonda multiparâmetros, como podemos observar no gráfico 2.

Analisamos o efeito do transporte para o parâmetro oxigênio dissolvido (OD) sem conservação e sem a fixação do oxigênio *in loco* (gráfico 2-a), pode-se observar que o oxímetro apresentou valores inferiores aos valores apresentados pela sonda. No decorrer do tempo os dados do oxímetro tendem a diminuição da concentração de oxigênio na água. Teoricamente, isso ocorre, pois segundo Martins (2009), o oxigênio dissolvido é consumido durante a decomposição aeróbia de substâncias orgânicas, oxidação de alguns compostos inorgânicos e respiração de organismos presentes no meio aquático.

Já no gráfico 2-b observa-se que o oxímetro tende a diminuir a concentração de oxigênio dissolvido, mesmo que realizada a fixação do oxigênio no local da coleta, porém em ambos os equipamentos no tempo de três horas de transporte ocorreu um aumento na concentração, aproximando as leituras de oxigênio dissolvido em laboratório com os medidos *in loco*.

Gráfico 1 - Efeito do tempo de transporte em relação à concentração de Oxigênio Dissolvido com o Oxímetro MO-900 e com a Sonda AP1000; 2-a Sem Conservação da amostra; 2-b Com conservação da amostra; e 2-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação à amostra.



Embora ocorra uma correlação superior a 95% quando avaliada em termos gerais, o tempo de transporte da amostra em relação à concentração de oxigênio dissolvido, existe uma analogia entre os valores observados, no oxímetro com e sem conservação da amostra, quando maior o tempo de transporte menor a concentração de OD. No entanto os valores das leituras são mais próximos da saturação calculada, essa referente à altitude e a temperatura da amostra como podemos analisar no gráfico 2-c.

Analisando o desvio padrão, nota-se que a leitura obtida pelo oxímetro apresentou proximidade com cálculo empírico de saturação de oxigênio de Pöpel (1979), o autor em seu cálculo considera a altitude e a temperatura da água, portanto ao realizar o cálculo de saturação a uma temperatura da água de 20°C, o oxigênio dissolvido calculado foi 8,55 mg/L, ou seja, o oxímetro está hipoteticamente mais próximo ao valor calculado, enquanto a sonda está superestimando os resultados (gráfico 2-c).

Portanto os resultados apresentados na sonda multiparâmetros comparados com o oxímetro são divergentes, sugerindo a hipótese que os valores superestimados apresentados pela sonda estão relacionados à fórmula do *software* do sensor, pois o oxigênio dissolvido está diretamente correlacionado a pressão barométrica, neste caso o software está configurado para a pressão de 1013.25 mbar (ANEXO 2). O local de avaliação no município de Frederico Westphalen tem a pressão de 969 mbar, sendo que quando realizada determinação em Santa Maria onde a pressão barométrica é de 1006 mbar, os resultados de oxigênio dissolvido aproximaram-se aos valores lidos pelo o oxímetro individual.

Através da análise da variância (Tabela 4 e APÊNDICE A – a tabela é um resumo do apêndice, o mesmo se repetirá para os outros parâmetros) confirma-se que os dados estão acima de 95% de confiabilidade, aonde não há diferença significativa entre as leituras dos aparelhos ($F_c < F_t$), em relação às leituras *in loco*, há 15 minutos e nas leituras com conservação da amostra. Porém observa-se que no tempo de 30 minutos, 1 hora e 3 horas ocorreu diferença significativa ($F_c > F_t$) entre as médias nas leituras do oxigênio dissolvido sem que ocorresse a fixação do oxigênio e a preservação da amostra em campo. Esse fato ocorre, pois a decomposição da matéria orgânica por bactérias aeróbias é, geralmente, acompanhada pelo consumo e redução do oxigênio dissolvido da água (SOUZA *et al*, 2010).

Tabela 4 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias do oxigênio dissolvido *versus* o tempo de transporte.

	Oxigênio Dissolvido x tempo de transporte			
	Sem Conservação		Com Conservação	
	F _c	F _t	F _c	F _t
in loco	16,47	18,51	16,47	18,51
15 min.	9,80	18,51	3,16	18,51
30 min.	21,49	18,51	4,40	18,51
1 hora	206,45	18,51	5,19	18,51
2 hora	12,70	18,51	7,32	18,51
3 hora	28,32	18,51	29,56	18,51

Analisando os dados de oxigênio dissolvido com conservação até duas horas, não se observou diferença significativa entre as médias, apesar de existir alguma diferença das leituras, não foi suficientemente grande para permitir a interferência com o nível de erro menor que 5%. Logo, constatou-se a notável importância da conservação da amostra para a determinação de oxigênio dissolvido em laboratório.

Contextualizando as evidências deste parâmetro com conservação, estatisticamente não há diferença significativa entre a maioria das leituras dos aparelhos. Porém, como analisado no gráfico 2, a leitura do oxigênio dissolvido irá influenciar nas tomadas de decisões sobre a qualidade, pois a diferença de leitura chega a 2,30 mg/L, causando equívocos e até perdas em investimentos. Por exemplo, no panorama da aquicultura (KUBITZA, 1998) apresenta que para a piscicultura o monitoramento do oxigênio deve ser quase que diário, principalmente no período noturno, sendo necessário o acionamento dos sistemas de aeração sempre que forem previstos níveis de oxigênio menores que 2 a 3 mg/L. Neste caso, se fosse monitorado pela sonda multiparâmetros, poderia haver uma mortalidade dos peixes devido à superestimativa na leitura.

5.2.2 Potencial hidrogeniônico (pH)

Para o parâmetro potencial hidrogeniônico (pH) em relação ao tempo de transporte, analisando-se estatisticamente não houve diferença significativa, através da análise da variância (Tabela 5 e APÊNDICE B). O resultado foi um F calculado menor que o F tabelado a 5% para todas as situações, ou seja, se aceita H₀ para todos os casos de leitura do pH entre os equipamentos.

Tabela 5 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias do potencial hidrogeniônico *versus* tempo de transporte.

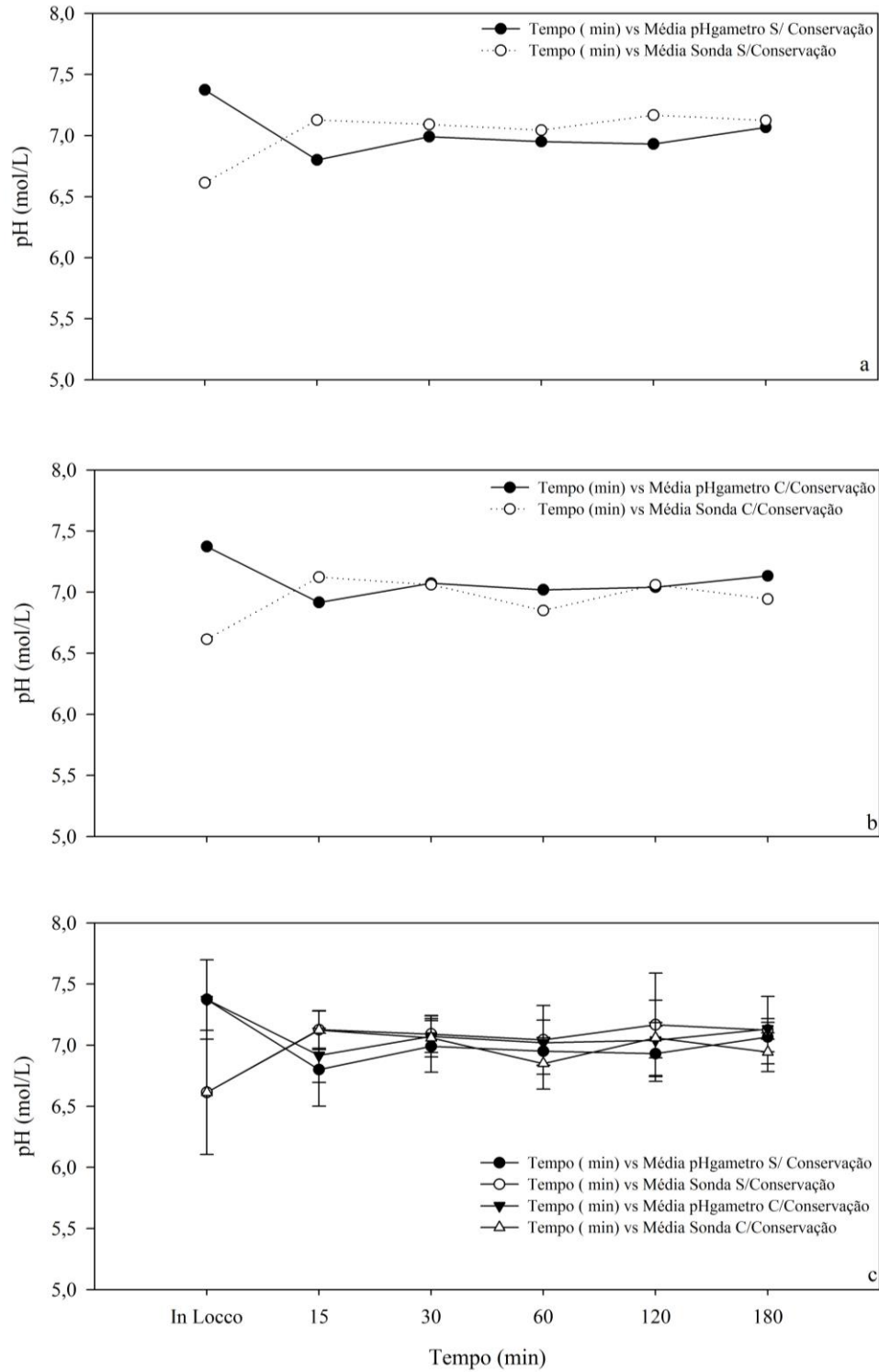
	Potencial Hidrogeniônico x tempo de transporte			
	Sem Conservação		Com Conservação	
	F _c	F _t	F _c	F _t
in loco	2,50	18,51	2,50	18,51
15 min.	2,35	18,51	1,49	18,51
30 min.	0,29	18,51	0,01	18,51
1 hora	0,25	18,51	0,56	18,51
2 hora	0,86	18,51	0,02	18,51
3 hora	0,13	18,51	1,84	18,51

Em relação à estabilização dos equipamentos para a leitura dos dados apresentados no gráfico 3, nota-se que não ocorreu à estabilização do parâmetro, nessa avaliação utilizou-se o pHmetro (galvânico) para a comparação das leitura com a Sonda que possui um sensor ótico.

No gráfico 3-a a média das leituras do pH observado pela sonda *in loco* é de 6,6 mol/L, e a leitura pelo pHmetro foi é de 7,4mol/L, esse valor do pHmetro são próximos aos valores encontrados por Azevedo (2014) no Lajeado do Pardo, a autora encontrou uma variação de 7,38 a 7,52mol/L. Sugerindo a hipótese de que a sonda multiparâmetros não apresenta valores reais, e sim corresponde a uma estimativa, sugerindo a necessidade do uso de um fator de correção.

Observa-se que no gráfico 3-a a leitura sem a conservação, em nenhum momento na curva de tendência aproximou-se dos valores observados pelos equipamentos dos sensores individuais (método tradicional). Porém, quando há a conservação da amostra (gráfico 3-b) em resfriamento os valores tendem a se aproximar, no tempo de 30 minutos de transporte e aos 120 minutos, respectivamente.

Gráfico 2 - Efeito do tempo de transporte em relação à concentração do Potencial Hidrogeniônico com o pHmetro LT- Lutron e com a Sonda AP1000; 3-a Sem Conservação da amostra; 3-b Com conservação da amostra; e 3-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação à amostra.

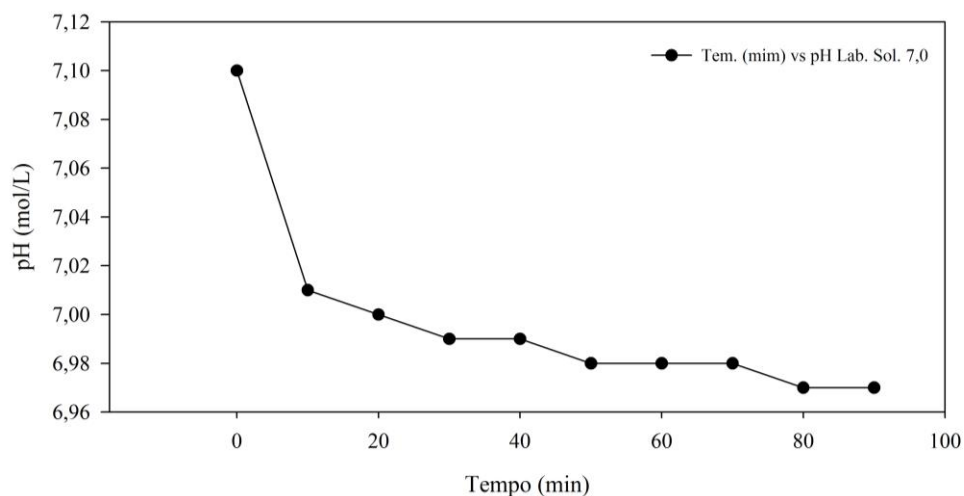


O desvio padrão entre as leituras realizadas em relação à média apresenta-se como aceitável, dentro da sua confiabilidade, ou seja, ocorre apenas uma diferença nas leituras quando é medido *in loco*, na qual seu desvio é de 0,3247 e para o pHmetro e de 0,5082 para a Sonda. Porém, na ANOVA esta diferença não é significativa. No entanto, a diferença dos valores da sonda em relação ao pHmetro aproxima-se de 1mol/L. Esta discrepância é alta para uma tomada de decisão para a finalidade do uso da água ou a sua potabilidade. A portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde recomenda que o pH mínimo para água tratada deva ser 6 e no máximo 9,5, sendo que um mol poderá influenciar no relatório da qualidade da água.

Observando as leituras em laboratório, o desvio apresentou-se menor que 0,2982 para o pHmetro e de 0,4239 para a sonda, porém, no Manual de Procedimentos de Coleta e Metodologias de Análise de Água (ROLLA *et al*, 2009) da Siságua indica que o pH deve ser determinado no local da coleta, em caso de coleta e transporte os mesmos indicam no máximo 2 horas para que ocorra a leitura devido a sua complexibilidade.

Para analisar este parâmetro individualmente na sonda multiparâmetros, foram realizadas leituras de pH em laboratório com a solução padrão certificada de pH 7,0 mol/L, porém, podemos observar que o pH não estabilizou 100%, no gráfico 4 as leituras do pH que variaram de 7,10 a 6,97 mol/L apresentando uma variação relativamente significativa, pois no manual a sonda deverá ter uma acurácia de $\pm 0,01$. Mesmo respeitando o tempo de estabilização da amostra obteve-se uma variação de 0,03 (7,0 a 6,97mol/L).

Gráfico 3 - Leituras do pH em laboratório com solução conhecida pH 7,0mol/L.



5.2.3 Turbidez

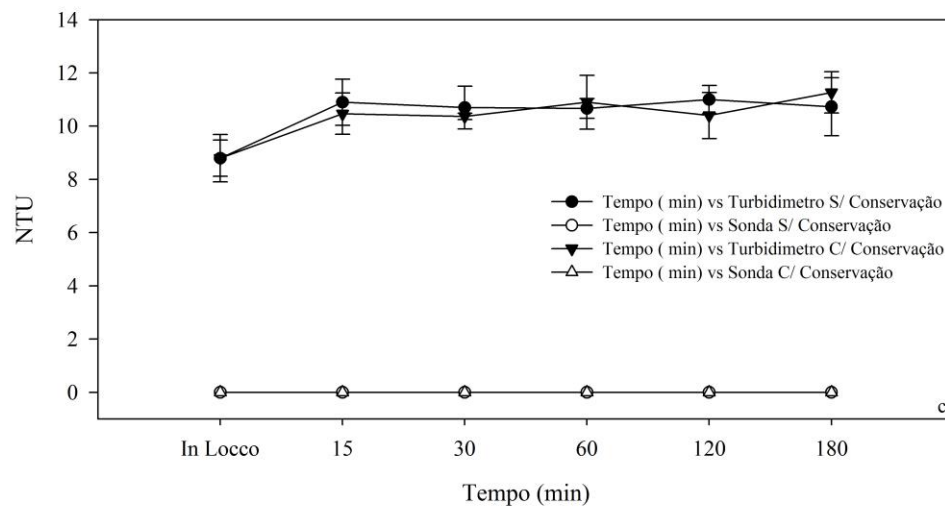
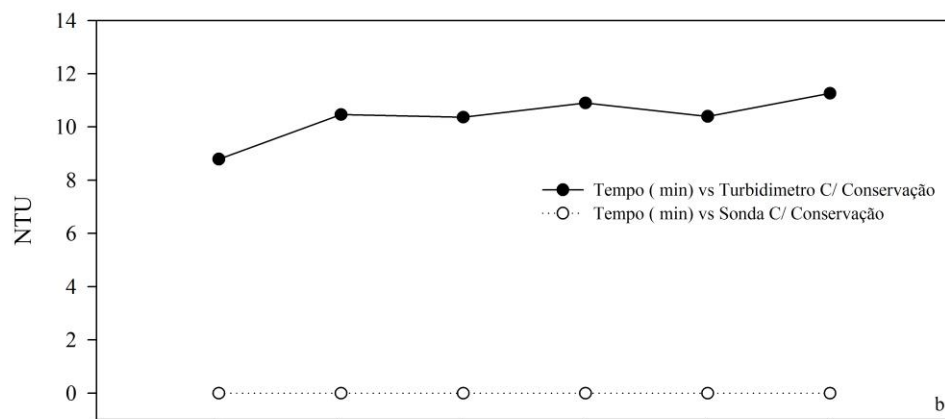
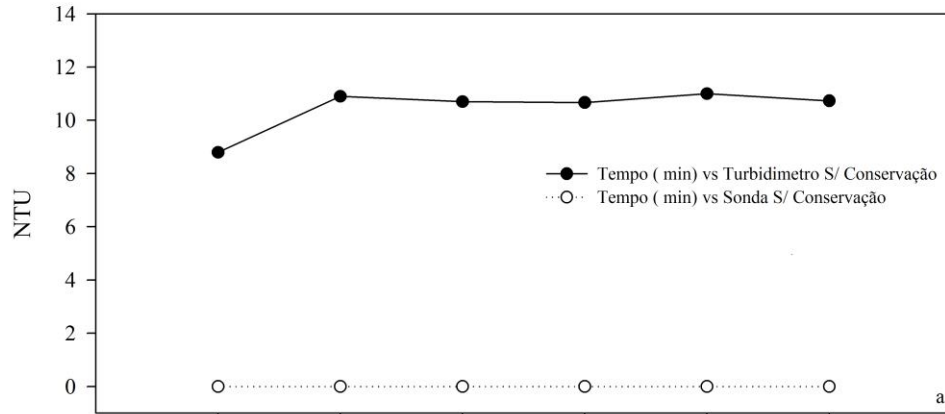
Para o parâmetro turbidez a sonda apresentou-se praticamente nula em suas leituras. Observou-se que valores abaixo de 15 NTU a sonda não detectou a turbidez, como se observa no gráfico 5-c.

No gráfico 5-a com o turbidímetro observou-se uma turbidez de 8,79 NTU *in loco*, sendo que no mesmo ponto, na mesma profundidade a sonda não detectou a turbidez da água. O mesmo resultado ocorreu com conservação em laboratório, não observando alteração em sua leitura. Uma hipótese que explica este resultado é o ângulo de leitura, em seu estudo Michael (1998) aponta que o ângulo de incidência interfere na leitura da amostra de turbidez, uma vez que o filtro de densidade reduz a luz que incide sobre o detector e a combinação é detectado em 45 graus em relação à luz incidente, de modo que reflexões a partir da superfície do filtro e o detector não entram na área de células da amostra. A frente de dispersão medidas de luz dispersa a 30 graus da direção transmitida, e a um detector a 90 graus nominais à frente das medidas do sentido luz dispersas a partir da amostra normal ao feixe incidente (MICHAEL, 1998).

Nota-se no gráfico 5-b que com a conservação da amostra a Turbidez manteve-se em zero, não sendo possível determinar um desvio, pois são nulas as leituras para a sonda multiparâmetros. Já para o Turbidímetro as leituras com e sem conservação apresentaram-se próximas, variando de 8,7967 á 11,00 NTU para sem conservação e para com conservação de 8,7967 á 11,2667NTU.

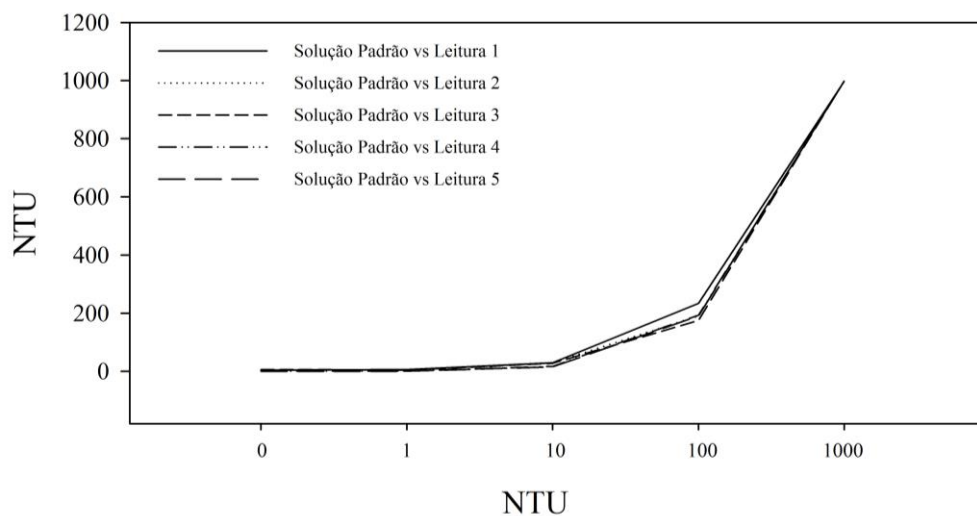
No material disponível pela empresa representante da sonda no Brasil AgSolve (ANEXO 3), observa-se uma nota na qual nesta explica-se que foram realizadas algumas leituras ocasionais em ambiente de baixa turbidez, em laboratórios e em campo, e em que alguns destes testes o parâmetro apresentou a leitura e em outros testes não (0,00NTU). E o mesmo informa sobre as interferências que podem ocorrer em relação à turbidez, que são elas: luz difusa; bolhas de gases que entraram na frente do sensor no momento da leitura; sensor ótico sujo ou arranhado e bolhas. Essas eventuais interferências prejudicam a medição.

Gráfico 4 - Efeito do tempo de transporte em relação à concentração de turbidez com Turbidímetro e com a Sonda AP1000; 5-a Sem Conservação da amostra; 5-b Com conservação da amostra; e 5-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação à amostra.



Além da análise anterior, para avaliar o comportamento da sonda, realizou-se a leitura de turbidez em diferentes concentrações de formazina, as determinações foram realizadas em laboratório como apresentado no gráfico 6. Através destas leituras observa-se uma tendência que a sonda multiparâmetros apresenta um efeito senoidal, pois as leituras realizadas em campo e em laboratório abaixo de 15NTU foram nulas e acima de 1000NTU estabilizou em 998NTU, porém o manual especifica que o mesmo tem uma faixa de 0 à 3000NTU.

Gráfico 5 - Leituras da sonda multiparâmetros em diferentes concentrações de formazina.



Foram realizadas leituras em laboratório para as concentrações de formazina e pode-se notar a instabilidade dos resultados no gráfico 6. Na concentração de 1000NTU as leituras da sonda foram de 998NTU, estabilizando neste valor. Observando em solução de 10 e 100NTU a sonda superestimou as leituras das soluções padrões, não apresentando uma aproximação dos dados conhecidos.

Na ANOVA (Tabela 6 e APÊNDICE C) o $F_c > F_t$, aonde o teste F apresenta a heterogeneidade das leituras, confirmando que para esse parâmetro a sonda não apresenta boa confiabilidade.

Tabela 6 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias da turbidez *versus* o tempo de transporte.

	Turbidez x tempo de transporte			
	Sem Conservação		Com Conservação	
	F _c	F _t	F _c	F _t
in loco	292,88	18,51	292,88	18,51
15 min.	242,47	18,51	544,73	18,51
30 min.	276,99	18,51	24180,25	18,51
1 hora	1296,20	18,51	346,05	18,51
2 hora	740,82	18,51	432,64	18,51
3 hora	162,77	18,51	631,18	18,51

5.2.4 Condutividade elétrica

Na análise de variância da condutividade elétrica entre os aparelhos (Tabela 7 e APÊNDICE D) observou-se que na maior parte das leituras rejeitamos H₀, ou seja, ocorreu uma diferença significativa entre as médias nos aparelhos. Com exceção dos 15 minutos sem conservação e nas duas horas com conservação.

Rolla et al. (2009) apresenta no Manual de Procedimentos de Coleta e Metodologias de Análise de Água que a amostra de água para condutividade elétrica pode ser preservada por até 28 dias, porém observa-se que ocorre uma diferença nas leituras no decorrer do tempo. O guia nacional de coletas indica que a condutividade elétrica deve ser determinada a campo, pois segundo a normativa (NBR 14340) a exposição da amostra a atmosfera pode causar na condutividade/resistividade devido à perda ou ganho de gases dissolvidos, justificando assim, a oscilação das leituras em laboratório em tempos de transporte diferentes.

Tabela 7 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias da Condutividade Elétrica *versus* tempo de transporte.

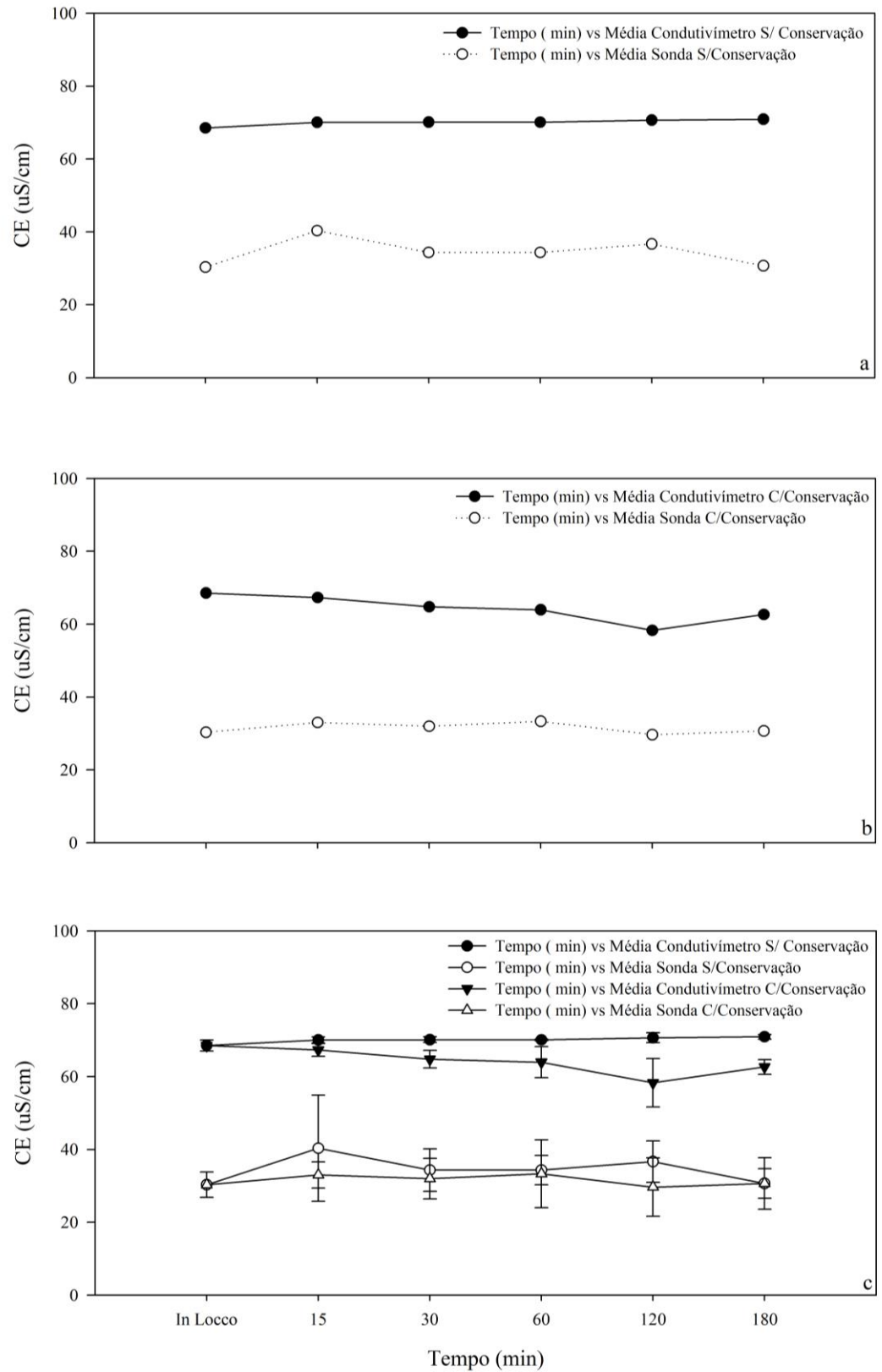
	Condutividade Elétrica x tempo de transporte			
	Sem Conservação		Com Conservação	
	F _c	F _t	F _c	F _t
in loco	791,63	18,51	791,63	18,51
15 min.	14,03	18,51	961,71	18,51
30 min.	144,17	18,51	197,08	18,51
1 hora	218,35	18,51	106,58	18,51
2 hora	182,81	18,51	12,77	18,51
3 hora	95,73	18,51	318,89	18,51

A condutividade elétrica observada nas leituras da sonda foram inferiores às leituras apresentada pelo condutivímetro, o qual mede apenas esse parâmetro, apresentando uma

diferença de 38,20 uS/cm na leitura *in loco*, como podemos analisar no gráfico 7-a e 7-b ocorre à mesma variação.

A diferença se mantém no decorrer do tempo, não influenciando se há conservação da amostra ou não, observa-se uma diferença de média 35,62 uS/cm para amostra sem conservação, e 32,75 uS/cm com conservação. Os valores observados pela sonda subestimaram quando comparado às leituras do condutivímetro, chegando a uma diferença de 38,20 uS/cm a campo, ou seja, o condutivímetro obteve a leitura de 68,53uS/cm enquanto a sonda leu 30,33 uS/cm.

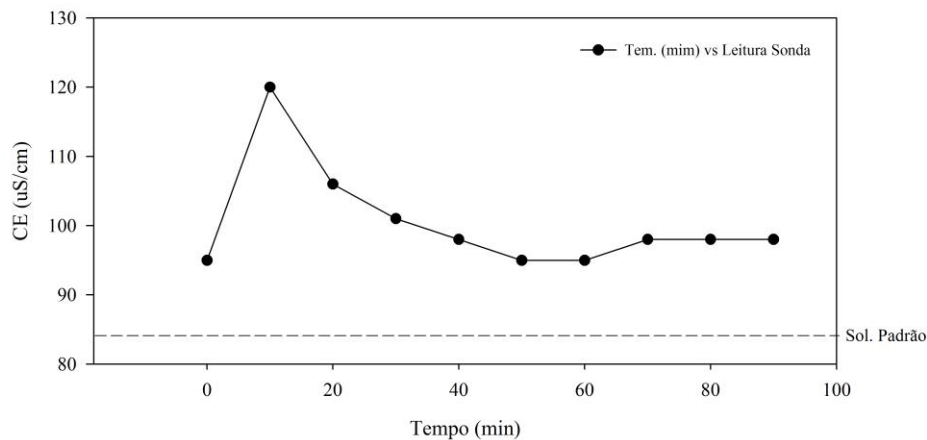
Gráfico 6 - Efeito do tempo de transporte em relação à concentração de Condutividade Elétrica determinada pelo condutivímetro e com a Sonda AP1000; 7-a Sem Conservação da amostra; 7-b Com conservação da amostra; e 7-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação à amostra.



O desvio padrão (gráfico 7-c) para o condutivímetro *in loco*, observado foi de 1,50 enquanto para a sonda multiparâmetros foi de 3,511, sendo que a variação do condutivímetro em relação à média foi menor, apresentando uma maior confiabilidade do equipamento. Admitindo-se a hipótese de que as leituras inferiores da sonda são devido à instabilidade deste parâmetro. As leituras de ambos os equipamentos são estáveis após a sua estabilização, porém, a discrepância ocorre quando comparamos as leituras, encontra-se até 40,26 uS/cm de diferença no tempo de 180 minutos, e com conservação 31,96 uS/cm no mesmo período.

As leituras realizadas com a solução padrão de condutividade elétrica conhecida de 84 uS/cm apresentaram leitura superior ao padrão, chegando a 120 uS/cm. Presume-se que o sensor estima alguns valores, não apresentando o real valor, sendo necessária uma correção a ser calculada.

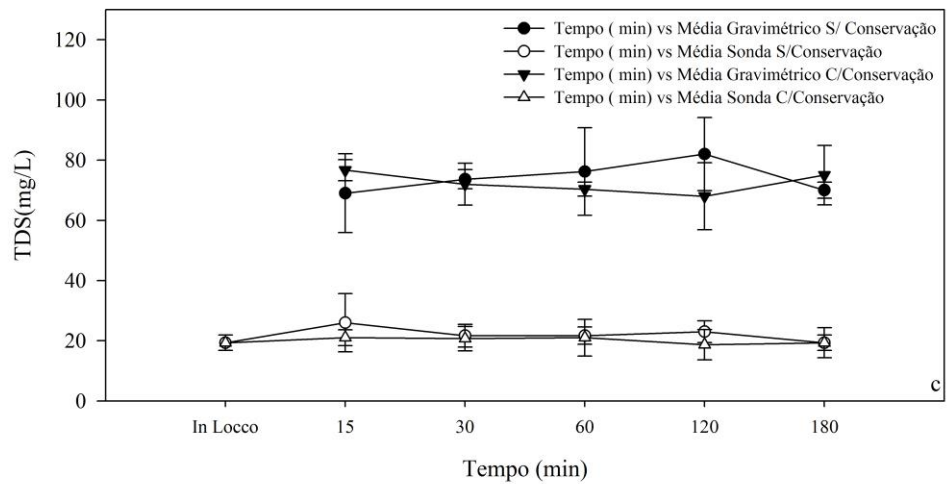
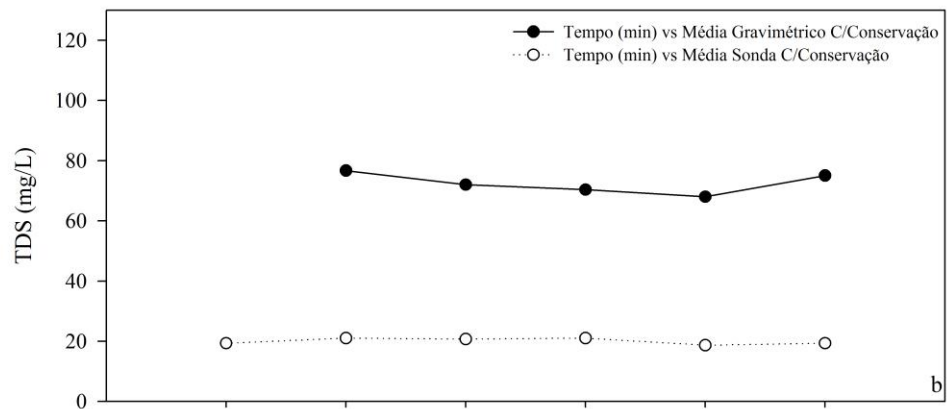
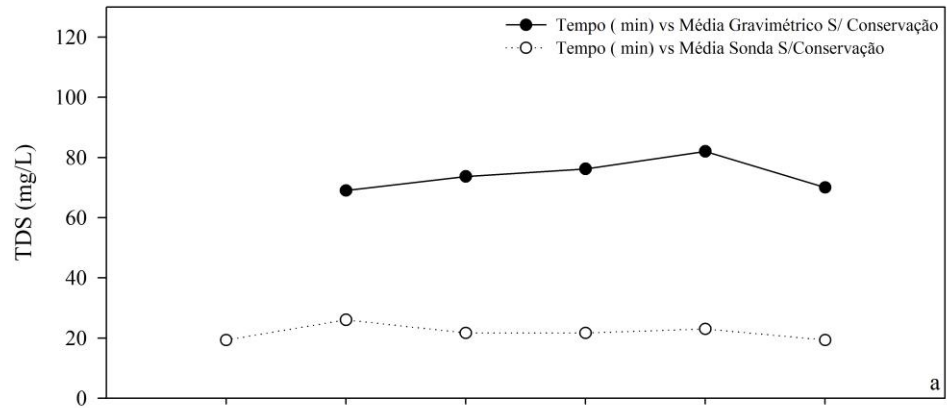
Gráfico 7 - Leitura de Condutividade Elétrica com a Sonda Multiparâmetro, com solução padrão de 84uS/cm.



5.2.5 Sólidos totais dissolvidos

Para o parâmetro sólidos totais dissolvidos foram comparados os método gravimétrico indicado pelo *Standart Methods for the Examination of Waterand Wastewater* (EATON et al., 2005) com os valores observados pela sonda multiparâmetros AP 1000, como podemos observar no gráfico 9.

Gráfico 8 - Efeito do tempo de transporte em relação à concentração de Sólidos Totais Dissolvidos pelo método gravimétrico e com a Sonda AP1000; 9-a Sem Conservação da amostra; 9-b Com conservação da amostra; e 9-c Desvio Padrão dos equipamentos em relação à amostra.



Nos gráficos 9-a, 9-b podemos observar que os resultados apresentados pelo método gravimétrico são superiores aos determinados pela sonda, ou seja, não são compatíveis com os resultados obtidos para a concentração de sólidos totais dissolvidos entre a sonda e o método gravimétrico. Observa-se que a sonda subestima os valores, criando-se a hipótese que seus valores são imprecisos para esse parâmetro, uma vez que o método mais utilizado em laboratórios certificados é pelo método gravimétrico indicado pela CETESB, e metodologicamente apresentado através da normativa ABNT NBR10664/1989.

Observou-se uma discrepância nos resultados entre o método gravimétrico e a determinação com a sonda multiparâmetros, chegando a 55,66 mg/L como se observa no gráfico 9-b, ou seja, a sonda determinou 21mg/L e na mesma amostra pelo método gravimétrico apresentou 76,66 mg/L, sendo que a sonda subestima os resultados quando comparado com o método tradicional. Em 2013 em monitoramento no Lajeado do Pardo Azevedo (2014) encontrou 90mg/L de sólido total próximo à barragem de captação da Companhia Rio-grandense de Saneamento (CORSAN), confirmando assim que a sonda subestima os valores quando comparados pelo método gravimétrico.

No gráfico 9-c observou-se que a variância perante a média foi maior no método gravimétrico, tendo um máximo de variação de 11,53mg/L, enquanto a maior variância da sonda foi de 6,08mg/L, sendo que por mais que a sonda subestima os valores de TDS a sua variação é menor no decorrer do tempo.

Na análise da variância (Tabela 8 e APÊNDICE E) rejeitamos H_0 , uma vez que ocorre uma diferença significativa entre as leituras. Confirmando que a sonda subestima os valores da leitura, apresentando médias discrepantes entre os aparelhos. O F calculado foi maior que o F tabelado, as variâncias não podem ser consideradas iguais, ou seja, as leituras tem um efeito importante sobre a precisão dos dados apresentados dentro da faixa de concentração.

Tabela 8 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias dos Sólidos Totais Dissolvidos *versus* tempo de transporte.

	Sólidos Totais Dissolvidos x tempo de transporte			
	Sem Conservação		Com Conservação	
	F _c	F _t	F _c	F _t
in loco				
15 min.	10,94	18,51	255,86	18,51
30 min.	426,95	18,51	69,14	18,51
1 hora	30,78	18,51	509,40	18,51
2 hora	45,60	18,51	36,26	18,51
3 hora	745,29	18,51	90,25	161,45

5.2.5 Oxirredução (ORP)

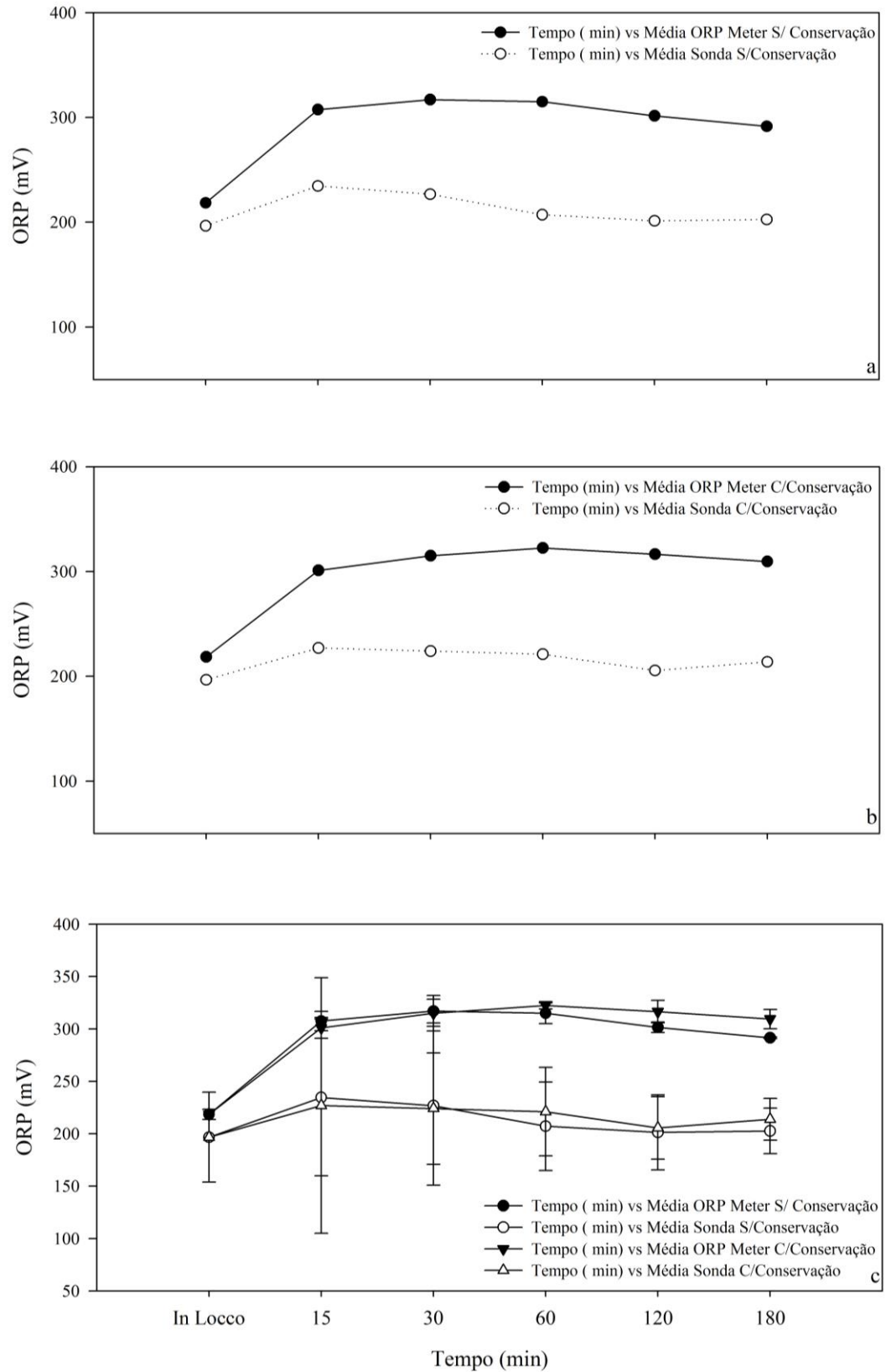
O parâmetro oxirredução na análise da variância (Tabela 9 e APÊNDICE F) apresentou o F calculado menor que o F tabelado, sendo que sua variação nas leituras entre os aparelhos podem ser consideradas iguais, isto é, a matriz não teve um efeito importante sobre a precisão do método. No entanto, as leituras observadas foram discrepantes.

Tabela 9 - Resultado da Análise da Variância, teste F para comparação de médias do Oxirredução (ORP) *versus* o tempo de transporte.

	Oxirredução x tempo de transporte			
	Sem Conservação		Com Conservação	
	F _c	F _t	F _c	F _t
in loco	0,000119	161,45	0,000119	161,45
15 min.	0,77	161,45	0,21	161,45
30 min.	1,40	161,45	4,54	161,45
1 hora	8,96	161,45	7,49	161,45
2 hora	6,41	161,45	8,68	161,45
3 hora	17,73	161,45	19,33	161,45

Observa-se que com a conservação e sem a conservação da amostra as leituras tiveram o mesmo comportamento temporal (gráfico10- a; 10-b). Porém os valores apresentam uma diferença de até um máximo de 111mV, a sonda subestima os valores de ORP. Uma hipótese é que o tempo de estabilização do ORP é maior que os outros parâmetros, sendo necessários aproximadamente 30 minutos para o início da estabilização.

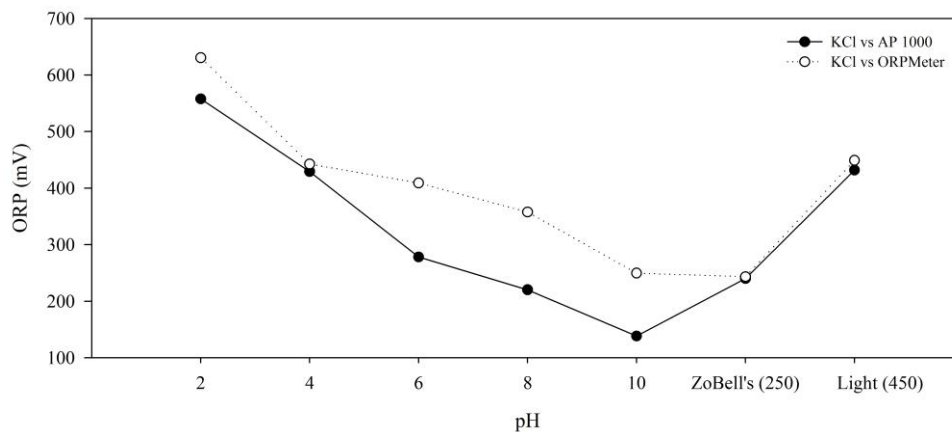
Gráfico 9 - Efeito do tempo de transporte em relação ao Potencial Oxirredução pelo equipamento ORPmeter e com a Sonda AP1000; 10-a Sem Conservação da amostra; 10- Com conservação da amostra; e 10-c Desvio Padrão dos equipamento.



O desvio apresentado no gráfico 10-c chegou a 121,94mV para as leituras com a sonda em um tempo de transporte de 15 minutos, com o material em conservação, ou seja, quanto maior o desvio padrão, maior foi a sua dispersão, ocorreu um afastamento considerável em relação à média.

No gráfico 11 realizou-se uma relação entre o pH, e as soluções ZoBell's que tem como padrão 250mV e a solução Light 450mV, a fim de apresentar a confiabilidade dos dados em relação à leitura dos equipamentos.

Gráfico 10 - Relação da concentração de Oxirredução (ORP) com a concentração de pH.



Segundo Jardim (2014), a relação de ORP e o pH mostra a estabilidade da água, indicando que em áreas de predominância, como água natural de pH igual a 7, o oxigênio deve ser o principal receptor de elétrons quando o potencial redox medido está próximo de +400mV. Neste contexto, o ORPmeter obteve valores mais próximos aos valores encontrados por Jardim (2014), sugerindo a hipótese que a sonda subestima as suas leituras.

Quando avaliados em soluções conhecidas onde a Solução ZoBell's que tem o valor padrão de 250mV, a sonda lê 240,16mV e o ORPmeter 243,33mV. Já na solução *Light* (450mV) a sonda lê 431,86mV e o ORPmeter 449mV. As leituras realizadas pela sonda multiparâmetros estão próximas aos valores da solução padrão. Porém, os valores observados em águas superficiais pelas sondas foram discrepantes, ou seja, as leituras dos sensores individuais foram superiores as leituras da sonda, indicando a hipótese que a estabilização do parâmetro ORP, neste caso necessitaria uma correção do parâmetro para aproximá-lo do valor real. Segundo Jardim (2014) o potencial redox é sempre expresso em termos do eletrodo padrão de hidrogênio, sendo necessária uma correção do potencial lido

em campo, pois ocorre um erro na faixa de 200mV se não aplicado este procedimento de correção.

5.3 PROTOCOLO DE UTILIZAÇÃO DA SONDA MULTIPARÂMETROS

A sonda multiparâmetros modelo AP 1000 é fabricada pela empresa britânica AquaRead®, sendo que a principal importadora da marca no Brasil é Ag Solve Ltda. O equipamento é composto por sensores que são capazes de ler diretamente e estimar parâmetros de qualidade da água. Sendo eles: turbidez, OD, CE, STD, resistividade elétrica, salinidade, massa específica da água do mar, pH, ORP, temperatura, profundidade, além de possuir GPS integrado e ser à prova d'água (AQUAREAD, 2013).

Para a organização do protocolo de utilização da sonda, foram utilizadas informações da AquaRead, dados encontrados no material da empresa que representa a marca no Brasil a AgSolve, juntamente com o Manual de utilização da Sonda e com os resultados do tempo de estabilização de cada parâmetro discutido no item 5.1 desta dissertação.

5.3.1 Calibração

A calibração é uma etapa importante para conseguir executar o monitoramento de água com sucesso e deve ser executada regularmente como será exposto a seguir. A principal regra que deve ser seguida para uma boa calibração, é manter a temperatura dos padrões o mais próximo possível de 25°C, pois os sensores são sensíveis a variações de temperatura, sobretudo os sensores de pH e EC. Existem duas formas de calibrar a sonda multiparâmetros, a calibração rápida (*RapidCal*) e a calibração completa.

Importante frisar que para garantir uma calibração acurada, antes de cada processo de calibração é necessário lavar os sensores com água destilada e remover, cuidadosamente, o excesso de umidade.

A calibração rápida é conhecida como *RapidCal* e foi desenvolvida para facilitar a calibração quando se está em campo usando apenas uma solução padrão. A *RapidCal* calibra a Condutividade Elétrica em 2570 $\mu\text{S cm}^{-1}$, pH 7,00 e o eletrodo ótico simultaneamente. Esse procedimento deve ser feito no dia que será realizado a coleta de dados a campo ou a cada troca de ponto de monitoramento.

Modo de realizar a calibração Rápida (*RapidCal*):

A calibração *RapidCal* é ideal para a realização em campo a cada troca de local para a coleta de amostra, para se obter maior confiabilidade das amostras;

Observação: leve juntamente a campo uma pisseta com água destilada para lavar os sensores a cada uso, e uma toalha de papel macio para secar os sensores, evitando que ocorra a contaminação da solução de calibração.

Como podemos analisar em laboratório o tempo de estabilização de grande parte dos parâmetros foi de 20 minutos (Item 5.1), então o ideal é deixar a sonda submersa em um recipiente escuro com a solução de calibração, para que não ocorra a interferência da luminosidade.

- ✓ Primeiramente, deve-se remover a capa de armazenagem do eletrodo de pH, e lavar a sonda com água destilada. Agite suavemente a sonda para remover o excesso de água e depois coloque a sonda na garrafa ou vidro sem presença de luminosidade (Item 5.1) e faça movimentos suavemente circulares para garantir que não fiquem bolhas de ar nos sensores;
- ✓ Quando a sonda estiver inserida, verifique que a solução está cobrindo totalmente os sensores. Se o nível estiver baixo, preencha com uma solução nova até o topo, pois se os eletrodos não estiverem completamente cheios a CE não será calibrada adequadamente ocorrendo erros na leitura;
- ✓ Ligue a sonda e aguarde até que todos os parâmetros estejam totalmente estáveis. Quanto mais estabilizados melhor, portanto deixar submerso no mínimo 20 minutos para estabilizar todos os parâmetros (Item 5.1);
- ✓ A temperatura deve estar entre 5 e 40°C, quanto mais próximo de 25°C melhor, pois temperaturas abaixo de 5 e acima de 35 °C ocasionam oscilação muito grande entre os parâmetros;
- ✓ Depois de aguardar a estabilização dos parâmetros, pressione a tecla Menu e selecione Calibração;
- ✓ Aguarde até o display mostrar 100% concluído, e clique em Ok. Agora a sonda está pronta para a calibração do sensor de oxigênio em ar úmido.

Para calibrar 100% de saturação em ar úmido:

- ✓ Após feita calibração *RapidCal*, remova a sonda da garrafa e lave-a com água destilada agitando suavemente. Ao final para garantir que não fiquem gotas de

água na membrana de OD, com um papel macio seque suavemente a ponta do sensor;

- ✓ Umedeça um pedaço de papel limpo e o envolva sobre a sonda. Coloque a sonda sobre a bancada e espere a temperatura estabilizar. É importante não tocar na sonda, pois o aquecimento da sonda causado pelas mãos pode afetar a calibração;
- ✓ Selecione a opção OD 100% e aguarde o procedimento chegar a 100%. Quando estiver pronto clique em OK e a sonda estará pronta para uso.

Os preparos para as soluções para a calibração completa da sonda estão descritos nos materiais e métodos (Item 4.1). A calibração completa é feita através de padrões específicos para cada sensor. É importante frisar que antes de iniciar cada processo de calibração, se faz necessário aguardar o parâmetro de interesse estar o mais estável possível, isso irá garantir uma calibração acurada, ou seja, uns 20 minutos por parâmetro. Essa calibração é ideal se realizada uma vez por mês para que os sensores estejam calibrados e em pleno funcionamento.

Os eletrodos de pH devem ser calibrados de forma completa ao menos uma vez por semana para garantir uma melhor acurácia. A calibração completa envolve calibrar primeiro o padrão pH 7,00 e depois pH 4,01. A sonda irá calcular e salvar automaticamente a calibração.

Potencial de Redox (ORP), o eletrodo de ORP deve ser calibrado ao menos uma vez por mês para garantir uma melhor acurácia. A calibração completa envolve a calibração em um único ponto de 250 mV a 25°C usando uma solução padrão de calibração.

Oxigênio dissolvido (OD) o eletrodo deve ser calibrado a Zero saturação de oxigênio ao menos uma vez por mês. A calibração a 100% de saturação deve ser feita com ar úmido e de preferência antes de cada dia de trabalho. Para uma melhor acurácia, é preferível calibrar o ponto 100% de oxigênio o mais próximo da temperatura da amostra possível (dentro dos limites de calibração que são entre 5 e 40°C). Se você for calibrar os dois pontos de calibração (0 e 100% de saturação), sempre calibre o ponto Zero primeiro.

Calibrando o ponto Zero: para calibrar o ponto Zero, é necessário ter uma solução de calibração OD Zero apresentado no item 4.1, após obter essa solução, submergir a sonda na solução, aguardar até estabilizar, e depois iniciar a calibração.

A calibração da condutividade elétrica é feita normalmente durante a *RapidCal*. Entretanto ela pode ser feita com um padrão separado. Esse processo é feito, geralmente, após a calibração de oxigênio. A calibração da EC é feita sempre em um único ponto que pode ser: 1413 μ S/cm, 2570 μ S/cm (usando a solução *RapidCal*) e 12,880 μ S/cm. Esses valores foram escolhidos para permitir uma leitura mais acurada dos diferentes tipos de água. Para fazer

avaliações de águas superficiais e águas subterrâneas, o ideal é calibrar com a solução *RapidCal* (2570 μ S/cm) ou com um padrão de 1413 μ S/cm. Para águas salinas ou salobras, é melhor usar um padrão de 12,880 μ S/cm.

A calibração da turbidez é feita em dois pontos: 0 e 1000 NTU. O ponto 0 geralmente é calibrado com a *RapidCal*, e deve ser feito antes de cada dia de trabalho. O ponto 1000 NTU é feito com um padrão de formazina e deve ser feito ao menos uma vez por mês.

5.3.2 Erros da Sonda

- ✓ Error 01: A recalibração completa do OD é necessária, ou o Cap do sensor de OD precisa ser substituído.
- ✓ Error 06: A voltagem está muito baixa para a calibração, é necessário substituir as baterias.
- ✓ Error 07: A sonda não está respondendo, é necessário checar a conexão, ou desligue e ligue novamente o equipamento.
- ✓ Error 08: As leituras não estão estáveis, repita o processo e aguarde os parâmetros ficarem estáveis, caso não solucione o problema, substitua a solução de calibração.
- ✓ Error 09: As leituras estão fora dos limites de calibração. Substitua a solução de calibração.
- ✓ Error 11: A temperatura está fora do limite de 5°C e 40°C. Aqueça ou resfrie a solução.

6 CONCLUSÕES

Essa dissertação apresentou uma comparação entre as metodologias tradicionais utilizadas em laboratório para determinar a qualidade da água e as leituras observadas por uma sonda multiparâmetros com ampla aceitação de mercado, que determina todos os parâmetros da Rede Nacional de Monitoramento de Qualidade das Águas que é de fácil determinação. Os parâmetros analisados foram OD; CE; turbidez; pH; ORP e TDS.

Em relação ao tempo de submersão para a estabilização desses parâmetros se faz necessário uma média de 20 minutos, porém alguns parâmetros como ORP necessitam de no mínimo 30 minutos, sendo ideal uma correção neste parâmetro após a sua leitura. As principais conclusões foram:

- ✓ Para o parâmetro Oxigênio Dissolvido, a sonda superestimou e o oxímetro subestimou os resultados quando comparados com o Cálculo de Saturação, porém o oxímetro apresenta-se dentro do desvio padrão aceitável, tornando-se seus valores mais precisos;
- ✓ Para a Turbidez as leituras pela sonda apresentaram-se nulas, não detectando valores abaixo de 15 NTU e acima de 1000NTU, discordando com a afirmação do manual da sonda que a mesma teria resolução de 0 a 3000NTU, comprometendo situações de baixa e alta turbidez;
- ✓ Para a Condutividade Elétrica a sonda subestimou as leituras comparando-as com o condutivímetro. Porém com uma solução padrão a condutividade superestimou, sugerindo a instabilidade deste sensor na sonda;
- ✓ As leituras da sonda multiparâmetros para os parâmetros sólidos totais dissolvidos subestimaram quando comparadas as leituras pelo método tradicional gravimétrico;
- ✓ O parâmetro oxirredução (ORP) a sonda subestima as leituras quando comparadas com o sensor que avalia apenas o ORP, sendo que alguns autores já indicam a correção deste valor por ele não ser preciso.

Devido a testes laboratoriais e a campo, pode-se concluir que os valores analisados pela a sonda multiparâmetros não são confiáveis, sendo necessária uma correção para aproximá-los de um valor real. Para se obter uma melhor estimativa das leituras da sonda multiparâmetros é necessário uma calibração completa uma vez por mês, e toda vez que se realiza monitoramento a campo, deve-se realizar a calibração rápida.

O regime em que se encontra a água, laminar ou turbulento, não irá influenciar nas leituras dos parâmetros e nem no tempo para estabilização dos mesmos. O tempo de transporte e o acondicionamento das amostras apresentaram-se com um elemento estatisticamente não significativo, pois nos parâmetros como condutividade, temperatura, oxirredução, sólidos totais dissolvidos e turbidez não ocorreram diferenças significativas entre as amostras. Para o oxigênio dissolvido ocorreu diferença em dois tempos, sendo necessária a fixação do oxigênio no local da coleta como recomenda o guia nacional de coleta de amostras.

O enquadramento de corpos d'água estabelece um nível de qualidade da água a ser mantido ao longo do tempo para os usos serem exercidos, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005. Esse instrumento é considerado referência para os outros instrumentos de gestão de recursos hídricos e de gestão ambiental, sendo, de suma importância a existência de dados precisos.

Assim, como a sonda multiparâmetros apresentou baixa confiabilidade, são necessárias análises laboratoriais com métodos tradicionais de qualidade da água para obter uma maior confiabilidade. Contudo, a sonda multiparâmetros pode ser considerada uma ferramenta eficiente para o monitoramento constante da água, para se obter uma avaliação preliminar e rápida com o intuito de alertar a situação da qualidade da água.

Para a gestão dos recursos hídricos a nível nacional a sonda irá fornecer dados preliminares das situações, capaz de auxiliar no planejamento de ações mitigadoras para cada região, porém antes de tomar qualquer medida punitiva drástica, deverão ser realizadas análises laboratoriais que confirmem o diagnóstico atual da qualidade da água. Portanto, não se descarta o uso desta ferramenta como forma de monitoramento para alertar as condições dos recursos hídricos, pois ela é robusta, tem praticidade em seu manuseio e avalia de quatro a seis parâmetros em uma única visita in loco.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para uma próxima pesquisa a criação de um fator de correção para cada parâmetro, para assim torná-la mais próxima aos valores reais da qualidade da água. Em relação ao cálculo de OD seria necessário um item no *software* que possa incluir a pressão barométrica do local.

8 REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; **Determinação de Oxigênio Dissolvido NBR 10559**, Rio de Janeiro, 1988.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; **Método Gravimétrico - Águas e Efluentes domésticos e industriais / NBR 10664**, Rio de Janeiro, 1989.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas; **Água- Determinação de pH-Método eletrométrico/ NBR 14339**, Rio de Janeiro, 1999.

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas; **Água - Determinação da condutividade e da resistividade elétrica, NBR -14340**, Rio de Janeiro, 1999.

AG SOLVE, **Sonda multiparamétrica para qualidade da água**, Disponível em: <http://www.agsolve.com.br/produto_detalhe.php?cod=1082> Acessado em: 09/05/ 2014.
 AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS **Programa Nacional de Acreditação de Laboratórios em Análises da Qualidade da Água – PROLAB**. Documento base/2004. Disponível em: http://www.crq4.org.br/downloads/acreditacao_ana.pdf Acessa em 14 agosto 2015.

AZEVEDO, F. C. G. **Qualidade da água e dos sedimentos do Rio Lajeado Pardo no reservatório de captação de água para abastecimento**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/CESNORS, RS), Frederico Westphalen, 2014.

BRAGA, B. et. al. **Introdução a Engenharia Ambiental**. São Paulo; Pretice Hall, 2002.305 p.

BRAGA, R. A. P. et al. **Unidades de Conservação de Conceição de Macabu (RJ): Caracterização, Serviços Ambientais e Proposta de Plano Diretor**. Rio de Janeiro, 2002.

BRANDÃO, C. J.; BOTELHO, M. J. C.; SATO, M. I. Z.; LAMPARELLI, M. C. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.**

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – (CONAMA). **Resolução nº 357, 17 de março de 2005. Dispões 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 providencias**. Acessado do site: <http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf> no dia 11/03/2009.

BRASIL. Lei Federal nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. **Instituíu Política Nacional de Recursos Hídricos, Cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos,**

regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989.

BRASIL. Ministério da Saúde. 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.** Acessado do site: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html no dia 11/08/2015.

CABRAL, N. R. A. J. **Área de proteção ambiental: planejamento e gestão de paisagens protegidas.** 2ed. São Carlos: Rima. 2005.

CAVALCANTI, A. P. B. (Org.). **Desenvolvimento sustentável e planejamento: bases teóricas e conceituais.** Fortaleza: Ed. UFC, 1997.

CUNHA, G. S da. **Avaliação da qualidade das águas nas cisternas da comunidade Uruçu no município de Gurinhém: uma abordagem geográfica.** Monografia (Graduação) - UFPB/CCEN. João Pessoa, 2014.

CUTOLO, S. A. **Reúso de águas residuárias e saúde pública.** São Paulo: Annablume; Fapesp, 2009.

DA SILVA, G. S. DE F. JARDIM, W. **Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao Rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia-SP.** Química Nova, v. 29, n. 4, p. 689, 2006.

DRAGUN, J. **The soil chemistry of hazardous materials.** Silver Spring, MD, Hazardous Materials Control Research Institute, 1988.

EATON, A. D., CLESCERI, L. S., RICE, E. W., AND GREENBERG, A. E.: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st ed. American Public Health Association, Washington, D. C. 2005.

ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de limnologia.** Interciência, 1998.

FERREIRA, A. C. DA S. PÁDUA, V. L. **Qualidade da água para consumo humano.** Cap. 4. V, L DE.; HELLER. L., **Abastecimento de água para consumo humano.** Belo Horizonte, 2 ed. E atual. Editora UFMG, 2010.

FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. **A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos.** Redes, 2011.

GONÇALVES, B. de O. **Teste de Student-Newman-Keuls bootstrap: proposta, avaliação e aplicação e dados de produtividade da graviola.** Dissertação (mestrado em Estatística Aplicada e Biométrica), Alfenas/ MG 2015.

HELLER, L. **Abastecimento de água, sociedade e ambiente.** In: HELLER, L.; PÁDUA, V. L. de. **Abastecimento de água para consumo humano.** Belo Horizonte; UFMG; 2006; 855p.

JARDIM, F. W. **Medição e interpretação de valores do potencial REDOX (Eh) em matrizes ambientais.** Química Nova, Vol. 37, N° 7, 1233-1235, 2014.

KUBITZA, F. **Qualidade da água na produção de peixes-Parte III (final).** Panorama Aquicult, v. 8, p. 35-43, 1998.

LEMOS, E.C.L. MEDEIROS, F.W. **Águas subterrâneas e as doenças de veiculação hídrica área piloto: Bairros Bom Jardim e Granja Portugal.** Município de Fortaleza-Ceará. Relatório de Graduação. DEGEO/UFC. 95p. 2006.

MARGALEF, R. **The place of epicontinental waters in global ecology.** In: MARGALEF, R. **Limnology now: a paradigm of planetary problems.** Amsterdam: Elsevier Science, 1994. p.1-8.

MARTINS, M. **Variação e tendências dos parâmetros de qualidade de água do ecossistema aquático da microbacia hidrográfica Córrego da Onça no município de Ilha Solteira/SP.** 2009.

MATTHESS, G. **The properties of groundwater,** John Wiley comp., New York , 406p. 1982.

MENEZES, M. A. S. **Ferro-Bactérias em águas subterrânea estudo de casos no Ceará.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 1992.

MICHAEL, J. S. **Turbidity Science.** Hach company, Technical Information Series-Booklet, n. 11, p. 24-25, 1998.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n.º 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.** Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf Acesso: 12/10/2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Indicadores ambientais.** 2015. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/governanca-ambiental/informacao-ambiental/sistema-nacional-de-informacao-sobre-meio-ambiente-sinima/indicadores> Acess: 12/05/2015.

MIRANDA, L. A. S. **Sistemas e processos de tratamento de águas de abastecimento** / Luis Alcides Schiavo Miranda e Luis Olinto Monteggia. - Porto Alegre: (S. n.), 2007. 148p.

MOOD, A. M.; GRAYBILL, F. A.; BOES, D. C. **Introduction to the theory of statistics**. 3. ed. New York: McGraw Hill, 1974. 577 p.

MOTA, S.; **Gestão ambiental de recursos hídricos**. 3.ed., atual., e ver. Rio de Janeiro: ABES, 2008.

NILSSON, W. R. **Services instead of products: experiences from energy markets - examples from Sweden**. In: MEYER-KRAHMER, F. (Ed.). *Innovation and sustainable development: lessons for innovation policies*. Heidelberg: Physica-Verlag, 1998.

PADUA, H. **A química da água (hidroquímica) e suas situações físicas, sentido e temperatura**. Sistemas aquáticos-aquicultura. 2005; Acessado em 07 de Janeiro de 2015, de http://www.serrano.neves.nom.br/helcias/008_helcias.pdf.

PARRON, L. M., MUNIZ, D. H. de F., PEREIRA, C. M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água** [recurso eletrônico]. Colombo: Embrapa Florestas, 2011. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/921050/1/Doc232ultimaversao.pdf> Acessado: 27/07/2015.

PEDROSA, C. A., & CAETANO, F. A. **Águas subterrâneas**. Brasília: Agência Nacional de Águas. 2002.

PÖPEL, H. J. **Aeration and gas transfer**. 2. Ed. Delft, Delft University of Technology, 1979, 169 p. IN: Von Sperling M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias** volume 1, 2a edição revisada. Belo Horizonte: Departamento de engenharia sanitária e ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996, 243p.

RADOJEVIC, M. BASHKIN, V. N. **Practical environmental analysis**. Royal Society of Chemistry, 1999.

RIGHES, A. A.; **Água: sustentabilidade, uso e disponibilidade para a irrigação**. In Revista Ciência & Ambiente, UFSM – vol. 1, n. 21, Jul-dez/2000.

RODE, M. & SUHR, U., *Uncertainties in selected river water quality data*, **Hydrology and Earth System Sciences**, 2007.

ROLLA, M., RAMOS, S. M., CARVALHO, M. D. de., MOTA, H. R., ALMEIDA, A. C. P. P. **Companhia Energética de Minas Gerais. Sistema Cemig de monitoramento e Controle de qualidade da água de reservatório – siságua- manual de procedimentos de coleta e Metodologia de análise de água**. Belo Horizonte: Cemig, 2009 85p.

SCHOELLER, H., *Lex eaux souterraines, hydrologic dynamique et evaluation des resources*, Masson and c-Paris, 642p. 1962.

SILVA, R. L. L. da; SILVEIRA, G. L. da. **Avaliação do uso da Sonda Multiparâmetros em Apoio ao Monitoramento da Qualidade da Água em Rios.** XII Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste. Disponível em: <http://www.abrh.org.br/xiisrhn/anais/papers/PAP018387.pdf> Acesso em : 09/01/2016.

SOUZA, C. F. BACICURINSKI, I. SILVA, Ê. F. de F. e **Avaliação da qualidade da água do rio Paraíba do Sul no município de Taubaté-SP.** Revista Biociências, Unitau, v. 16, n. 1, 2010.

TALIULI, Y. S. et al, **Avaliação da precisão de um kit comercial de análise de água por comparação com a titulometria.** In: VI Jornada de iniciação científica, desenvolvimento tecnológico e inovação. Anais. Vitória, ES. 2011.

TEIXEIRA, E. C.; FORMOSO, M. L. L.; BINOTTO, R. B.; SANCHEZ, J. D. **Estudo do potencial de oxirredução em águas subterrâneas que sofrem influência dos depósitos de rejeitos de carvão e cinzas-Municípios do Rio Grande do Sul.** Geochimica Brasiliensis 13(1): 001-016. 1999.

TUNDISI, J. G. **Novas perspectivas para a gestão de recursos hídricos.** Revista USP, n. 70, p. 24-35, 2006.

VALENTE, O. F. GOMES, M. A. **Conservação de nascentes: hidrologia e manejo de bacias hidrográficas de cabeceiras.** 1.ed. Viçosa-MG: Aprenda Fácil, 2005.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Vol. 1. 2a ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. 1996.

WETZEL, R. G. **Limnology: lake and river ecosystems.** Gulf Professional Publishing, 2001.

APÊNDICE C – ANOVA da Turbidez

Determinações in loco				
RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	8,44	4,22	35,6168
20/mai	2	8,14	4,07	33,1298
21/mai	2	9,81	4,905	48,1181
Turbidímetro	3	26,39	8,79667	0,79263
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	0,79263	2	0,39632	1	0,5	19
Aparelhos	116,072	1	116,072	292,877	0,0034	18,5128
Erro	0,79263	2	0,39632			
Total	117,657	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 15 min. Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	9,6	4,8	46,08
20/mai	2	12	6	72
21/mai	2	11,1	5,55	61,605
Turbidímetro	3	32,7	10,9	1,47
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	1,47	2	0,735	1	0,5	19
Aparelhos	178,215	1	178,215	242,469	0,0041	18,5128
Erro	1,47	2	0,735			
Total	181,155	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 30 min. Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	9,5	4,75	45,125
20/mai	2	11,7	5,85	68,445
21/mai	2	10,9	5,45	59,405
Turbidímetro	3	32,1	10,7	1,24
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	1,24	2	0,62	1	0,5	19
Aparelhos	171,735	1	171,735	276,992	0,00359	18,5128
Erro	1,24	2	0,62			
Total	174,215	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 1 hora Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	10,1	5,05	51,005
20/mai	2	10,8	5,4	58,32
21/mai	2	11,1	5,55	61,605
Turbidímetro	3	32	10,6667	0,26333
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	0,26333	2	0,13167	1	0,5	19
Aparelhos	170,667	1	170,667	1296,2	0,00077	18,5128
Erro	0,26333	2	0,13167			
Total	171,193	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 2 horas Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	10,7	5,35	57,245
20/mai	2	11,8	5,9	69,62
21/mai	2	10,5	5,25	55,125
Turbidímetro	3	33	11	0,49
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	0,49	2	0,245	1	0,5	19
Aparelhos	181,5	1	181,5	740,816	0,00135	18,5128
Erro	0,49	2	0,245			
Total	182,48	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 3 horas Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	9,1	4,55	41,405
20/mai	2	11,9	5,95	70,805
21/mai	2	11,2	5,6	62,72
Turbidímetro	3	32,2	10,7333	2,12333
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	2,12333	2	1,06167	1	0,5	19
Aparelhos	172,807	1	172,807	162,769	0,00609	18,5128
Erro	2,12333	2	1,06167			
Total	177,053	5				

Determinações in loco				
RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	8,44	4,22	35,6168
20/mai	2	8,14	4,07	33,1298
21/mai	2	9,81	4,905	48,11805
Turbidímetro	3	26,39	8,79666667	0,792633333
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	0,792633333	2	0,396316667	1	0,5	19
Aparelhos	116,0720167	1	116,0720167	292,8769503	0,003397015	18,5128
Erro	0,792633333	2	0,396316667			
Total	117,6572833	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 15 min. Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	9,6	4,8	46,08
20/mai	2	11,1	5,55	61,605
21/mai	2	10,7	5,35	57,245
Turbidímetro	3	31,4	10,46666667	0,603333333
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	0,603333333	2	0,301666667	1	0,5	19
Aparelhos	164,3266667	1	164,3266667	544,7292818	0,001830735	18,5128
Erro	0,603333333	2	0,301666667			
Total	165,5333333	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 30 min. Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	10,3	5,15	53,045
20/mai	2	10,5	5,25	55,125
21/mai	2	10,3	5,15	53,045
Turbidímetro	3	31,1	10,36666667	0,013333333
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	0,013333333	2	0,006666667	1	0,5	19
Aparelhos	161,2016667	1	161,2016667	24180,25	4,13535E-05	18,5128
Erro	0,013333333	2	0,006666667			
Total	161,2283333	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 1 hora Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	9,8	4,9	48,02
20/mai	2	11,8	5,9	69,62
21/mai	2	11,1	5,55	61,605
Turbidímetro	3	32,7	10,9	1,03
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	1,03	2	0,515	1	0,5	19
Aparelhos	178,215	1	178,215	346,0485437	0,002877302	18,5128
Erro	1,03	2	0,515			
Total	180,275	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 2 horas Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	9,9	4,95	49,005
20/mai	2	11,4	5,7	64,98
21/mai	2	9,9	4,95	49,005
Turbidímetro	3	31,2	10,4	0,75
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	0,75	2	0,375	1	0,5	19
Aparelhos	162,24	1	162,24	432,64	0,002303407	18,5128
Erro	0,75	2	0,375			
Total	163,74	5				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 3 horas Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variação
19/mai	2	11,9	5,95	70,805
20/mai	2	11,5	5,75	66,125
21/mai	2	10,4	5,2	54,08
Turbidímetro	3	33,8	11,26666667	0,603333333
Sonda	3	0	0	0

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	0,603333333	2	0,301666667	1	0,5	19
Aparelhos	190,4066667	1	190,4066667	631,1823204	0,001580573	18,5128
Erro	0,603333333	2	0,301666667			
Total	191,6133333	5				

APÊNDICE D – ANOVA da Condutividade Elétrica

Determinações in loco					Determinações in loco								
RESUMO					RESUMO								
	Contagem	Soma	Média	Variancia		Contagem	Soma	Média	Variancia				
19/mai	2	103,5	51,75	630,125	19/mai	2	103,5	51,75	630,125				
20/mai	2	99,3	49,65	772,245	20/mai	2	99,3	49,65	772,245				
21/mai	2	93,8	46,9	792,02	21/mai	2	93,8	46,9	792,02				
Conduvímetero	3	205,6	68,5333	2,26333	Conduvímetero	3	205,6	68,533333	2,26333				
Sonda	3	91	30,3333	12,3333	Sonda	3	91	30,333333	12,3333				
ANOVA					ANOVA								
Fonte da variação					Fonte da variação								
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico							
Dias	23,663333	2	11,8317	4,27908	0,18943	19	Dias	23,6633	2	11,8316667	4,27908	0,18943	19
Aparelhos	2188,86	1	2188,86	791,631	0,00126	18,5128	Aparelhos	2188,86	1	2188,86	791,631	0,00126	18,5128
Erro	5,53	2	2,765				Erro	5,53	2	2,765			
Total	2218,05333	5					Total	2218,05	5				
Anova: fator duplo sem repetição					Anova: fator duplo sem repetição								
Determinação do tempo de transporte em 15 min. Sem conservação					Determinação do tempo de transporte em 15 min. Com conservação								
RESUMO					RESUMO								
	Contagem	Soma	Média	Variancia		Contagem	Soma	Média	Variancia				
19/mai	2	128	64	98	19/mai	2	105	52,5	544,5				
20/mai	2	99,5	49,75	780,125	20/mai	2	94,5	47,25	666,125				
21/mai	2	103,6	51,8	633,68	21/mai	2	101,4	50,7	557,78				
Conduvímetero	3	210,1	70,0333	0,70333	Conduvímetero	3	201,9	67,3	3,07				
Sonda	3	121	40,3333	212,333	Sonda	3	99	33	13				
ANOVA					ANOVA								
Fonte da variação					Fonte da variação								
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico							
Dias	237,403333	2	118,702	1,2583	0,44281	19	Dias	28,47	2	14,235	7,75749	0,11419	19
Aparelhos	1323,135	1	1323,14	14,0259	0,00448	18,5128	Aparelhos	1764,74	1	1764,735	961,708	0,00104	18,5128
Erro	188,67	2	94,335				Erro	3,67	2	1,835			
Total	1749,20833	5					Total	1796,88	5				
Anova: fator duplo sem repetição					Anova: fator duplo sem repetição								
Determinação do tempo de transporte em 30 min. Sem conservação					Determinação do tempo de transporte em 30 min. Com conservação								
RESUMO					RESUMO								
	Contagem	Soma	Média	Variancia		Contagem	Soma	Média	Variancia				
19/mai	2	112	56	450	19/mai	2	104,1	52,05	394,805				
20/mai	2	99,9	49,95	796,005	20/mai	2	97,2	48,6	619,52				
21/mai	2	101,5	50,75	703,125	21/mai	2	89	44,5	612,5				
Conduvímetero	3	210,4	70,1333	0,60333	Conduvímetero	3	194,3	64,7666667	5,74333				
Sonda	3	103	34,3333	34,3333	Sonda	3	96	32	31				
ANOVA					ANOVA								
Fonte da variação					Fonte da variação								
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico							
Dias	43,2033333	2	21,6017	1,61992	0,38169	19	Dias	57,1433	2	28,5716667	3,49643	0,0224	19
Aparelhos	1922,46	1	1922,46	144,166	0,00687	18,5128	Aparelhos	1610,48	1	1610,48167	197,081	0,00504	18,5128
Erro	26,67	2	13,335				Erro	16,3433	2	8,17166667			
Total	1992,33333	5					Total	1683,97	5				
Anova: fator duplo sem repetição					Anova: fator duplo sem repetição								
Determinação do tempo de transporte em 1 hora Sem conservação					Determinação do tempo de transporte em 1 hora Com conservação								
RESUMO					RESUMO								
	Contagem	Soma	Média	Variancia		Contagem	Soma	Média	Variancia				
19/mai	2	108,9	54,45	477,405	19/mai	2	112,7	56,35	305,045				
20/mai	2	102,3	51,15	733,445	20/mai	2	91,7	45,85	567,845				
21/mai	2	102	51	722	21/mai	2	87,5	43,75	561,125				
Conduvímetero	3	210,2	70,0667	0,04333	Conduvímetero	3	191,9	63,9666667	18,0133				
Sonda	3	103	34,3333	16,3333	Sonda	3	100	33,3333333	86,3333				
ANOVA					ANOVA								
Fonte da variação					Fonte da variação								
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico							
Dias	15,21	2	7,605	0,867	0,53562	19	Dias	182,28	2	91,14	6,90106	0,12657	19
Aparelhos	1915,30667	1	1915,31	218,352	0,00455	18,5128	Aparelhos	1407,6	1	1407,60167	106,583	0,00925	18,5128
Erro	17,5433333	2	8,77167				Erro	26,4133	2	13,206667			
Total	1948,06	5					Total	1616,3	5				
Anova: fator duplo sem repetição					Anova: fator duplo sem repetição								
Determinação do tempo de transporte em 2 horas Sem conservação					Determinação do tempo de transporte em 2 horas Com conservação								
RESUMO					RESUMO								
	Contagem	Soma	Média	Variancia		Contagem	Soma	Média	Variancia				
19/mai	2	115,2	57,6	426,32	19/mai	2	88,8	44,4	81,92				
20/mai	2	105,1	52,55	616,005	20/mai	2	92,4	46,2	591,68				
21/mai	2	101,7	50,85	710,645	21/mai	2	82,7	41,35	748,845				
Conduvímetero	3	212	70,6667	1,80333	Conduvímetero	3	174,9	58,3	44,01				
Sonda	3	110	36,6667	32,3333	Sonda	3	89	29,6666667	64,3333				
ANOVA					ANOVA								
Fonte da variação					Fonte da variação								
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico							
Dias	49,3033333	2	24,6517	2,59902	0,27785	19	Dias	24,0433	2	12,0216667	0,12481	0,88904	19
Aparelhos	1734	1	1734	182,815	0,00543	18,5128	Aparelhos	1229,8	1	1229,80167	12,7677	0,07018	18,5128
Erro	18,97	2	9,485				Erro	192,643	2	96,3216667			
Total	1802,27333	5					Total	1446,49	5				
Anova: fator duplo sem repetição					Anova: fator duplo sem repetição								
Determinação do tempo de transporte em 3 horas Sem conservação					Determinação do tempo de transporte em 3 horas Com conservação								
RESUMO					RESUMO								
	Contagem	Soma	Média	Variancia		Contagem	Soma	Média	Variancia				
19/mai	2	108,4	54,2	591,68	19/mai	2	99,7	49,85	441,045				
20/mai	2	102,2	51,1	729,62	20/mai	2	89,5	44,75	630,125				
21/mai	2	94,2	47,1	1161,62	21/mai	2	90,7	45,35	471,245				
Conduvímetero	3	212,8	70,9333	0,41333	Conduvímetero	3	187,9	62,633333	4,01333				
Sonda	3	92	30,6667	50,3333	Sonda	3	92	30,6666667	16,3333				
ANOVA					ANOVA								
Fonte da variação					Fonte da variação								
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico							
Dias	50,68	2	25,34	0,99738	0,50066	19	Dias	31,08	2	15,54	3,23301	0,23624	19
Aparelhos	2432,10667	1	2432,11	95,7271	0,01029	18,5128	Aparelhos	1532,8	1	1532,80167	318,891	0,00312	18,5128
Erro	50,8133333	2	25,4067				Erro	9,61333	2	4,80666667			
Total	2533,6	5					Total	1573,5	5				

APÊNDICE E - ANOVA do Sólidos Totais Dissolvidos

Determinação do tempo de transporte em 15 min. Sem conservação							Determinação do tempo de transporte em 15 min. Com conservação						
RESUMO							RESUMO						
	Contagem	Soma	Média	Variância			Contagem	Soma	Média	Variância			
19/mai	2	91	45,5	144,5			2	96	48	1250			
20/mai	2	94	47	1568			2	98	49	1922			
21/mai	2	100	50	1568			2	99	49,5	1512,5			
Gravimétrico	3	207	69	171			3	230	76,6667	12,3333			
Sonda	3	78	26	93			3	63	21	7			
ANOVA							ANOVA						
Fonte da variação							Fonte da variação						
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico		SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	21	2	10,5	0,04142	0,96023	19	2,33333	2	1,16667	0,06422	0,93966	19	
Aparelhos	2773,5	1	2773,5	10,9408	0,08052	18,5128	4648,17	1	4648,17	255,862	0,00389	18,5128	
Erro	507	2	253,5				36,3333	2	18,1667				
Total	3301,5	5					4686,83	5					
Anova: fator duplo sem repetição							Anova: fator duplo sem repetição						
Determinação do tempo de transporte em 30 min. Sem conservação							Determinação do tempo de transporte em 30 min. Com conservação						
RESUMO							RESUMO						
	Contagem	Soma	Média	Variância			Contagem	Soma	Média	Variância			
19/mai	2	101	50,5	1200,5			2	89	44,5	760,5			
20/mai	2	95	47,5	1624,5			2	97	48,5	1624,5			
21/mai	2	90	45	1250			2	92	46	1682			
Gravimétrico	3	221	73,6667	10,3333			3	216	72	49			
Sonda	3	65	21,6667	14,3333			3	62	20,6667	16,3333			
ANOVA							ANOVA						
Fonte da variação							Fonte da variação						
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico		SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	30,3333	2	15,1667	1,59649	0,38514	19	16,3333	2	8,16667	0,14286	0,875	19	
Aparelhos	4056	1	4056	426,947	0,00233	18,5128	3952,67	1	3952,67	69,1429	0,01416	18,5128	
Erro	19	2	9,5				114,333	2	57,1667				
Total	4105,33	5					4083,33	5					
Anova: fator duplo sem repetição							Anova: fator duplo sem repetição						
Determinação do tempo de transporte em 1 hora Sem conservação							Determinação do tempo de transporte em 1 hora Com conservação						
RESUMO							RESUMO						
	Contagem	Soma	Média	Variância			Contagem	Soma	Média	Variância			
19/mai	2	87	43,5	684,5			2	101	50,5	1012,5			
20/mai	2	95,6	47,8	1545,68			2	87	43,5	1300,5			
21/mai	2	111	55,5	2520,5			2	86	43	1352			
Gravimétrico	3	228,6	76,2	210,52			3	211	70,3333	5,33333			
Sonda	3	65	21,6667	8,33333			3	63	21	37			
ANOVA							ANOVA						
Fonte da variação							Fonte da variação						
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico		SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	147,853	2	73,9267	0,5101	0,66221	19	70,3333	2	35,1667	4,90698	0,16929	19	
Aparelhos	4460,83	1	4460,83	30,7799	0,03099	18,5128	3650,67	1	3650,67	509,395	0,00196	18,5128	
Erro	289,853	2	144,927				14,3333	2	7,16667				
Total	4898,53	5					3735,33	5					
Anova: fator duplo sem repetição							Anova: fator duplo sem repetição						
Determinação do tempo de transporte em 2 horas Sem conservação							Determinação do tempo de transporte em 2 horas Com conservação						
RESUMO							RESUMO						
	Contagem	Soma	Média	Variância			Contagem	Soma	Média	Variância			
19/mai	2	101	50,5	1104,5			2	82	41	578			
20/mai	2	98	49	1458			2	98	49	1922			
21/mai	2	116	58	2888			2	80	40	1352			
Gravimétrico	3	246	82	148			3	204	68	124			
Sonda	3	69	23	13			3	56	18,6667	25,3333			
ANOVA							ANOVA						
Fonte da variação							Fonte da variação						
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico		SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	93	2	46,5	0,40611	0,71118	19	97,3333	2	48,6667	0,48344	0,67411	19	
Aparelhos	5221,5	1	5221,5	45,6026	0,02123	18,5128	3650,67	1	3650,67	36,2649	0,02648	18,5128	
Erro	229	2	114,5				201,333	2	100,667				
Total	5543,5	5					3949,33	5					
Anova: fator duplo sem repetição							Anova: fator duplo sem repetição						
Determinação do tempo de transporte em 3 horas Sem conservação							Determinação do tempo de transporte em 3 horas Com conservação						
RESUMO							RESUMO						
	Contagem	Soma	Média	Variância			Contagem	Soma	Média	Variância			
19/mai	2	95	47,5	1104,5			2	85	42,5	1300,5			
20/mai	2	92	46	1352			2	101	50,5	1984,5			
21/mai	2	81	40,5	1404,5									
Gravimétrico	3	210	70	7			2	150	75	98			
Sonda	3	58	19,3333	25,3333			2	36	18	2			
ANOVA							ANOVA						
Fonte da variação							Fonte da variação						
	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico		SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	54,3333	2	27,1667	5,25806	0,15979	19	64	1	64	1,77778	0,40967	161,448	
Aparelhos	3850,67	1	3850,67	745,29	0,00134	18,5128	3249	1	3249	90,25	0,06677	161,448	
Erro	10,3333	2	5,16667				36	1	36				
Total	3915,33	5					3349	3					

APÊNDICE F – ANOVA do Potencial Oxirredução

Determinações in loco				
RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	453,2	226,6	269,12
21/mai	2	421,3	210,65	257,645
ORPmeter	2	437	218,5	24,5
Sonda	2	437,5	218,75	756,605

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	254,403	1	254,403	0,48301	0,61335	161,448
Aparelhos	0,0625	1	0,0625	0,00012	0,99307	161,448
Erro	526,702	1	526,702			
Total	781,167	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 15 min. Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	500,4	250,2	5161,28
21/mai	2	634,5	317,25	21,125
ORPmeter	2	615	307,5	84,5
Sonda	2	519,9	259,95	7332,61

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	4495,7	1	4495,7	1,53889	0,43192	161,448
Aparelhos	2261	1	2261	0,77394	0,54067	161,448
Erro	2921,4	1	2921,4			
Total	9678,11	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 30 min. Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	486,3	243,15	8672,45
21/mai	2	639	319,5	60,5
ORPmeter	2	634	317	128
Sonda	2	491,3	245,65	9343,45

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	5829,32	1	5829,32	1,60053	0,42582	161,448
Aparelhos	5090,82	1	5090,82	1,39776	0,44695	161,448
Erro	3642,12	1	3642,12			
Total	14562,3	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 1 hora Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	479,4	239,7	9329,78
21/mai	2	575,8	287,9	2325,62
ORPmeter	2	630	315	98
Sonda	2	425,2	212,6	3394,88

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	2323,24	1	2323,24	1,98629	0,39286	161,448
Aparelhos	10485,8	1	10485,8	8,96495	0,20521	161,448
Erro	1169,64	1	1169,64			
Total	13978,6	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 2 horas Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	471,7	235,85	9563,45
21/mai	2	536	268	1800
ORPmeter	2	603	301,5	24,5
Sonda	2	404,7	202,35	2541,85

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	1033,62	1	1033,62	0,67437	0,5623	161,448
Aparelhos	9830,72	1	9830,72	6,4139	0,23941	161,448
Erro	1532,72	1	1532,72			
Total	12397,1	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 3 horas Sem conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	471,8	235,9	6072,02
21/mai	2	516,1	258,05	2305,2
ORPmeter	2	583	291,5	0,5
Sonda	2	404,9	202,45	937,445

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	490,623	1	490,623	1,0968	0,4853	161,448
Aparelhos	7929,9	1	7929,9	17,7275	0,14845	161,448
Erro	447,322	1	447,322			
Total	8867,85	3				

Determinações in loco				
RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	453,2	226,6	269,12
21/mai	2	421,3	210,65	257,645
ORPmeter	2	437	218,5	24,5
Sonda	2	437,5	218,75	756,605

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	254,4025	1	254,403	0,48301	0,61335	161,448
Aparelhos	0,0625	1	0,0625	0,00012	0,99307	161,448
Erro	526,7025	1	526,702			
Total	781,1675	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 15 min. Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	432,2	216,1	16891,2
21/mai	2	655,7	327,85	2291,64
ORPmeter	2	602	301	98
Sonda	2	485,9	242,95	28203,1

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	12488,063	1	12488,1	0,78973	0,53748	161,448
Aparelhos	3369,8025	1	3369,8	0,2131	0,72467	161,448
Erro	15813,063	1	15813,1			
Total	31670,928	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 30 min. Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	488,9	244,45	6856,21
21/mai	2	611,7	305,85	894,645
ORPmeter	2	630	315	288
Sonda	2	470,6	235,3	4880,72

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	3769,96	1	3769,96	2,69522	0,34829	161,448
Aparelhos	6352,09	1	6352,09	4,54123	0,27932	161,448
Erro	1398,76	1	1398,76			
Total	11520,81	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 1 hora Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	494,8	247,4	10541,5
21/mai	2	582,5	291,25	2278,13
ORPmeter	2	645	322,5	12,5
Sonda	2	432,3	216,15	3419,65

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	1922,8225	1	1922,82	1,27396	0,46156	161,448
Aparelhos	11310,323	1	11310,3	7,49364	0,22297	161,448
Erro	1509,3225	1	1509,32			
Total	14742,468	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 2 horas Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	501	250,5	10804,5
21/mai	2	545,5	272,75	2628,13
ORPmeter	2	633	316,5	112,5
Sonda	2	413,5	206,75	1770,13

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	495,0625	1	495,063	0,35679	0,65722	161,448
Aparelhos	12045,063	1	12045,1	8,68074	0,20831	161,448
Erro	1387,5625	1	1387,56			
Total	13927,688	3				

Anova: fator duplo sem repetição

Determinação do tempo de transporte em 3 horas Com conservação

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
20/mai	2	506,8	253,4	7837,52
21/mai	2	527,2	263,6	3104,72
ORPmeter	2	619	309,5	84,5
Sonda	2	415	207,5	557,78

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Dias	104,04	1	104,04	0,1933	0,7363	161,448
Aparelhos	10404	1	10404	19,3297	0,14238	161,448
Erro	538,24	1	538,24			
Total	11046,28	3				

ANEXO I

CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO



Certificado N° 217/2015
Validade do Certificado: 31/10/2015

Equipamento

Fabricante	AquaRead
Modelo	Sonda Multipar âmetros AP1000
Número de Ordem	OS 474
Número de Série	134310128
Data de Calibração	04/05/2015
Sensores instalados	OD / CE / pH / Turbidez / ORP
Cliente	Ângela Maria

Resolução, range e tolerância de medição.

Sensor	Range	Resolução	Acuracidade
OD	0 – 500.0% / 0 – 50.00 mg/L	0.1% / 0.01mg/L	± 1%
CE	0 – 200 mS/cm (0 - 200,000 µS/cm)	0 – 9999 µS/cm	± 1%
PH	0 – 14 pH / ± 625mV	0.01 pH / ± 0.1mV	± 0.1 pH / ± 5mV
Turbidez	0 – 3000 NTU	0,1 NTU	± 5%
ORP	± 2000mV	0.1mV	± 5mV

Dados da solução de calibração de ORP – Código SQ35470

Solução	Concentração	Acurácia	Fabricante / Lote	Validade
Ferrocianeto de Potássio [K ₄ Fe(CN) ₆]	229 mV	+/- 5 mV	SpecSol / F14K0313A	01/16

Dados da solução de calibração de Oxigênio Dissolvido – Código POX2ZERO

Solução	Concentração	Acurácia	Fabricante / Lote	Validade
Na ₂ SO ₃ com O ₂ dissolvido	Na ₂ SO ₃ – 60.0 g/L O ₂ dissolvido – 0.1 mg/L	+/- 2 g/L	SpecSol / F14H0290I	09/15

Dados da solução de calibração do potencial de hidrogênio (pH) – Código

Solução	Concentração	Acurácia	Fabricante / Lote	Validade
PH 4.00	4.01	+/- 0.01	SpecSol / F14F0271I	03/16
PH 7.00 - Rapidcal	7.00	+/- 0.01	GeoAcqua / GEOF23	01/16
pH 10.00	10.0	+/- 0.01	SpecSol / F13H0163A	06/15

Dados da solução de calibração de condutividade elétrica (CE) – Código

Solução	Concentração	Acurácia	Fabricante / Lote	Validade
Solução de Rapidcal	2570 μ S / cm	+/- 10%	GeoAcqua / GEOF23	01/16

Dados da solução de calibração de turbidez – Código

Solução	Concentração	Acurácia	Fabricante / Lote	Validade
Turbidez Zero – Água Deionizada	0 NTU	+/- 10 NTU	Cicofarma/14069201	06/15
Turbidez 1000 NTU	1000 NTU	+/- 10 NTU	SpecSol / F15A0291A	01/16

Resultados

Sensores	Valor padrão	Leitura (antes do ajuste)	Leitura (ajuste)
Oxigênio Dissolvido	00.00 mg/L	00.10 mg/L	00.00 mg/L
	100.00%	103.5%	100.3%
Potencial Óxido Redução	250mV	248.7 mV	252.5mV
pH	4.00	4.02	4.00
	7.00	6.94	7.00
Condutividade Elétrica	2570 μ S / cm	2 5 6 8 μ S / cm	2 5 7 1 μ S / cm
Turbidez	0 NTU	00.0 NTU	00.0 NTU
	1000 NTU	---- NTU	998 NTU

A calibração respeita as recomendações da AquaRead com validade de 180 dias a valer da data da calibração. A abertura do equipamento e manipulação dos sensores implica na invalidação da calibração dos sé



Guilherme A. N. Nöremberg
Técnico de Laboratório

ANEXO II

Optical Dissolved Oxygen Formulae

Solubility of Oxygen in Water

The concentration of dissolved oxygen in water (mass of oxygen per unit volume of water) when in equilibrium with gaseous oxygen is given by

$$c_{O_2} = \alpha \frac{M_{O_2} P_{O_2}}{V_m P_{std}}$$

where α is the Bunsen absorption coefficient (which is temperature dependent), M_{O_2} is the molar mass of O_2 (32 g/mole), V_m is the molar volume at 273.15 K, 1013.25 mbar (22.414 L/mole) and P_{std} is 1 standard atmosphere (1013.25 mbar) in the same units as P_{O_2} . This formula follows from Henry's law. The Bunsen absorption coefficient α is defined as the volume that the amount of gas dissolved per unit volume of the solvent when in equilibrium with the gas under a partial pressure of 1 atmosphere would occupy at the standard temperature and pressure of 273.15 K and 1013.25 mbar.

The PreSens Fibox 3 and Aanderaa TD 218 Instruction Manuals give the following formula for the Bunsen coefficient for water:

$$10^3 \alpha = a + b\theta + c\theta^2 + d\theta^3 + e\theta^4, \quad (a = 48.998, \quad b = -1.335, \quad c = 2.755 \times 10^{-2}, \quad d = -:$$

where θ is the temperature in °C.

The Fibox 3 Manual also gives the following alternative formula:

$$10^3 \alpha = e^{\frac{A}{T} + B \ln T + C}, \quad (A = 8553, \quad B = 23.78, \quad C = -160.8)$$

The first formula agrees with the table of Bunsen coefficient values given in the Fibox Manual to within 0.2%.

The second formula gives values that are all more than 2.5% too high when compared with the table of Bunsen coefficient values given in the Fibox Manual.

The manual's statement that the two formulae agree to within 0.5% is therefore incorrect and the second formula should not be used.

If we define β as:

$$\beta = 10^3 \alpha \frac{M_{O_2}}{V_m P_{std}}$$

with $M_{O_2} = 32$ g/mole, $V_m = 22.414$ L/mole and $P_{std} = 1013.25$ mbar or 760 mmHg, then

$$c_{O_2} = \beta P_{O_2}$$

will give the dissolved oxygen concentration in mg/L (P_{O_2} must be in the same units as

for pressures in millibars, or

$$\beta = A + B\theta + C\theta^2 + D\theta^3 + E\theta^4, \quad (A = 9.2044 \times 10^{-2}, \quad B = -2.5078 \times 10^{-3}, \quad C = 5.1753 \times 10^{-5})$$

for pressures in mmHg.

Effect of Salinity on Oxygen Solubility

The Aanderaa Manual gives the following correction factor, which the absorption coefficient must be multiplied by to compensate for salinity:

$$K_S = e^{(B_0 + B_1 T_s + B_2 T_s^2 + B_3 T_s^3)S + C_0 S^2}, \quad (B_0 = -6.24097 \times 10^{-3}, \quad B_1 = -6.93498 \times 10^{-3})$$

where S is salinity in ppt and T_s is scaled temperature, given by:

$$T_s = \ln\left(\frac{298.15 - t}{273.15 + t}\right)$$

where t is temperature in °C.

The formula used in the spreadsheet "Tables and Formulae Dissolved Oxygen.xls" is:

$$K_S = e^{(B_0 + B_1 T + B_2 T^2)S}, \quad (B_0 = -0.033096, \quad B_1 = 1.4259 \times 10^{-4}, \quad B_2 = -1.7 \times 10^{-7})$$

where S is the salinity in ppt and T is the temperature in kelvins.

These two formulae agree with each other to within ~0.2% over the salinity range 0ppt - 30ppt and the temperature range 0°C - 35°C.

Including this correction factor in the oxygen concentration gives:

$$c_{O_2} = K_S \beta P_{O_2}$$

Oxygen Concentration as a Percentage of Saturation

In equilibrium with air, the concentration of a saturated oxygen solution, c_{O_2S} is given by:

$$c_{O_2S} = 0.2095 K_S \beta (P_{air} - P_w)$$

so, as a percentage of saturation, the oxygen concentration, $c_{\%sat}$ is:

$$c_{\%sat} = 100 \frac{c_{O_2}}{c_{O_2S}} = \frac{100 P_{O_2}}{0.2095 (P_{air} - P_w)} \approx \frac{477.327 P_{O_2}}{P_{air} - P_w}$$

Effect of Depth on Optical Sensor

The Aanderaa Manual states that the response of the sensing foil decreases with ambient water pressure, and that to compensate for this, the oxygen concentration must be multiplied by a factor K_d :

$$K_d = 4 \times 10^{-5} d + 1$$

where d is the depth in metres.

ANEXO III



Medição de Turbidez - Aquaread

Foi verificado que o parâmetro turbidez tem leituras ocasionais quando se trata de ambientes com baixa turbidez, em laboratórios e em campo, alguns testes o parâmetro realizou leituras e em outros testes não realizou (0,00 NTU).

Caracterização da unidade

Turbidez deve ser entendida como característica física da água, decorrente da presença de substâncias em suspensão, ou seja, sólidos suspensos. Materiais em suspensão incluem partículas do solo (argila, silte e areia), algas, plâncton, micróbios e outras substâncias. Estes materiais estão tipicamente no intervalo de tamanho de 0,004 mm (argila) e 1,0 mm (areia). A turbidez pode afetar a cor da água.

As medições de turbidez não são diretas utilizando uma única propriedade do fluido ou dos materiais nele suspensos. É necessário realizar comparações com padrões arbitrariamente estabelecidos por normas técnicas, as quais em geral diferem pelo setor de atividades e o objetivo da medição.

Devido as dificuldades colocadas pela aplicação da escala de medição direta, foram desenvolvidos métodos baseados: na atenuação devido à absorção da luz pelo material em suspensão ao atravessar o fluido que o contém; e no espelhamento da luz causado pela presença de material em suspensão no fluido a testar. Estas duas metodologias deram origem a um conjunto amplo de diferentes instrumentos.

As sondas Aquaread aplicam a técnica nefelométrica, em conformidade com a norma ISO 7027 que utiliza a formazina como padrão de referência, as medições são realizadas em NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez) que é nominalmente equivalente a FTU (Unidades de Turbidez Formazina).

As especificações dos sensores de turbidez para a linha AP-800, AP-2000, AP-5000 e AP-7000 estão publicadas abaixo:

Turbidez	Faixa	0 à 3000 NTU
	Resolução	2 faixa autom.: 0 à 99,9 NTU, 100 à 3000 NTU
	Repetibilidade	+/- 5% de leitura
	Nível Mín. de Detecção	0,0 NTU
	Nível Mín. de Repetição	5,0 NTU

O eletrodo de turbidez pode ser calibrado com padrões de turbidez formazina ou padrão de turbidez de polímeros suspensos. A calibração de fábrica é realizada com uma solução padrão de turbidez de formazina estabilizada de 1000 NTU, de acordo com ISO 7027. A solução de calibração recomendada é StabCal® padrão de turbidez formazina 1000 NTU, fabricado pela Hach Company.

Calibração

Assim como as outras sondas de turbidez por submersão, as bolhas de ar e reflexões parasitas podem ser um problema ao tentar medir baixos valores de turbidez. Para evitar bolhas de ar, deve-se manter o eletrodo de turbidez limpo e agitar levemente a sonda após a submersão a fim de eliminar as bolhas que possam ficar presas às lentes. Para manter um padrão comum de reflexão entre calibração e uso, sempre calibre e meça a turbidez com a luva da sonda e sua tampa com CAP. Para as sondas da linha AP-2000 há um CAP final que tem por finalidade eliminar qualquer radiação externa adicional, particularmente quando utilizada sob efeito da radiação solar no local de medição.



Figura 1: Itens que compõem a sonda

O sistema de lente dos eletrodos de turbidez é projetado para se estabilizar corretamente na água. Quando a sonda não está submersa, o sistema ficará fora de foco, fato que criará leituras aleatórias de turbidez.

Os eletrodos de turbidez devem ser calibrados no ponto 0,00 NTU antes de realizar as leituras diárias e pelo menos uma vez por mês a sonda deverá ser calibrada também no ponto de 1000 NTU para assegurar a qualidade das medições. Para evitar bolhas de ar nas soluções de calibrações nunca agite os frascos, faça delicadamente movimentos circulares com os frascos antes da calibração para homogeneizar a solução. Soluções de formazina precipitam-se rapidamente, assim é recomendada a uniformização da densidade antes e durante a medição através de movimentos circulares suaves. Evite calibrar a sonda em frascos transparentes associados ao efeito da radiação solar, a radiação UV utilizada na medição pode ser associar os interferentes externos na medições e o equipamento não será capaz de isolar estes interferentes quando assumir a constante de calibração. Sempre registre as constantes de calibrações para acompanhar os desvios do sensor ou do meio de medição.

Outras formas de medição

Para monitorar a turbidez de um local deve-se usar um único modelo de sensor, um técnico com conhecimento dos princípios de calibração e operação, possuir um rigoroso controle de qualidade associado a um programa de calibração para caracterizar, comparar e interpretar precisamente os valores de turbidez observados.