

Rodrigo Oliveira Werneck

**Validação de uma Sonda de Qualidade da Água como Ferramenta de
Suporte ao processo de Enquadramento: estudo aplicado na
Bacia do Córrego Barnabé, Indaiatuba (SP)**

Brasília
2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GESTÃO E
REGULAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS - PROFÁGUA

Rodrigo Oliveira Werneck

Validação de uma Sonda de Qualidade da Água como Ferramenta de Suporte ao processo de Enquadramento: estudo aplicado na Bacia do Córrego Barnabé, Indaiatuba (SP)

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação da Universidade de Brasília, Faculdade UnB de Planaltina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Gestão e Regulação dos Recursos Hídricos. Área de concentração: Regulação e Governança de Recursos Hídricos.

Linha de pesquisa: Segurança Hídrica e Usos Múltiplos da Água.

Prof. Dra. Lucijane Monteiro de Abreu
Orientador

Prof. Dr. Luiz Eduardo Vicente
Coorientador

Brasília
2023

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

WW492v

Werneck, Rodrigo Oliveira

Validação de uma Sonda de Qualidade da Água como Ferramenta de Suporte ao processo de Enquadramento: estudo aplicado na Bacia do Córrego Barnabé, Indaiatuba (SP) / Rodrigo Oliveira Werneck; orientador Lucijane Monteiro Abreu; co-orientador Luiz Eduardo Vicente. -- Brasília, 2023. 221 p.

Dissertação (Mestrado Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos) -- Universidade de Brasília, 2023.

1. Qualidade da água. 2. Enquadramento. 3. Sonda. 4. Clorofila-a. 5. Turbidez. I. Abreu, Lucijane Monteiro, orient. II. Vicente, Luiz Eduardo, co-orient. III. Título.

ATA DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado

Brasília, 26 de abril de 2023.

No vigésimo sexto dia do mês de abril do ano de 2023, às 14:00 horas, por vídeo chamada via Microsoft Teams, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos(as) professores (as): Dr.(a) **Lucijane Monteiro de Abreu** (presidente e orientadora), Dr.(a) **Mauro Roberto Felizatto** (UnB) e Dr.(a) **Mauro Sérgio Braga** (IFSP), a fim de arguirem o(a) mestrando(a) **Rodrigo Oliveira Werneck** acerca da Dissertação intitulada: “**Validação de um Sensor de Qualidade da Água como Ferramenta de Suporte ao processo de Enquadramento: estudo aplicado na Bacia do Córrego Barnabé, Indaiatuba (SP) Validação de um Sensor de Qualidade da Água como Ferramenta de Suporte ao processo de Enquadramento: estudo aplicado na Bacia do Córrego Barnabé, Indaiatuba (SP)**”. Aberta a sessão pelo(a) presidente, coube ao dissente, na forma regimental, expor o tema de sua dissertação dentro do tempo regulamentar, sendo em seguida questionado pelos membros da banca examinadora, tendo dado as explicações necessárias. Após a arguição, os membros da banca consideraram a dissertação deliberada para:

- aprovação
 reprovação
 novo exame de dissertação

Recomendações da Banca:

Banca Examinadora:



Documento assinado digitalmente
LUCIJANE MONTEIRO DE ABREU
Data: 15/05/2023 21:12:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Lucijane Monteiro de Abreu
residente e Orientadora)



Documento assinado digitalmente
MAURO ROBERTO FELIZATTO
Data: 15/05/2023 15:10:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mauro Roberto Felizatto (UnB)

Aluno(a):



Documento assinado digitalmente
RODRIGO OLIVEIRA WERNECK
Data: 15/05/2023 12:39:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Rodrigo Oliveira Werneck



Documento assinado digitalmente
MAURO SERGIO BRAGA
Data: 13/05/2023 13:15:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mauro Sérgio Braga (IFSP)

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a todos os Povos Tradicionais e Originários, aos Povos Ribeirinhos, aos protetores dos rios e lagos, aos defensores das nascentes e olhos d'água e à todas as comunidades que carecem de água potável e têm que buscá-la em localidades distantes de suas casas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente A Deus, À Nossa Senhora, Aos Orixás, Aos Guias Espirituais e Aos Espíritos Evoluídos que nos guiam e nos emanam energias positivas no nosso dia.

À minha mãe Joseilde, que me incentiva, me orienta, me dá suporte e é a minha inspiração na área da pesquisa.

Ao meu pai Adilson, meu irmão Guilherme e minha irmã Marina que me incentivam eternamente em busca dos meus sonhos.

À minha companheira Aline pelo apoio incondicional durante o desenvolvimento da pesquisa e na vida.

À minha orientadora e professora Dra. Lucijane Monteiro de Abreu pelo incentivo, pelo apoio e pelas incansáveis batalhas que enfrentou para concluir a pesquisa.

Ao meu primeiro orientador e professor Dr. João Paulo Cunha de Menezes pela calma, paciência, persistência, perseverança, determinação, conselhos e apoio total ao projeto desenvolvido.

Ao pesquisador da Embrapa e meu coorientador Luiz Eduardo Vicente pelos conselhos, apoio, incentivo e valorização do trabalho final.

Aos desenvolvedores da sonda MPMS, Mauro Braga e Felipe Mendes, que dedicaram horas e fizeram de tudo para que o projeto tivesse êxito.

Às pesquisadoras, analistas, técnicas e funcionárias Dagmar Aparecida de Lima, Melissa Baccan, Viviane Bettanin e Juliana Marcatto (LBA) e José Henrique Vallim do (LEB), pelo auxílio durante as análises de laboratório. Além dos colaboradores Edmilson Braga (IFSP), Adeildo Messias (CPEA) e Louise (CEPEMA) por colaborarem com as amostras de clorofila e análises de turbidez. Ao professor Walter Jaimes (USP) pelo apoio na interpretação e discussão dos resultados.

Aos professores do Mestrado Profissional em Gestão e Regulação dos Recursos Hídricos (ProfÁgua), que me incentivaram para concluir o curso.

Aos meus familiares e parentes por todo apoio e incentivo durante a graduação.

Ao meu irmão de Fé, Rodrigo Romero, por toda a ajuda nas nossas pesquisas ambientais, culturais e educacionais.

Aos meus amigos e companheiros do Mestrado ProfÁgua, pela cumplicidade, histórias vividas e conhecimento compartilhado, em especial à Claudia e à Laila que contribuíram na conquista do meu 1º emprego na área de gestão dos recursos hídricos. E aos Chefes e colegas de trabalho da Organização dos Estados Americanos e do Ministério do Desenvolvimento Regional, em especial ao Irani, Anderson e Wilson.

À Embrapa, por me acolher e receber de portas abertas em seus laboratórios, mesmo durante a pandemia, que assolou a todos nós.

À Faculdade UnB de Planaltina pelo apoio didático durante toda a pós-graduação e à Universidade de Brasília (UnB), por possibilitar o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

À Mestra Martinha do Coco pelo apoio durante toda a escrita da dissertação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento nº 001. Agradeço também ao Programa de Mestrado Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos – ProfÁgua, Projeto CAPES/ANA AUXPE nº 2717/2015, pelo apoio técnico científico portado até o momento.

“Somente quando for cortada a última árvore, pescado o último peixe, poluído o último rio, que as pessoas vão perceber que não podem comer dinheiro!”.

Provérbio Indígena

RESUMO

O monitoramento da qualidade da água é de grande relevância tanto na fase de diagnóstico do processo de enquadramento dos corpos d'água, quanto na mitigação e prevenção de impactos ambientais. A utilização de sensores, que detectam substâncias opticamente ativas, como a Clorofila-a (Chl-a), a Turbidez e a Matéria Orgânica Dissolvida Colorida (CDOM), apresenta grande potencial de aplicação, pois facilita a aquisição de dados na fase de diagnóstico do processo de enquadramento, poupando tempo e recursos dos órgãos gestores. O objetivo geral do presente estudo consistiu na validação da sonda *Multi Parameter Multispectral Sonde* (MPMS), protótipo em desenvolvimento, utilizado no monitoramento de Chl-a, CDOM e Turbidez para verificar a eficiência e aplicabilidade desta tecnologia como forma de contribuir para o processo de enquadramento dos corpos d'água. Para tal finalidade, as análises foram divididas em dois métodos: a via Sensor e a via Métodos Analíticos Laboratoriais, validando a sonda em relação às sondas consideradas padrões no mercado e em relação aos equipamentos comerciais analíticos laboratoriais. Foi realizado, também, um estudo de caso na bacia hidrográfica do córrego Barnabé, onde foram coletadas 20 amostras do corpo hídrico de Classe 2, afluente da Sub-Bacia do Rio Jundiáí. Como resultado, verificou-se, por meio da análise estatística (*t-Student*, $\alpha = 0,05$), que a sonda MPMS apresentou a mesma capacidade de monitorar a Chl-a quanto o fluorímetro digital TriLux (p-valor = 0,99974), na análise via sensor, e quanto o espectrofotômetro BEL 2000 UV (p-valor = 0,1251) e o fluorímetro Cary Eclipse (p-valor = 0,0928), na análise via métodos analíticos laboratoriais, e de monitorar a Turbidez, quanto o turbidímetro HANNA HI93703 (p-valor = 0,99792), validando a capacidade da sonda. Para testar sua aplicabilidade, a sonda MPMS foi comparado em campo, no Córrego Barnabé, em Indaiatuba-SP, apresentando uma boa correlação do conjunto de dados para a turbidez (p-valor = 0,3877) e uma baixíssima correlação dos dados de Chl-a (p-valor = $3,19201E^{-6}$) em relação à TriLux, indicando a necessidade de ajustes no sensor para o campo. Conclui-se que a sonda MPMS foi validada como um instrumento de apoio à fase de monitoramento da qualidade da água, essencial ao processo de enquadramento dos corpos d'água, especialmente quando está conectado ao APP AgroTag, facilitando a captura e armazenamento de dados por pesquisadores e órgãos gestores ambientais.

Palavras-chave: Qualidade da água, Enquadramento, Sonda, Clorofila-a e Turbidez.

ABSTRACT

The monitoring of water quality is of great relevance both in the diagnostic phase of the water bodies framing process and for the mitigation and prevention of environmental impacts. The use of sensors, which detect optically active substances, such as Chlorophyll-a (Chl-a) Turbidity and Colour Dissolved Organic Matter (CDOM), presents great potential of application in the area, because it facilitates the acquisition of data in the phase of diagnosis of the process of framing, saving time and resources of the administration agencies. The general objective of this research consisted in the validation of the Multi Parameter Multispectral Sonde (MPMS), prototype in development, used in the monitoring of Chl-a, CDOM and Turbidity to verify the efficiency and applicability of this technology as a way to contribute to the framing process of the water bodies. For such purpose, the analyses have been divided in two methods: the Sensor method and the Laboratory Analytical Methods, validating the sonde in comparison with the probes considered benchmark and in relation to the laboratory analytical commercial equipment's. A case study has also been carried out in the hydrographic basin of the Barnabé stream, where 20 samples were collected from a Class 2 hydric body, a tributary of the Jundiá River sub-basin. As a result, it was verified by statistical analysis (*t-Student*, $\alpha = 0.05$) that the MPMS probe showed the same capacity to monitor Chl-a as the TriLux digital fluorimeter (p-value = 0.99974), in the sensor analysis, and as the BEL 2000 UV spectrophotometer (p-value = 0.1251) and the Cary Eclipse fluorimeter (p-value = 0.0928), in the laboratory analysis, and to monitor turbidity as the HANNA HI93703 turbidimeter (p-value = 0.99792), validating the capacity of the probe. To test its applicability, the MPMS sonde was compared in field, in the Barnabé stream, Indaiatuba-SP, presenting a good correlation of the data set for turbidity (p-value = 0.3877) and a very low correlation of the chlorophyll-a data (p-value = 3.19201E-6), indicating the need for adjustments in the probe for the field. It can be concluded that the MPMS probe was validated as a support tool for the water quality monitoring phase, essential for the framing process of water bodies, especially when it is connected to the APP AgroTag, facilitating the capture and storage of data by researchers and environmental management bodies.

Keywords: Water quality Framework, Sonde, Chlorophyll-a and Turbidity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nível de Estresse Hídrico no Mundo.....	21
Figura 2 – Padrões e Tipos de uso de água por país.....	22
Figura 3 – Evolução do uso global de água, com as retiradas e consumos por setor.	23
Figura 4 – Vilas Ribeirinhas do Amazonas, milhares de pessoas carecem de médicos e saneamento. Mulher ribeirinha em sua casa, na comunidade Buriti Vencedor, no Alto Solimões.....	24
Figura 5 - Evolução do monitoramento da qualidade da água no Brasil.....	31
Figura 6 - Estágio de implantação, entre pontos de monitoramento previstos e já implementados, da RNQA no Brasil por meio do QUALIÁGUA.....	31
Figura 7 – Absorbância relativa dos pigmentos fotossintéticos em função do comprimento de onda da luz no espectro eletromagnético.....	37
Figura 8 – Representação do Funcionamento do Sistema AgroTag AQUA.....	58
Figura 9 – Classes de enquadramento de água segundo as categorias de usos, em águas doces.....	63
Figura 10 – Fluxograma Metodológico da Pesquisa.....	68
Figura 11 – Fluxograma Metodológico da Pesquisa, no ambiente de laboratório da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna/SP.....	69
Figura 12 – Fluxograma Metodológico da Pesquisa, ambiente de campo: Córrego Barnabé, Parque Ecológico de Indaiatuba.....	70
Figura 13 - Córrego Barnabé, Parque Ecológico de Indaiatuba/SP.....	71
Figura 14 - Mapa de Localização da Área de Estudo na Bacia Hidrográfica do Córrego Barnabé.....	73
Figura 15 – Mapa de Localização dos Pontos Amostrais da Pesquisa.....	74
Figura 16 - Sede da Embrapa Meio Ambiente em Jaguariúna, São Paulo.....	75
Figura 17 – Ultra purificador de água PURELAB Option-Q da fabricante ELGA.....	88
Figura 18 - Realização da Leitura via Sonda MPMS em Frasco de Vidro.....	89
Figura 19 - Processo de Filtração das Amostras.....	90
Figura 20 - Placas de Petri utilizadas para acondicionar as membranas.....	90
Figura 21 - Procedimento de extração do pigmento.....	91
Figura 22 - Centrífuga Excelsa II modelo 206 BL.....	92
Figura 23 – Balança de Precisão Adventurer OHAUS.....	95

<i>Figura 24 - Solução fraca de Ácido Sulfúrico (0,05 M de H₂SO₄).</i>	95
Figura 25 - Frascos de Vidro com em diferentes concentrações de CDOM.	96
Figura 26 – Frascos de vidro com em diferentes concentrações de turbidez.	99
Figura 27 – Caixa aberta do módulo desenvolvido que contém os circuitos, placa mãe e conectores da sonda MPMS.	100
Figura 28 -Fluorímetro digital de campo TriLux – Chelsea Technologies.	101
Figura 29 - Medidor de Turbidez HANNA HI 93703.	104
Figura 30 – Espectro Eletromagnético por comprimento de onda.	106
Figura 31 - Espectrofotômetro BEL SP 2000 UV no LEB da Embrapa.	108
Figura 32 – Fluorímetro Cary Eclipse da Agilent Technologies conectado ao software Cary WinFLR.	110
Figura 33 – Amostra de Clorofila-a cultivada no Biorreator do CEPEMA-USP.	114
Figura 34 - Uso da sonda MPMS no Lab. de Biogeoquímica Ambiental - Embrapa/SP.	115
Figura 35 - Utilização da sonda MPMS conectado ao Computador.	116
Figura 36 - Fluorímetro Digital de Campo TriLux.	117
Figura 37 - Média de Valores medidos pelo fluorímetro TriLux em relação à concentração de Clorofila-a (0-50%).	118
Figura 38- Média de Valores medidos pela sonda MPMS em relação à concentração de Clorofila-a (0-100%).	119
Figura 39 - Valores obtidos pelos sensores MPMS e pela TriLux em relação a concentração de Chl-a (em %).	121
Figura 40 – Valores calculados para Chl-a (µg/L) em relação aos valores medidos pela sonda MPMS (em counts).	123
Figura 41 – Valores obtidos pelo fluorímetro TriLux e valores calibrados pela sonda MPMS em relação à concentração de Clorofila-a (%).	125
Figura 42 - Curva de Calibração do Turbidímetro HANNA em relação às concentrações da Amostra Padrão YSI 6074.	127
Figura 43 - Curva de Calibração da sonda MPMS em relação às concentrações da Amostra Padrão YSI 6074.	128
Figura 44 - Valores calculados para Turbidez (uT) em relação aos valores medidos pela sonda MPMS (em counts).	129

Figura 45 – Valores obtidos pelo Turbidímetro HANNA HI93703 e valores calibrados pela sonda MPMS em relação à concentração de Turbidez (FTU).	131
Figura 46 - Concentrações de Clorofila-a obtidas pelo Fluorímetro TriLux e pela Sonda MPMS, em $\mu\text{g/L}$, em relação à concentração de Clorofila-a variando de 0 – 50%..	135
Figura 47 - Gráfico Boxplot representando a concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) para o Fluorímetro TriLux e a Sonda MPMS.	138
Figura 48 – Concentração de Turbidez obtida pelo turbidímetro HANNA (uT) e pela sonda MPMS (uT) em relação às concentrações de Turbidez obtidas por meio da diluição seriada da amostra padrão YSI 6074 (uT).	140
Figura 49 - Gráficos Boxplot representando a concentração de Turbidez (uT) para o Turbidímetro HANNA HI93703 e a Sonda MPMS.	143
Figura 50 – Absorbância relativa dos pigmentos fotossintéticos em função do comprimento de onda da luz no espectro eletromagnético.	145
Figura 51 - Valores de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) e de Feofitina-a ($\mu\text{g/L}$) obtidos pelos métodos de espectrofotometria e de fluorimetria, em relação à variação de concentração da amostra entre (0-100%).	148
Figura 52 - Concentração de Clorofila-a em $\mu\text{g/L}$ obtida pela sonda MPMS, pelo fluorímetro Cary Eclipse e pelo Espectrofotômetro BEL 2000 UV, em relação à concentração de Clorofila-a variando de 0 – 100%.....	150
Figura 53 - Gráfico Boxplot representando a concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) para o Espectrofotômetro BEL 2000 UV e a Sonda MPMS.	155
Figura 54 - Gráfico Boxplot representando a concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) para o Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse e a Sonda MPMS.	157
Figura 55 – Análise das amostras de CDOM entre 0 e 1000 $\mu\text{g/L}$ lidas pelo Fluorímetro Cary Eclipse, em medidas de intensidade por comprimento de onda.	160
Figura 56 – Valores de Intensidade – Fluorescência obtidos pelo Fluorímetro Cary Eclipse (a.u.) e pela Sonda MPMS (counts) para cada faixa de concentração de CDOM ($\mu\text{g/L}$).	161
Figura 57 - Foto aérea do Parque Ecológico de Indaiatuba/SP.	164
Figura 58 - Pontos de monitoramento da qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Rio Jundiáí.....	165
Figura 59 – Sonda MPMS funcionando no ponto de apoio de campo, Indaiatuba/SP.	168

Figura 60 - Utilização do APP AgroTag em campo no Córrego Barnabé, Indaiatuba/SP.....	169
Figura 61 – Valores de Clorofila-a obtidos pela Sonda MPMS e pelo Fluorímetro TriLux para cada ponto amostral do Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.	171
Figura 62 – Mapa de localização dos valores de Clorofila-a obtidos pela sonda MPMS no Córrego Barnabé em Indaiatuba-SP.....	172
Figura 63 - Mapa de localização dos valores de Clorofila-a obtidos pelo fluorímetro TriLux no Córrego Barnabé em Indaiatuba-SP.....	173
Figura 64 - Gráfico Boxplot dos respectivos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) para a Sonda MPMS e o Fluorímetro TriLux.	176
Figura 65 – Mapa de localização dos pontos amostrais com a sobreposição do gráfico de barras para a concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$).	177
Figura 66 – Valores de CDOM obtidos pela Sonda MPMS (counts), para cada ponto amostral do Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.....	179
Figura 67 - Mapa de Localização dos valores de CDOM obtidos para cada ponto amostral do Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.....	179
Figura 68 - Valores de Turbidez obtidos pela Sonda MPMS e pelo Turbidímetro HANNA para cada ponto amostral do Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.....	181
Figura 69 - Mapa de localização dos valores de Turbidez obtidos pelo Turbidímetro HANNA no Córrego Barnabé em Indaiatuba-SP.....	182
Figura 70 - Mapa de localização dos valores de Turbidez obtidos pela Sonda MPMS no Córrego Barnabé em Indaiatuba-SP.....	182
Figura 71 - Gráfico Boxplot dos respectivos dados de Turbidez (uT) para o Turbidímetro HANNA e para a Sonda MPMS.....	185
Figura 72 - Mapa de localização dos pontos amostrais com a sobreposição do gráfico de barras para a concentração de Turbidez (FTU).	186

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Armazenamento e preservação de amostras para ensaios de clorofila-a em água bruta.	86
Tabela 2 -Dados de inserção no programa computacional para escaneamento das amostras de CDOM no Fluorímetro Cary Eclipse.....	97
Tabela 3 - Relação de Volume da Solução Padrão de Turbidez (ml) e de Água Purificada (ml) em relação à concentração da solução (FTU).	98
Tabela 4 - Especificações de operação do fluorímetro digital TriLux.....	102
Tabela 5 - Especificações Técnicas do turbidímetro HANNA	105
Tabela 6 - Dados registrados para o fluorímetro TriLux entre concentrações de 0-100% para o parâmetro Clorofila-a.	120
Tabela 7 - Dados registrados para a sonda MPMS entre as concentrações de 0-100%, para o parâmetro Clorofila-a.	120
Tabela 8 – Valores de Clorofila-a obtidos pelo fluorímetro TriLux ($\mu\text{g/L}$) e pela sonda MPMS ($\mu\text{g/L}$ e em counts).	121
Tabela 9 – Comparação entre os valores medidos pela sonda MPMS, os valores interpolados e os valores calibrados em relação aos valores obtidos pelo fluorímetro TriLux.....	123
Tabela 10 – Estatística descritiva dos dados de Clorofila-a obtidas pelo fluorímetro TriLux e da sonda MPMS.....	126
Tabela 11 – Comparação entre os valores medidos pela sonda MPMS (counts) e os valores calibrados em relação aos valores obtidos pelo Turbidímetro HANNA HI93703.	130
Tabela 12 – Estatística descritiva dos dados de Turbidez obtidos pelo turbidímetro HANNA e pela sonda MPMS.	132
Tabela 13 – Valores de Clorofila-a obtidos pelo Fluorímetro TriLux e pela sonda MPMS (em $\mu\text{g/L}$) para cada concentração de Chl-a (em %).	133
Tabela 14 – Estatística descritiva do teste t-Student relativa aos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), por meio da aplicação da análise via sensor com utilização do Fluorímetro TriLux e da sonda MPMS.....	136
Tabela 15 - Estatística do Teste t-student aplicado na análise via sensor para o parâmetro clorofila-a.	136

Tabela 16 - Estatística descritiva relativa aos dados de Turbidez (FTU), por meio da aplicação da análise via sensor com utilização do Turbidímetro HANNA HI93703 e da sonda MPMS.....	141
Tabela 17 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via sensor para o parâmetro da Turbidez.....	141
Tabela 18 - Valores de Clorofila-a obtidas pelos métodos de espectrofotometria e por fluorimetria em ($\mu\text{g/L}$) para cada concentração de Chl-a em (%).....	146
Tabela 19 - Estatística descritiva relativa aos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), por meio da aplicação da análise via métodos analíticos laboratoriais com utilização do Espectrofotômetro BEL 2000 UV e da sonda MPMS.	152
Tabela 20 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via métodos analíticos laboratoriais para o parâmetro da clorofila-a, por meio da Espectrofotometria.	152
Tabela 21 - Estatística descritiva relativa aos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), por meio da aplicação da análise via métodos analíticos laboratoriais com utilização do Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse e da sonda MPMS.	153
Tabela 22 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via métodos analíticos laboratoriais para o parâmetro Clorofila-a, por meio da Fluorimetria.	154
Tabela 23 – Relação de volume de Sulfato de Quinina (ml) e de Ácido Sulfúrico (ml) em relação à cada faixa de concentração ($\mu\text{g/L}$).....	159
Tabela 24 - Estatística descritiva relativa aos dados de CDOM (a.u.) obtidos por meio da análise via métodos analíticos laboratoriais com utilização do Fluorímetro Cary Eclipse e da sonda MPMS.	162
Tabela 25 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via métodos analíticos laboratoriais para o parâmetro da CDOM, por meio da Fluorimetria.	162
Tabela 26 - Descrição dos pontos de monitoramento da qualidade da água localizados no município de Indaiatuba.	165
Tabela 27 - Estatística descritiva relativa aos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), por meio da aplicação da análise via sensor em campo, com utilização da sonda MPMS e do fluorímetro TriLux.	174
Tabela 28 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via sensor, in situ, para o parâmetro da Clorofila-a, no Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.	174

Tabela 29 - Estatística descritiva relativa aos dados de Turbidez (uT), por meio da aplicação da análise via sensor em campo, com utilização do Turbidímetro HANNA e da sonda MPMS.....	183
Tabela 30 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via sensor, in situ, para a variável Turbidez, no Córrego Barnabé Indaiatuba-SP.....	184
Tabela 31 – Valores de Turbidez e de Clorofila-a coletados pela CETESB no ponto JUNA 03 270 no Rio Jundiáí, Indaiatuba São Paulo.	187

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
CDOM	Matéria Orgânica Dissolvida Colorida
Chl-a	Clorofila-a
DOM	Matéria Orgânica Dissolvida
DF	Distrito Federal
EPI	Equipamentos de Proteção Individual
fDOM	Matéria Orgânica Dissolvida Fluorescente
HIDROWEB	Sistema de Informações Hidrológicas
IFSP	Instituto Federal de São Paulo
IoT	Internet das Coisas (Internet of Things)
LEA	Laboratório de Ecossistemas Aquáticos
OD	Oxigênio Dissolvido
PCJ	Piracicaba, Capivari e Jundiaí
PDA	Polidiacetileno
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
ProfÁgua	Mestrado em Rede Nacional em Gestão e Regulação dos Recursos Hídricos
QUALIÁGUA	Programa de Estímulo à Divulgação de Dados de Qualidade de Água
RHN	Rede Hidrometeorológica Nacional
RQNA	Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade da Água
SNIRH	Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos
SP	São Paulo
SUS	Sistema Único de Saúde
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
UF	Unidade da Federação
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recurso Hídrico
USP	Universidade de São Paulo
uT	Unidades de Turbidez
UV	Ultra Violeta
VIS	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Nível de Significância Estatístico
φ	Graus de Liberdade do Teste <i>t Student</i>
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
L	Litro
μg	Micrograma
$\mu\text{S/cm}$	Micro Siemens por centímetro
∞	Infinito

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVO	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos.....	19
3	REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1	Disponibilidade Hídrica e Conflitos na Gestão dos Recursos Hídricos.....	20
3.2	Monitoramento da Qualidade da Água	26
3.3	Parâmetros de Qualidade da Água.....	33
3.3.1	Clorofila-a.....	35
3.3.2	Matéria Orgânica Dissolvida Colorida	40
3.3.3	Turbidez	43
3.4	Sondas e Sensores de Qualidade da Água.....	49
3.5	Enquadramento dos Corpos D'água em Classes.....	60
4	METODOLOGIA	66
4.1	Área de Estudo	71
4.2	Planejamento Amostral	76
4.2.1	Análise via Sensor	77
4.2.2	Análise Laboratorial	81
4.3	Protocolos de Saúde e de Distanciamento Social.....	82
4.4	Coleta, Preservação e Preparo Amostras de Água.....	83
4.4.1	Coleta de Amostras de Água.....	84
4.4.2	Preservação de Amostras de Água.....	85
4.4.3	Preparo das Amostras de Água.....	87
4.5	Análises das Amostras de Água	99
4.5.1	Análise via Sensor: MPMS	99
4.5.2	Análise via Sensor: TriLux	101

4.5.3	Análise Via Sensor HANNA.....	103
4.5.4	Análise laboratorial: Espectrofotometria UV-VIS.....	106
4.5.5	Análise Laboratorial: Fluorimetria	109
4.6	Análise Estatística para Comparação dos Resultados.....	111
4.7	Atendimento aos Padrões de Enquadramento.....	112
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	113
5.1	Calibração da Sonda MPMS.....	114
5.1.1	Fluorímetro TriLux.....	116
5.1.2	Turbidímetro HANNA	126
5.2	Concentração das Variáveis Via Sensor	132
5.2.1	Clorofila-a.....	133
5.2.2	Turbidez	139
5.3	Concentração das Variáveis Via métodos Analíticos Laboratoriais	144
5.3.1	Clorofila-a.....	145
5.3.2	CDOM	158
5.4	Estudo de Caso na Bacia Hidrográfica do Córrego Barnabé.....	163
5.4.1	Clorofila-a.....	170
5.4.2	CDOM	178
5.4.3	Turbidez	180
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	188
	REFERÊNCIAS	192
	ANEXO A – Certificado de Calibração da TriLux.....	209
	ANEXO B – Planilha de dados coletados em Campo – Córrego Barnabé	213

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água é um elemento de suma importância para estudar a dinâmica de seus múltiplos usos, sendo relevante desde o equilíbrio do ambiente aquático até o abastecimento de grandes centros urbanos (CONCEIÇÃO *et al.*, 2020). No Brasil, apesar de ser um dos países que possui maior disponibilidade hídrica, existem inúmeras situações de conflito em decorrência da multiplicidade de usos que os corpos hídricos possuem, que podem estar relacionadas com a diminuição dessa disponibilidade devido ao comprometimento dos padrões de qualidade da água (FONSECA *et al.*, 2020).

Nessa perspectiva, a realização de estudos que possibilitam averiguar os diversos variáveis relacionados à qualidade da água é dita como fundamental, por ser uma ferramenta auxiliar na tomada de decisão para a mitigação de tais conflitos por parte dos governos, dos usuários e da sociedade civil (SILVA; CUNHA; LOPES, 2019). Para Tucci, Hespanhol e Netto (2001), a lacuna de dados e, por conseguinte, a ausência de informações hidrometeorológicas e de qualidade da água afetam a capacidade dos gestores em tomarem as decisões mais adequadas para as situações de conflito envolvendo o recurso hídrico. Os autores ainda ressaltam que para a gestão de recursos hídricos o benefício é maior em situações onde há dados e geração de informação.

Para que os gestores possam realizar seus planejamentos, avaliações e monitoramentos de forma apropriada, eles necessitam de Sistemas de Informações sobre Recursos Hídricos que, por vezes, são muito complexos comparados com a simplicidade do sistema de gestão implementado, como no caso de piscicultores de pequeno porte, acarretando em custos altos para serem implementados e gerenciados, podendo gerar lacunas espaço-temporais de dados e informações que nada contribuem para a tomada de decisão por parte dos gestores públicos e privados (BRASIL, 2016). Silva (2018b), sob um ponto de vista similar, expõe que em locais onde ocorre o monitoramento, a densidade temporal dos dados é baixa, não contribuindo para solidificar uma base de dados consistente, que assista a gestão dos recursos hídricos.

Segundo Lima (2018), a água de qualidade usada diariamente para garantir os usos múltiplos mais exigentes, como por exemplo para uso potável, requer um

monitoramento contínuo com maior regularidade na aquisição de dados, o que resulta em uma informação de grande valia. Neste cenário, a utilização de sondas e sensores surge como uma ferramenta indispensável para estudos hidrológicos, pois facilita a análise *in situ* de uma série de variáveis de qualidade da água, reduzindo significativamente a necessidade de análises laboratoriais químico-destrutivas tradicionais, possibilitando que a aquisição de tais dados seja feita de forma mais simples e viável economicamente (SALES; PRADO; GONÇALVES, 2014).

Para Silva (2018a), o monitoramento da qualidade da água *in situ*, realizado por um operador, por meio de sensores móveis e com a divulgação dos dados de maneira quase imediata, surge como uma alternativa viável em relação ao monitoramento tradicional, realizado em laboratório, e em relação às estações telemétricas, que transmitem dados em tempo real. Para o autor, esse tipo de monitoramento abrange uma série de vantagens em relação às duas formas de monitoramento citadas anteriormente, entre elas estão a questão de resultar em um custo menor em relação ao monitoramento em tempo real, o que possibilitaria uma frequência maior que a convencional, podendo possuir coberturas espaço-temporais maiores com apenas uma sonda realizando medições.

De acordo com Adu-Manu *et al.* (2017), os sistemas de monitoramento de qualidade da água vem evoluindo de um sistema tradicional, com base em coletas manuais e análises laboratoriais, para monitoramentos com sondas e sensores *in situ*. Contudo, este monitoramento em campo demanda um alto custo, levando-se em consideração o tempo gasto, esforço realizado, o investimento em desenvolver e implementar tais sistemas, o custo do equipamento e do programa do sensor e o preço relacionado à manutenção do sensor, que geralmente é exclusiva com os fabricantes. Sales, Prado e Gonçalves (2014), realizaram uma análise comparativa entre diversas sondas multiparamétricas para avaliação da qualidade da água para fins agroambientais. Nesta análise, os autores destacaram os custos altos de aquisição dos sensores, e o riscos de se deixar tais equipamentos instalados em campo, correndo o risco de serem avariados ou danificados, sendo necessário o acompanhamento de técnicos qualificados. Em relação à possibilidade de assistências técnicas, a pesquisa indica que algumas sondas, em caso de dano e/ou problema, se fazem necessário enviá-las ao exterior para reparos técnicos. Deste modo, abre-se para a justificativa de produtos e soluções nacionais.

Tendo em vista que a gestão e regulação dos recursos hídricos necessita de dados e informações regularmente atualizadas, alguns institutos de pesquisa vem investindo esforços em prol do desenvolvimento de novos ativos e tecnologias que possibilitem o monitoramento de certos parâmetros da qualidade da água (BORATO, 2007; FERREIRA, 2007; FURTADO, 2017; SANTOS *et al.*, 2018b; SILVA, 2018a).

Nesta busca de se desenvolver novos sensores e sondas que focam em detectar parâmetros de qualidade, alguns tem se destacado. Por exemplo, no trabalho de Furtado (2017) foram realizados alguns estudos para a criação de um sensor eletrônico que pudesse classificar alguns dados sobre a qualidade da água, como coloração, pH e condutividade elétrica do fluido analisado. Na pesquisa de Silva (2018) foi desenvolvido um sensor químico, utilizando-se de materiais de baixo custo, capaz de discriminar de forma satisfatória amostras de água contendo chumbo, cobre, zinco e nitrito. Além dos autores citados anteriormente, Chowdhury *et al.* (2020) desenvolveram um sensor apto a medir a concentração do parâmetro de qualidade da água Clorofila-a extraída em solução, de forma portátil, de baixo custo e com a tecnologia de sensor inteligente. O sistema conta, ainda, com a praticidade de ser compatível, escalonável, de fácil construção, manutenção e customização.

Em relação a sondas e sensores modernos e de baixo custo, destacam-se Puiu *et al.* (2015), que desenvolveram um espectrofluorímetro submersível para monitorar, em tempo real e em diferentes profundidades a clorofila-a, cianobactérias, óleo e aminoácidos. Gillett e Marchiori, (2019) desenvolveram um monitor de turbidez custando apenas 64 USD (sessenta e quatro dólares americanos) capaz de monitorar, continuamente, o parâmetro. Autores como Cunha *et al.* (2020), elaboraram uma sonda de baixo custo para analisar a qualidade de águas superficiais, com sistema integrado, equipamento e programa, incluindo sensores de condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, pH, sólidos dissolvidos totais, temperatura e salinidade, desenvolvidos em plataforma micro controladora, e aplicação em sistemas hídricos. Enquanto que Franco *et al.* (2021) elaboraram dois sensores de baixo custo, um para estipular a condutividade e outro para turbidez, de modo a permitir ao usuário identificar possíveis alterações em relação ao padrão normal de abastecimento de água nas residências.

Com relação à adoção de novas metodologias e novas interações para analisar a dinâmica da água, em especial, com medições em campo e que buscam reduzir os

custos de coleta e análise, destacam-se os trabalhos de Portinho *et al.* (2019), e de Portinho *et al.* (2021), que realizaram monitoramentos da qualidade da água no reservatório de Ilha Solteira e analisaram sua relação com a aquicultura. O primeiro teve como objetivo propor uma metodologia multissensor/multiescala para coleta, análise e disponibilização de dados de qualidade da água em áreas aquícolas. O segundo, teve como objetivos caracterizar a qualidade da água nos tanques de peixes e compreender as interações entre o uso e ocupação do solo da região e a qualidade da água dos tanques. Para os autores, a compreensão da influência dos empreendimentos aquícolas sobre a qualidade da água e as interações entre o uso e ocupação do solo e a qualidade da água, possibilitarão a criação de políticas públicas que busquem mitigar a entrada excessiva de nutrientes, por meio de fontes de poluição difusa, em decorrência das áreas destinadas à agricultura intensiva na bacia hidrográfica.

Segundo Cunha *et al.* (2020), quando se leva em consideração a coleta de dados por meio de sondas multiparamétricas, que normalmente são constituídas por sistemas caros e com programas e equipamentos proprietários, fabricados por grandes empresas, o desafio está em produzir equipamentos com recursos tecnológicos confiáveis, de última geração e criados em plataformas livres. A tecnologia que será analisada nesta pesquisa vem ao encontro deste desafio citado anteriormente, de se elaborar novos equipamentos, de última geração e que sejam confiáveis para monitorar parâmetros opticamente ativos de qualidade da água.

No tocante a sonda MPMS (*Multi Parameter Multispectral Sonde*) a ser validada aqui, toda a tecnologia de quantificação e classificação dos meios sob análise utiliza sondas ópticas e eletrônicas de imersão, sendo que os sinais são obtidos por sensores multiespectrais com leituras baseadas por princípios de medidas de fluorescência e de espectroscopia de reflectância (radiação eletromagnética refletida em vários comprimentos de onda) (BRAGA *et al.*, 2017).

A estrutura deste trabalho está dividida em 6 capítulos. No primeiro capítulo está apresentado a introdução, trazendo uma contextualização, do abrangente para o específico, abordando em termos gerais, todos os aspectos da pesquisa.

O segundo capítulo trás o objetivo geral do trabalho, a validação da sonda MPMS. Logo após apresentam-se os objetivos específicos, etapas que foram realizadas para que fosse possível atingir o objetivo geral.

O terceiro capítulo traz uma breve revisão de literatura sobre a disponibilidade hídrica e conflitos na gestão dos recursos hídricos, o monitoramento da qualidade da água, os parâmetros de qualidade da água, focando principalmente nos parâmetros de clorofila-a, CDOM e turbidez, as sondas e sensores de qualidade da água, e sobre o enquadramento dos corpos d'água.

Em seguida, no capítulo 4 é apresentada a metodologia empregada no estudo, que foi dividida em duas vertentes, a análise via sensor e a análise laboratorial. Na via sensor, o equipamento foi validado em comparação aos dados obtidos por outras sondas referências no mercado, tanto no ambiente de campo, quanto no ambiente controlado de laboratório. Na análise via laboratorial, a sonda MPMS foi comparada com espectrofotômetro e fluorímetro de bancada. Esta etapa foi dividida em 7 subcapítulos, desde o local de estudo até o atendimento aos padrões de enquadramento, passando pelo planejamento amostral, protocolos de saúde e distanciamento social, métodos de coleta, preservação e preparo das amostras, análise das amostras e análise estatística.

Posteriormente, no capítulo 5 são apresentados os resultados e discussão, que por sua vez foram divididos em 4 subcapítulos. O primeiro apresenta os dados de calibração, em seguida a leitura dos parâmetros via sensor e via laboratorial, além dos valores obtidos no estudo de caso na bacia do córrego Barnabé, com suas respectivas estatísticas descritivas e uma breve discussão desses parâmetros em relação à sonda analisada. No estudo de caso foi possível comparar os dados com os valores padrões estabelecidos na legislação.

Por fim, o último capítulo traz as conclusões do trabalho, expressando se os objetivos foram atingidos ou não, com a justificativa para tal. Finalizando-se com recomendações para trabalhos futuros na área.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Validar a sonda MPMS, utilizado no monitoramento de Clorofila-a, Matéria Orgânica Dissolvida Colorida (CDOM) e Turbidez para verificar a eficiência e aplicabilidade desta tecnologia como forma de contribuir para o processo de monitoramento e enquadramento dos corpos d'água.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a aplicabilidade da sonda MPMS, *in situ*, em relação às outras sondas/sensores referências no mercado, para os parâmetros desejados.
- Analisar a usabilidade do sensor frente aos métodos tradicionais e às sondas de qualidade da água referências no mercado.
- Avaliar o potencial de uso da sonda MPMS, integrado à Plataforma WebGIS AgroTag, como uma ferramenta de aquisição de dados para o Monitoramento e para o Sistema de informações dos Recursos Hídricos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

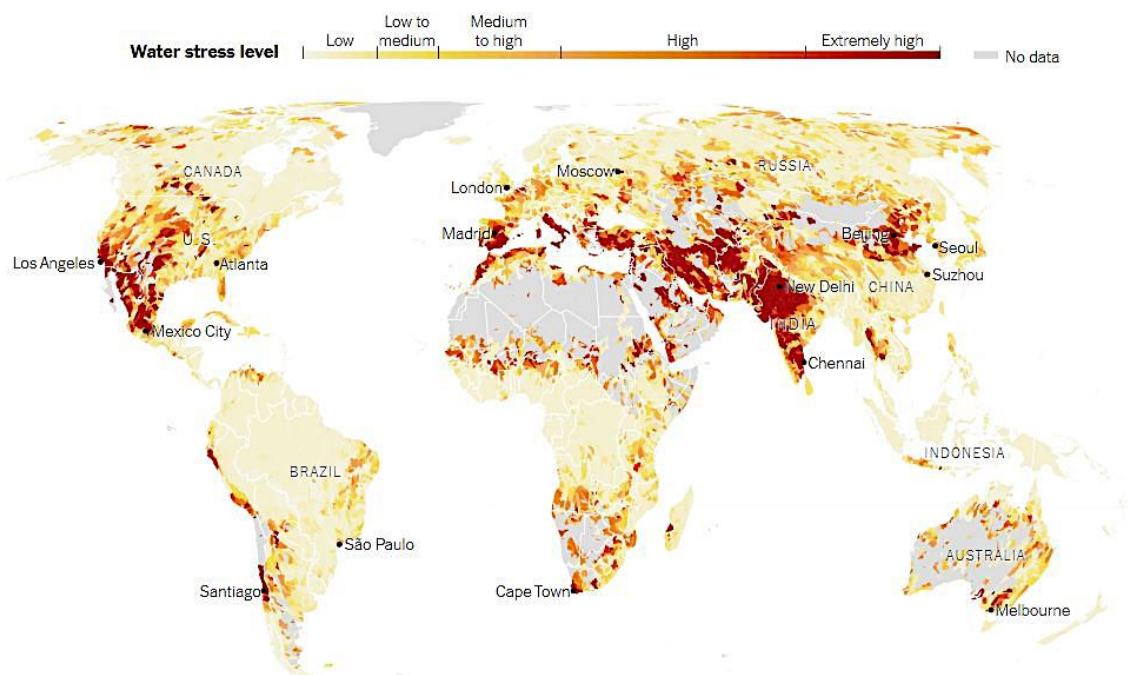
No presente capítulo serão tratados os seguintes temas: disponibilidade e estresse hídricos e conflitos de uso na gestão de recursos hídricos no Brasil e no mundo, aspectos da boa governança e governabilidade e segurança hídrica. É tratada também a importância dos programas de monitoramento da qualidade da água e a relevância da implementação do instrumento “enquadramento dos corpos d’água” para a gestão dos recursos hídricos.

3.1 Disponibilidade Hídrica e Conflitos na Gestão dos Recursos Hídricos

A água é uma substância imprescindível a todas as formas de vida e a seus múltiplos usos. Os grandes centros urbanos, onde a demanda pelos recursos hídricos é muito intensa, seja pelo consumo humano, industrial ou pela agricultura, estão mais propensos a sofrerem por escassez hídrica, também pelo fator fundamental de que a água necessita se encontrar em um estado de qualidade considerado elevado, em outras palavras, em condições adequadas de uso (RIBEIRO; SANTOS; SILVA, 2019). Ao se adicionar mais essa variável, o quadro da disponibilidade hídrica fica ainda mais comprometido a ponto que algumas das maiores cidades do mundo, como São Paulo, Chennai na Índia e Cidade do Cabo na África do Sul sofreram recentemente com a falta d’água e correm um sério risco de desabastecimento no futuro (HOFSTE *et al.*, 2019).

Na Figura 1 estão representados os níveis de estresse hídrico no mundo, sendo que as áreas em amarelo claro são consideradas de baixo estresse hídrico e as em vermelho escuro, de extremamente elevado estresse. É representado na figura as cidades que potencialmente podem sofrer com conflitos hídricos decorrentes de inúmeros fatores, em especial, a qualidade da água, que incrementa o já tão elevado nível de estresse hídrico desses grandes centros econômicos, como é o caso de Los Angeles e Cidade do México.

Figura 1 - Nível de Estresse Hídrico no Mundo.

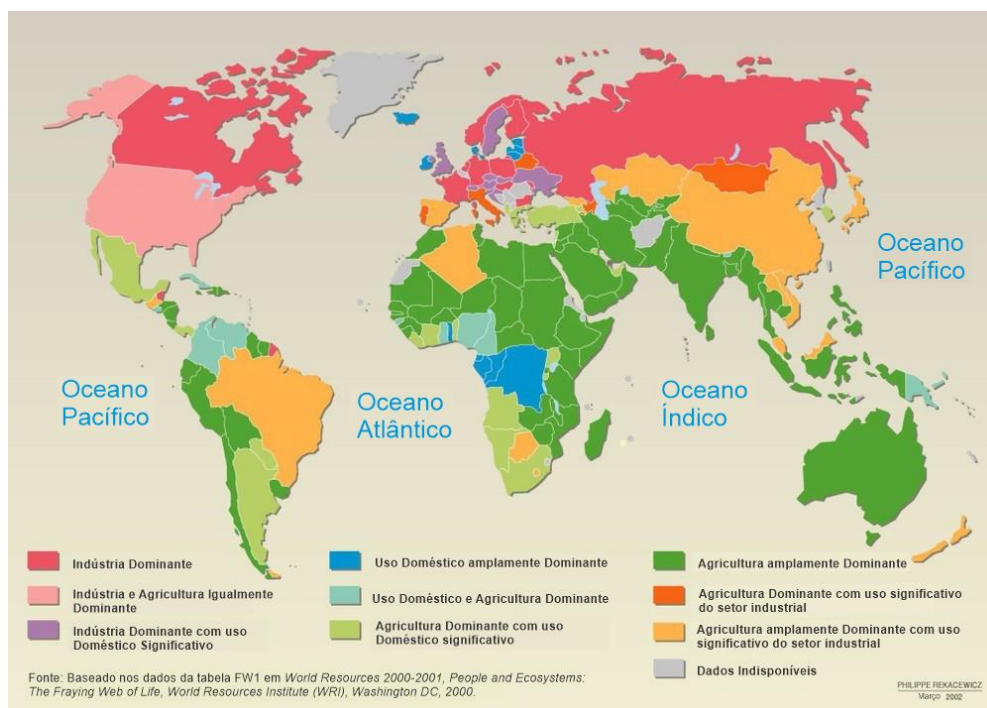


Fonte: (WRI, 2019).

Muito se discute sobre a temática de disponibilidade hídrica, porém, para Strang (2020) as pessoas estão envolvidas em diversos conflitos sobre água, até em países com elevada precipitação anual, onde nada neste planeta azul é tão disputado quanto a água, gerando debates sobre quem deveria gerenciá-la, quem tem acesso a ela, quem lucra com ela, quem a controla e quem a regula.

A qualidade da água superficial em diversas países em desenvolvimento vem melhorando consideravelmente nas últimas décadas, devido aos avanços tecnológicos empregados no setor de saneamento, contudo esta qualidade está sendo constantemente desafiada pela expansão agrícola, econômica e demográfica, além das mudanças climáticas que tendem a agravar as degradações dos corpos hídricos, tornando-as mais severas e amplamente distribuídas (UNEP, 2016). Na Figura 2, é possível observar os distintos países sendo representados por cores. Neles estão retratados os tipos de usos hídricos predominantes por país, sendo que os países que estão na tonalidade verde, possuem a agricultura como uso predominante, os países na tonalidade amarela, a exemplo do Brasil e da China, possuem, também, a agricultura como uso preponderante, porém, com um uso significativo de água pelo setor industrial.

Figura 2 – Padrões e Tipos de uso de água por país.

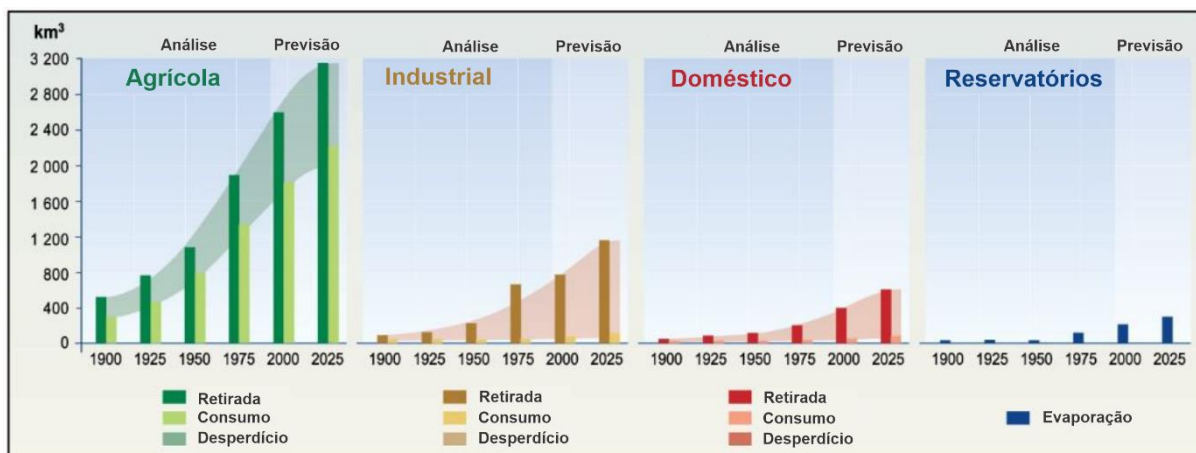


Fonte: Adaptado de (UNDP, 2001).

Os países em rosa, tal como os Estados Unidos e Alaska, possuem um uso igualitário entre o setor industrial e o setor de agricultura, e os locais representados na tonalidade vermelha, tendo como exemplo o Canadá, a França e a Rússia, possuem o uso predominantemente industrial (UNDP, 2001).

Para o Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP, 2016), a poluição gerada por deposição de matéria orgânica e de componentes químicos já afeta alguns rios e lagos da América Latina, África e Ásia, o que acarreta em um risco crescente para o sistema de saúde pública, segurança alimentar e econômica desses países, ao passo que estes problemas afetam predominantemente pessoas em situação de vulnerabilidade social, em especial, mulheres e crianças. Para 75% das famílias mais pobres, a agricultura irrigada corresponde a até 70% das retiradas totais de água, devido à dependência dessas famílias por terras agráveis e pela criação de animais para prover alimentos (WAYMAN, 2015). Na Figura 3 está representada a evolução global do uso da água, em relação às retiradas de água em km³ e o consumo por setor, entre 1900 e 2025.

Figura 3 – Evolução do uso global de água, com as retiradas e consumos por setor.



Fonte: (WAYMAN, 2015).

Para Ribeiro, Santos e Silva (2019), derivamos da compreensão de que os estudos que investigam os conflitos pelos recursos hídricos ainda exigem aprofundamentos analíticos para que identifiquemos suas características gerais. Segundo os autores, as diversas crises e os conflitos em torno dos recursos hídricos estão associados com a distinta capacidade que cada país tem de se apropriar da água ao longo de seu ciclo hidrológico, originando-se a noção de ciclo hidro social. Em outros termos, os ciclos de poder e as díspares capacidades técnicas que as sociedades tem para gerir e regular a água estão completamente entrelaçados com o ciclo hidrológico.

Para Fonseca *et al.* (2020), as assimetrias de poder relacionadas ao acesso, alocação e à gestão das águas, agravados por problemas de escassez qualitativa e quantitativa da água, comumente ocasionam disputas pelo uso da mesma. Conforme Vargas (1999), a temática da escassez dos recursos hídricos, não pode ser analisada somente pela vertente quantitativa, tampouco em termos geofísicos, sendo uma questão acima de tudo social que está conectada com padrões de desenvolvimento econômico, de qualidade das águas e de oferta e demanda.

Desse modo, Ribeiro, Santos e Silva (2019) trazem a contribuição de que o debate em torno dos diversos graus de conflitos pelo uso da água, via de regra, estão focados nas situações de carência e vulnerabilidade, por motivos de estresse hídrico ou por falta de água. Os autores ressaltam que, por vezes, os conflitos podem ser gerados, também, na abundância de água. Uma abundância considerada relativa, para os autores, se comparada com outras bacias hidrográficas, pois mesmo com o

excesso de água que, em algumas ocasiões, daria para abastecer a produção agrícola, energética, industrial, entre outros setores da economia, porém, não leva em consideração outros usos de suma importância, como o abastecimento às comunidades tradicionais e ribeirinhas que habitam às margens dos rios, como o rio Amazonas, o maior do mundo, e que precisam de água de qualidade para sua sobrevivência e para manter seus modos de vida (Figura 4).

Devido à acentuação da escassez hídrica por motivos qualitativos e/ou quantitativos, Roledo (2016) traz a contribuição de que a gestão e governança das águas deixou de ser assunto exclusivo de órgãos e entes do Estado e, gradativamente, passou a ser dialogada pela sociedade, possibilitando, assim um espaço de atuação mais descentralizado, participativo e efetivo. O autor ainda ressalta que, apesar do pensamento vanguardista na implementação de uma política participativa, democrática e descentralizada de recursos hídricos, ainda tem muito para se avançar nesta temática.

Figura 4 – Vilas Ribeirinhas do Amazonas, milhares de pessoas carecem de médicos e saneamento. Mulher ribeirinha em sua casa, na comunidade Buriti Vencedor, no Alto Solimões.



Foto: Antônio Scorza. Fonte: (O GLOBO, 2021).

Empinotti, Jacobi e Fracalanza (2016) realçam que, se os problemas derivados do abastecimento de água de grandes centros metropolitanos não forem tangíveis, os

gestores não conseguirão identificar os fatores que ocasionaram o conflito. De modo que as ações e soluções elencadas não vão conseguir resolver os problemas identificados e os planos de monitoramento não estarão aptos a cumprir com suas finalidades iniciais. Um dos caminhos possíveis para dar um passo em direção à resolução dos problemas é buscando fortalecer a transparência na gestão dos recursos hídricos. Segundo os autores, a transparência está estreitamente relacionada ao campo dos direitos, em especial ao “direito de saber” (Idem, 2016, p. 71). O advento de novas técnicas de governança e incluindo, sobretudo, atores sociais e da sociedade civil nos novos espaços de negociação, sendo eles consultivos e/ou deliberativos, promovem a oportunidade de o acesso à informação ir além de ser um instrumento-chave, bem como assume-se imprescindível como um elemento de poder e influência, quando se trata de tomada de decisão.

Ramires Junior *et al.* (2015) ressaltam que a gestão deve priorizar processos de preparação de pessoal, geração de informações para conhecimento da realidade local, o desenvolvimento de atividades participativas e interativas na comunidade de forma contínua e permanente, buscando sua consolidação, com o devido acompanhamento, monitoramento e avaliação de seus programas.

Para que esses processos ocorram, a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico - ANA (BRASIL, 2016) reforça a importância dos Sistemas de Informações sobre Recursos Hídricos para que se tenha as informações básicas sobre águas subterrâneas e superficiais, sobre qualidade, dados hidrometeorológicos, dentre outras, de forma organizada e padronizada, possibilitando o acesso de todos que necessitem dessas informações para a realização de suas atividades. De acordo com a agência, esse instrumento se torna notável quando está integrado a um modelo de gestão embasado na participação social no decorrer do processo decisório, visto que a divulgação de informações concretas e verdadeiras se torna decisivo para auxiliar na tomada de decisões por parte do poder público, usuários e organizações civis, de modo responsável, com transparência, responsabilidade e controle social.

Como foi visto, a água é um elemento chave para a sobrevivência humana e para um desenvolvimento sustentável. Segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), questões relacionadas à qualidade das águas estão estreitamente vinculadas a outras temáticas que tratam de desenvolvimento, como assuntos relacionados à pobreza, à fome, à saúde, à educação, à iniquidade de

gênero e de raça, e por fim, à sustentabilidade ambiental. O programa ainda retrata que a falta de acesso à água de qualidade pelas populações mais carentes só contribui para o aumento das iniquidades socioeconômicas (UNEP, 2016). Apesar do acesso à água potável ter aumentado no passado recente, a qualidade da água, dos mananciais de abastecimento urbano continua a ser deteriorada a cada dia, em diversos países em desenvolvimento. Isso faz com que seja imprescindível a presença desses diversos atores na gestão dos recursos hídricos para abranger o assunto de maneira mais holística e coerente com objetivos focados em garantir uma boa governança e governabilidade, com segurança hídrica para todos os múltiplos usos.

3.2 Monitoramento da Qualidade da Água

Como foi visto no item anterior, não se pode falar de qualidade da água sem antes retratar que o assunto está imerso em um panorama socioambiental bastante desigual, o que acarreta desafios, cada vez mais recorrentes, a serem superados pela gestão dos recursos hídricos. A busca pelo fortalecimento da democracia e da participação social, atrelados a implementação de Sistemas de Informações Hidrológicas contribui para deixar a gestão das águas mais robusta e qualificada, socio-tecnicamente, para superar conflitos em torno dos seus múltiplos usos (UNEP, 2016).

O monitoramento hidrológico, segundo a Conjuntura dos Recursos Hídricos, da ANA (BRASIL, 2018), é realizado para prover informações no decorrer do tempo, sobre qualidade e quantidade dos recursos subterrâneos e superficiais em todo o país. No que concerne à qualidade da água superficial e subterrânea, a conjuntura ressalta que esta qualidade está vinculada a variáveis naturais relacionadas com a cobertura vegetal, geologia, escoamento superficial e regime de chuvas, além de impactos antrópicos, como o manejo dos solos e o lançamento de efluentes, entre outros procedentes de fontes pontuais e difusas.

No Caderno de Capacitação em Recursos Hídricos (BRASIL, 2013), o autor faz um apanhado de ações que podem diretamente ou indiretamente, melhorar a qualidade das águas, tais como: controle de erosão e poluição, obras de infraestrutura hídrica, tratamento de esgotos, reflorestamento, proteção e preservação de nascentes, preservação de áreas de recarga de aquíferos, entre outros.

Segundo o PNUMA (UNEP, 2016), em recentes anos, os gestores que trabalham diretamente com a qualidade da água estiveram focados somente nos usos que estão diretamente relacionados ao abastecimento humano e para suprir os grandes centros, contudo, muito pouco esforço está sendo empregado para monitorar ou, simplesmente, manter a qualidade dos corpos hídricos para preservar a vida dos organismos aquáticos e comunidades bentônicas.

De acordo com Carioca (2017), os principais modos de contaminação dos recursos hídricos são devido aos lançamentos de esgotos *in natura* em rios e lagos, percolação e infiltração de lixiviados dos aterros controlados e lixões, despejo de materiais tóxicos e metais pesados de garimpos, resíduos e efluentes industriais e os produtos fitossanitários utilizados na agricultura, que se fixam no solo, possibilitando a contaminação das águas subterrâneas e que escoam superficialmente, carreando o solo, com os contaminantes que estão na superfície, até os rios e lagos. Segundo o autor, a ampla utilização de produtos fitossanitários no país, coloca-o como uma das principais preocupações para os órgãos de saúde pública, podendo ocasionar diversas doenças como infertilidade, má-formação fetal, distúrbios mentais e algumas formas de câncer.

Entre os diferentes tipos de poluição, a agricultura convencional e a agricultura irrigada, de acordo com Fim (2018), é tida como uma das predominantes fontes de poluição difusa por nitrogênio e fósforo, por meio da emissão de nitrato (NO_3^-) em águas subterrâneas e superficiais, e de fosfato (PO_4^{-3}) na carga de sedimentos. Um grande fator que contribui para esse tipo de poluição é o uso indiscriminado de produtos fitossanitários em lavouras do Brasil. Segundo Balbuino (2019), os produtos fitossanitários podem ser compreendidos como substâncias aplicadas à proteção de culturas agrícolas ao ataque de pragas, doenças e para conter a predação de outras espécies herbáceas invasoras, que podem acarretar em riscos à saúde humana e ao ambiente.

Outra fonte de poluição encontrada na literatura é relacionada aos lançamentos de efluentes domésticos e de estações de tratamento de esgotos. Segundo o Atlas Esgotos (BRASIL, 2017), os esgotos domésticos não tratados, ou tratados e aqueles com o tratamento abaixo do mínimo exigido se enquadram como uma proeminente fonte de poluição pontual no país. De acordo com o Atlas, essas poluições retratadas aqui contribuem para a percepção de que a maioria dos problemas relacionados à

qualidade das águas, que tem relação com o aporte de nutrientes e matéria orgânica, e que estão concentrados próximos aos centros urbanos, são derivados de lançamentos inadequados de esgotos e do carreamento de solos e resíduos sólidos feito pelas águas pluviais, que acabam por contaminar os corpos hídricos superficiais.

Rêgo (2017) salienta em seu estudo que a realização de uma boa gestão dos recursos hídricos requer um acompanhamento sistemático da qualidade da água, com os corpos hídricos sendo extensamente monitorados no tempo e no espaço. De modo com que possibilite ao planejamento, ao gerenciamento e ao monitoramento, dados constantemente atualizados. Logo, acredita-se que um investimento continuado em sistemas de tratamento adequado de efluentes domésticos, pode vir a contribuir para a carga de contaminantes e nutrientes nos rios e lagos brasileiros de maneira significativa.

Com esse panorama em mente, há diversas razões pelas quais se justifica o interesse pelo monitoramento da qualidade da água em corpos hídricos. Segundo Schneider *et al.* (2016), dentre elas estão a determinação de fontes de cargas de poluentes, a identificação de padrões de qualidade, a avaliação da efetividade de planos e programas de recuperação da qualidade da água em rios e o acompanhamento do grau de contaminação por determinado poluente em um corpo hídrico.

Portinho *et al.* (2021) avaliaram as relações entre os tipos de uso e cobertura da terra e os parâmetros de qualidade de água em quatro pisciculturas instaladas no reservatório de Ilha Solteira, SP. Os resultados apresentam uma reciprocidade entre o aumento da cultura da cana-de-açúcar em conjunto com a diminuição da pastagem, e a qualidade da água, indicando, mais precisamente, uma correlação, positiva, significativa dos íons sulfato (SO_4^{2-}) e potássio (K^+) da água das pisciculturas com a cultura de cana-de-açúcar, principalmente na estação chuvosa. Estudos desse tipo, que consideram transformações no uso e cobertura da terra *versus* impactos ambientais para aquicultura, ainda são escassos no Brasil, sendo que representam uma informação preciosa tanto no planejamento da atividade, quanto na estimativa real do quanto a ocupação do entorno pode influenciar na mesma. Os autores destacam que o trabalho realizado se insere numa proposta de métodos de baixo custo utilizando técnicas de sensoriamento remoto voltadas para grandes áreas,

justamente para o atendimento de demandas de planejamento estratégico governamental.

Conforme a Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil (BRASIL, 2018), a Rede Hidrometeorológica Nacional (RHN), contava com 1.625 pontos de monitoramento de qualidade de água em todos os Estados do País, em 2017. A rede é capaz de monitorar apenas alguns parâmetros básicos de qualidade da água, através de suas sondas multiparamétricas, como o pH, oxigênio dissolvido (OD), turbidez, temperatura e condutividade elétrica.

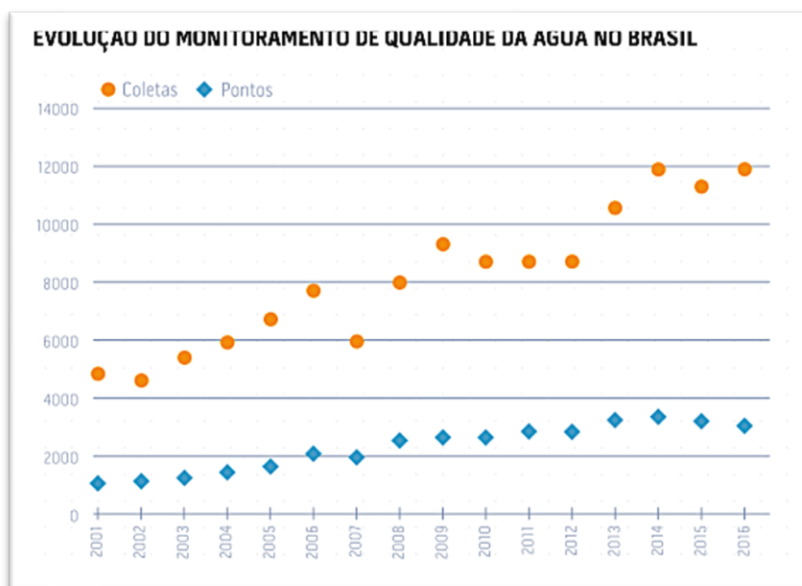
As redes estaduais de qualidade de água são muito díspares entre si, devido à capacidade técnica e financeira dos órgãos gestores de cada estado. Apesar de as redes possuírem, em números absolutos, muitos dados, contudo, pela falta de padronização, tanto da frequência de coleta, quanto dos parâmetros a serem analisados, existe uma dificuldade para se comparar os dados entre as diferentes Unidades da Federação (UF). As redes de monitoramento de cada UF operam de forma autônoma, e por consequência, produzem dados e informações diferentes, pois, por vezes, adotam um conjunto de parâmetros próprios, com frequências de coletas diferenciadas e que requerem análises em laboratórios altamente qualificados. Para além disso, a falta de recursos financeiros para o monitoramento da qualidade da água pode implicar, ainda, em descontinuidades e lacunas de dados, que são considerados imprescindíveis para servir de apoio técnico aos órgãos gestores (BRASIL, 2018).

É por meio do Programa de Estímulo à Divulgação de Dados de Qualidade de Água (QUALIÁGUA), os estados e o Distrito Federal vêm iniciando ou expandindo o monitoramento da qualidade em sua região, implementando ou consolidando suas séries históricas de dados (ANA, 2016). Segundo a Conjuntura de Recursos Hídricos, as UFs que estão começando a implementar o monitoramento começam, geralmente, com os parâmetros básicos das sondas multiparamétricas. No entanto, está previsto no QUALIÁGUA, uma ampliação no número de parâmetros coletados e de pontos de coleta, com o viés de melhorar a qualidade dos dados gerados. (BRASIL, 2018).

No ano de 2016 havia mais de 2.700 pontos de monitoramento da qualidade da água em operação, espalhados em 19 unidades da federação (Figura 5). A Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade da Água (RNQA) prevê a instalação de 4.452 pontos de monitoramento em todos os estados e no DF, com a devida padronização de frequência e de procedimentos de amostragem e de parâmetros

monitorados, a fim de tornar os dados comparáveis em todo território nacional (Figura 6) (BRASIL, 2018).

Figura 5 - Evolução do monitoramento da qualidade da água no Brasil.



Fonte: Brasil (2018).

Figura 6 - Estágio de implantação, entre pontos de monitoramento previstos e já implementados, da RNQA no Brasil por meio do QUALIÁGUA.



Fonte: Brasil (2018).

A informação de que gradualmente os dados de monitoramento de qualidade da água realizados pelas unidades da federação, estão sendo incorporadas ao banco de dados do monitoramento hidrometeorológicos é apresentada nas Figuras 5 e 6.

Todavia, com muito a incrementar e evoluir para preencher as lacunas espaço-temporais. Nesse sentido, novos ativos tecnológicos que possibilitam mensurar a qualidade da água estão sendo desenvolvidos, como sondas e sensores e que futuramente podem ser acoplados na rede nacional de monitoramento da qualidade da água e contribuir com seus dados e informações geradas, aumentando, assim, a densidade de pontos e a constância de monitoramento, devido a praticidade de uso e aplicação de novas tecnologias para esta finalidade.

Segundo apontamentos da conjuntura dos recursos hídricos (BRASIL, 2018), o monitoramento hidrometeorológicos está sendo modernizado, com os avanços tecnológicos das últimas décadas, superando os registros manuais em fichas de campo em papel, contendo dados de pluviômetros e réguas, ao uso de diversos sensores automáticos com a capacidade de transmissão de dados em tempo real, por telefonia móvel ou por satélite. Os diversos dados de qualidade da água são disponibilizados no Sistema de Informações Hidrológicas (HidroWeb¹), vinculados ao Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (SNIRH). O autor salienta que além do monitoramento convencional, é efetuado um monitoramento via satélite da cota altimétrica, da quantidade (nível dos rios por radar) e qualidade da água (concentração de material em suspensão, carga de sedimentos, turbidez e clorofila) de corpos hídricos de algumas Bacias Hidrográficas do Brasil. Os dados são disponibilizados para 275 estações intituladas virtuais no portal do Monitoramento Hidrológico por Satélite (HidroSat²).

O monitoramento hidrológico por satélite em nível operacional e a disponibilização dos dados em um portal como o HidroSat é algo precursor no mundo (HIDROSAT, 2021). O emprego dessa tecnologia se mostra vantajoso e promissor por alguns aspectos, dentre os quais se destacam: a economicidade, tendo em vista que não há necessidade de adquirir e manter novos equipamentos nem deslocar e remunerar técnicos para realizar a coleta de dados; a possibilidade de monitorar corpos d'água que se encontram em áreas inacessíveis, sujeitas a conflitos ou mesmo em países vizinhos; e a possibilidade de recuperação de uma série histórica, o que permite preencher eventuais lacunas em séries temporais. Contudo, é importante

¹ O Sistema de Informações Hidrológicas (HidroWeb) está disponível em: <https://www.snirh.gov.br/hidroweb/mapa>.

² O Portal do Monitoramento Hidrológico por Satélite (HidroSat) está disponível em: <http://hidrosat.ana.gov.br/>

esclarecer que o sistema apresenta virtudes e limitações. Segundo Hellweger *et al.* (2004), o uso de técnicas de sensoriamento remoto no monitoramento de recursos hídricos apresenta três desvantagens em relação ao método tradicional: a dificuldade de distinguir constituintes da água é limitado, por exemplo, distinguir a assinatura espectral das macrófitas e do corpo d'água; a profundidade da amostra de água é limitada à superfície, e sua variação se dá com a claridade da água, que é um elemento não controlável; e, por último, a resolução espacial e temporal pode ser inadequada, também sendo um fator não controlável por parte dos analistas.

Com isso, Roledo (2016), nos traz à reflexão de que embora a base de dados que esteja sendo utilizada para tomada de decisão não seja o único fator a ser considerado na gestão das águas, é importante que estes dados atendam às necessidades gerenciais da bacia hidrográfica, pois no caso de uma bacia que conta com apenas um ponto de coleta de dados, com a respectiva tomada de decisão baseada apenas em um ponto e sua, respectiva, série temporal de dados, coloca-se em pauta se as informações e resultados tirados são de fato representativos da condição ambiental que se encontra a bacia.

3.3 Parâmetros de Qualidade da Água

De maneira direta, os parâmetros de qualidade da água são, de acordo com a resolução CONAMA nº 357/2005, substâncias ou outros indicadores representativos da qualidade da água. Este conceito está intrinsicamente relacionado com o de monitoramento, que é a medição ou aferição de parâmetros de qualidade da água, que pode ser contínua ou periódica, utilizada no acompanhamento qualitativo de um determinado corpo d'água. Está também conectado com as sondas e sensores, pelo fato destes instrumentos adotarem um ou mais parâmetros, que tenham interação com a luz, para determinarem sua concentração. Que, por sua vez, está relacionado com o enquadramento dos corpos hídricos em classes, por meio do diagnóstico, em que se avalia a condição atual dos corpos de água, mediante a seleção de parâmetros prioritários por trecho de rio analisado (BRASIL, 2005). Atualmente dispõe-se de centenas de determinantes ou variáveis que podem ser utilizadas para caracterizar um corpo hídrico, englobando parâmetros físicos, químicos e biológicos. Esses parâmetros são escolhidos de acordo com seu significado, abrangência,

confiabilidade, limitações, custos para sua obtenção e referências para comparação (BRANDÃO *et al.*, 2011).

A Clorofila-a (Chl-a) é geralmente utilizada como indicadora da biomassa fitoplanctônica em ambientes aquáticos, por ser um pigmento encontrado em todos os grupos de vegetais e outros organismos autótrofos. A determinação da concentração de Chl-a é um dispositivo útil nos estudos de produtividade primária, na avaliação do grau de eutrofização de um ambiente aquático e como indicadora do estado fisiológico do fitoplâncton (CETESB, 2014).

A Matéria Orgânica Dissolvida (DOM) apresenta grande importância funcional e estrutural para os ecossistemas em geral, sendo considerada uma variável universal, estando presente em todos os corpos d'água naturais (DAVIES; BUNN; HAMILTON, 2007). A DOM pode ser opticamente classificada em uma fração transparente e uma cromófora (CDOM), também chamada de fração colorida, que atua como o principal componente absorvedor de luz visível e ultravioleta (UV) de ecossistemas aquáticos (FRAGA, 2020). Nesse sentido, a caracterização e o monitoramento de ambientes altamente concentrados de CDOM em sistemas aquáticos fluviais integra um importante procedimento que possibilita correlacionar a degradação ambiental decorrente de atividades antropogênicas e a qualidade de águas naturais (SOUZA; PEDROSA, 2019).

A Turbidez é um parâmetro operacional importante para ser monitorado em estações de tratamento de água, na fonte captada e durante o processo de tratamento, além de integrar o conjunto de parâmetros que compõe o Índice de Qualidade das Águas (IQA). É uma característica física decorrente da presença de substâncias em suspensão na coluna d'água, é uma manifestação da propriedade óptica que faz com que a luz seja absorvida ou espalhada e não transmitida em linha reta através da amostra, sendo indicativo do grau de atenuação que um feixe de luz sofre ao atravessar a água (ANA, 2020; BRANDÃO *et al.*, 2011 e PNQA, 2023a).

Souza; Elmiro e Carvalho (2019) verificaram o efeito de uma cortina retentora de resíduos na variação da qualidade da água da Lagoa da Pampulha, a partir da análise dos parâmetros clorofila-a, turbidez, matéria orgânica dissolvida colorida (CDOM), além dos parâmetros pH, profundidade (disco de Secchi) e temperatura.

Constituintes opticamente ativos como sólidos em suspensão, turbidez, clorofila-a, matéria orgânica dissolvida colorida tem sido uma importante fonte de dados espectrais para avaliar e diagnosticar a qualidade das águas, possibilitando, por meio do sensoriamento, obter uma visão espaço-temporal destes parâmetros de qualidade da água (GHOLIZADEH; MELESSE; REDDI, 2016).

3.3.1 Clorofila-a

A terminologia fitoplâncton deriva da palavra grega phyto ou phyton, que significa planta, mais a palavra plâncton, do grego plagtos, que significa vagando (MICHAELIS, 2021). É considerado um grupo heterogêneo composto, principalmente, por algas fotossintetizantes que tem ampla distribuição geográfica, em ambientes aquáticos marinhos e continentais. Estas algas desempenham uma função de suma importância para o sistema aquático, pois, nesses ambientes, são um dos produtores primários responsáveis pela captação de energia eletromagnética do sol, e sua transformação em energia química, no processo denominado fotossíntese (ARRAUT *et al.*, 2005). Para os autores, estas moléculas que captam e transformam a energia são conhecidas como pigmentos fotossintetizantes, entre alguns exemplos estão as clorofilas (a, b, c e d), e os carotenoides (carotenos e xantofilas). Tais pigmentos absorvem a energia em bandas espectrais específicas, as quais são comumente estreitas, sendo detectadas apenas por sensores de alta resolução espectral.

O fitoplâncton, por apresentar organismos fotossintetizantes, utilizam-se da absorção da Radiação Eletromagnética (REM) para fixar carbono e produzir oxigênio. A presença de pigmentos fotossinteticamente ativos, os quais absorvem energia eletromagnética entre o intervalo de 400 a 700 nm, são fundamentais para que este mecanismo fisiológico ocorra. Dentre os pigmentos, a clorofila-a é a principal responsável pela absorção da REM (KIRK, 2011).

Levando-se em consideração que as três principais clorofilas, a, b e c, absorvem a luz em comprimentos de onda específicos ao serem dissolvidas em solventes orgânicos (por exemplo 438 nm e 676 nm para a clorofila-a), se faz possível, a partir dessas características de absorção, estimar a concentração dos pigmentos. Entre os pigmentos, a clorofila-a é a mais dominante e com ocorrência mais abundante, de modo a torná-la uma excelente candidata para ser utilizada na estimativa da biomassa de algas (TONIOLO, 2016).

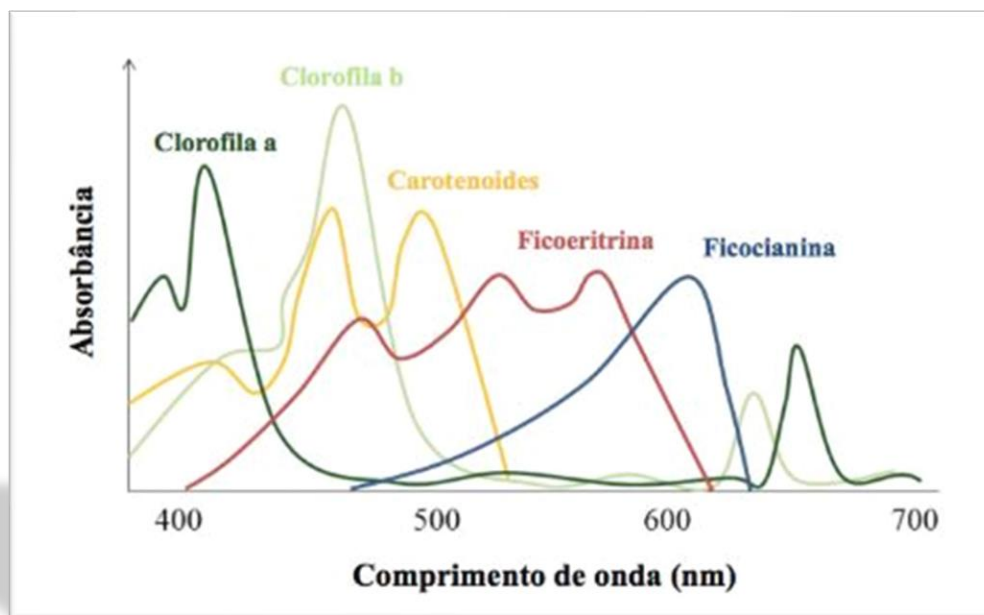
Para Brandão *et al.* (2011), existem variados métodos para se avaliar a biomassa vegetal de um ecossistema aquático. Além da estimativa do estoque permanente (standing-stock) por meio da contagem do número de organismos por volume de água, para a determinação do fitoplâncton, pode-se efetuar a estimativa pela determinação da concentração de pigmentos, sobretudo de clorofila-a. Este pigmento, que é comum a todos os vegetais, representa de 0,1% a 9,7% do peso seco do material orgânico em todas as algas planctônicas, sendo por isso, o indicador ideal para estimar a biomassa algal. Todavia, os autores reforçam a informação de que as moléculas de clorofila não são estáveis e podem sofrer degradação, dependendo das condições do meio, tais como mudanças de pH, de temperatura, ou de luminosidade excessiva, originando produtos conhecidos como feopigmentos. A feofitina-a é um desses produtos da degradação da clorofila a que pode interferir bastante na quantificação deste pigmento, por absorver luz na mesma região do espectro que a clorofila-a. A relação entre clorofila-a e feofitina-a em ambientes aquáticos tem enorme relevância na indicação do estado fisiológico da comunidade fitoplanctônica. O fitoplâncton é um produtor primário, com necessidades fisiológicas, como composição, concentração, fixação de nitrogênio e produção de toxinas, que respondem com certa rapidez às mudanças no ambiente (BRITO; MACHADO; NABOUT, 2018).

Além destes dois métodos citados anteriormente, bastante empregados na literatura, existe um terceiro método para determinar a concentração de clorofila, que é por meio da Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC), cuja sigla deriva da expressão em inglês. A HPLC é um método bem útil para quantificar pigmentos fotossintetizantes, incluindo a clorofila-a, pigmentos acessórios (clorofila b e c) e produtos da degradação da clorofila (feofitina-a, clorofilida e feoforbídio). Contudo, em decorrência do objetivo do projeto e da relação custo-benefício para utilizar esse método, optamos por detectar a concentração da clorofila-a, utilizando o fluorímetro e o espectrofotômetro UV-VIS.

Todos estes três métodos ópticos podem subestimar ou sobrestimar a concentração de clorofila-a, devido, em parte, à sobreposição das bandas de absorção e de fluorescência de pigmentos acessórios e de produtos da degradação da clorofila, coexistentes no momento de análise da amostra. Tanto a feofitina-a, quanto a feoforbidina-a são produtos comuns gerados na degradação da Clorofila-a. Estes produtos podem chegar a interferir na quantificação da clorofila, por causa que

estes absorvem luz e fluorescência na mesma região do espectro que a Chl-a, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Absorbância relativa dos pigmentos fotossintéticos em função do comprimento de onda da luz no espectro eletromagnético.



Fonte: (GOULART, 2019).

Watanabe *et al.* (2015) enfatizam que, apesar de o fitoplâncton ter um papel importante no meio ambiente, as altas densidades de espécies específicas, podem ocasionar problemas de saúde pública. Cianobactérias podem produzir toxinas que, em determinadas concentrações, podem causar doenças graves no fígado e no sistema nervoso, o que em algumas situações, na qual o paciente tiver outras comorbidade graves, pode levar à morte. Desse modo, a clorofila-a é uma ferramenta importante na avaliação de impacto de contaminantes orgânicos e inorgânicos, além de outros distúrbios. É devido a essas relações de saúde pública, que fez com que o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) lançasse a Resolução nº 357/2005, em que estabeleceu padrões de qualidade para clorofila-a para águas doces, classes especial, 1, 2 e 3, fazendo-se existir limites legais para a concentração nesses ambientes aquáticos (BRASIL, 2005).

Segundo a norma técnica L5.306 da CETESB, a determinação de clorofila-a e feofitina-a pode ser utilizada em programas de monitoramento para a avaliação da qualidade das águas em relação à eutrofização e para subsidiar ações de controle; em estudos de produtividade primária; em estudos de poluição orgânica ou industrial;

para auxiliar na interpretação de resultados de análises físicas e químicas; como indicador do estado fisiológico do fitoplâncton, por meio da relação clorofila-a e feofitina-a; e para demonstrar o potencial orgânico local em termos de biomassa fitoplanctônica e o grau de eutrofização de um ambiente aquático (CETESB, 2014).

Por ser um pigmento opticamente ativo, a clorofila-a é detectada por métodos espectrorradiométricos. Mais especificamente, por meio do fator de reflectância bidirecional, que é uma das grandezas radiométricas utilizadas com maior intensidade para caracterizar espectralmente os objetos na superfície terrestre. As medidas de reflectância, em campo, são realizadas com o reforço de sensores hiperespectrais, como os espectrorradiômetros (TONIOLO, 2016). Estes equipamentos propiciam a obtenção de uma melhor percepção do comportamento espectral dos alvos, de modo a entender como eles refletem a energia incidente, de acordo com suas características físicas, químicas e biológicas no decorrer de determinados intervalos do espectro eletromagnético (NOVO, 2010). Para ele, os espectrorradiômetros são conhecidos como sensores não imageadores que permitem obter a energia refletida em cada comprimento de onda ao longo do espectro contínuo, favorecendo a informação espectral. Se levar em consideração a sonda desenvolvida pela Embrapa, que foi utilizada neste projeto, tem-se a espectrofotometria como um dos princípios de criação do sensor, que por sua vez, se difere de ser apenas um fotodiodo, por ser um sistema de sensores encadeados, cobrindo vários comprimentos de onda.

Para Novo (2010) existem essencialmente três níveis de coleta de dados por sensoriamento, que se distinguem particularmente em relação a altitude da plataforma utilizada, sendo estes a nível de campo/laboratório, a nível de aeronave e a nível orbital. Em relação aos dados em nível de campo, as plataformas terrestres são muito utilizadas em espectroscopia *in situ*, também podendo ser utilizadas em nível de laboratório, com a utilização de espectrorradiômetros manuais. Enquanto que Jensen, (2009) destaca que as medições de reflectância realizadas em campo são bastante utilizadas para calibrar medidas de reflectância espectral obtidas por sensoriamento remoto.

Santos *et al.* (2019) tiveram como objetivo comparar a reflectância bidirecional adquiridos pelo espectrorradiômetros de campo e a reflectância de superfície do sensor *Operacional Land Imager* (OLI), a bordo do satélite Landsat 8. Com a intenção de identificar correspondências entre as duas reflectâncias e verificar sua aplicação

na aferição dos componentes opticamente ativos (clorofila-a e sólidos em suspensão) das águas de reservatório da UHE Barra dos Coqueiros (GO).

Recentemente, os trabalhos de Andrade *et al.* (2019) e Rotta *et al.* (2021) se tornaram parte essencial e distinta do esforço para se realizar o monitoramento de alguns parâmetros de qualidade da água, como Clorofila-a, CDOM e Sólidos em Suspensão, em larga escala, integrando dados de campo, modelos QAA e sensoriamento remoto. O Algoritmo Quase-Analítico (QAA), proposto por Lee, Carder e Arnone (2002), foi desenvolvido para extrair os coeficientes de absorção (α , m⁻¹) e de retrodifusão (β , m⁻¹) da reflectância adquirida do sensoriamento remoto de águas opticamente profundas. Sendo α e β os fatores mais significativos que afetam a propagação da luz através das colunas de água, tendo um papel indispensável na estimativa de biomassa, produção primária e fontes de carbono (LI *et al.*, 2013).

A pesquisa desenvolvida por Andrade *et al.* (2019), teve como objetivo avaliar o desempenho de dezesseis esquemas compostos por versões originais e reparametrizadas de QAA, seguidas por modelos que usam o coeficiente de absorção dados de entrada para se estimar a concentração de clorofila-a no reservatório de Ibitinga, localizado no sistema em cascata do Rio Tietê, no estado de São Paulo. Enquanto que Rotta *et al.*, (2021), desenvolveram um modelo semi-analítico para estimar a concentração de Clorofila-a e avaliar os seus padrões de distribuição espacial no mesmo sistema em cascata do Rio Tietê. A utilização de imagens OLI/Landsat-8 para obter o parâmetro at , com base em um único QAA, para se estimar valores de clorofila em todo o sistema em cascata do Rio Tietê, apresentou resultados promissores. Esta metodologia se diferencia da tradicionalmente aplicada pela CETESB, que monitora periodicamente a concentração de clorofila-a por meio de amostras de campo que, por vezes, são limitadas pelos custos operacionais e dependentes das condições climáticas, sem considerar que, até os dias atuais, o estado trófico do sistema em cascata é mensurado com base em apenas alguns poucos pontos amostrais. De modo que, pela primeira vez, se faz possível providenciar informações espacialmente distribuídas de todo o sistema de reservatórios em cascata do Rio Tietê, a um baixo custo, possibilitando aos gestores do sistema de reservatórios a tomarem as devidas precauções que mitiguem os impactos ambientais causados um crescimento exagerado de algas no sistema.

No trabalho de Figueiró (2016), foram realizadas análises da qualidade da água por parâmetros limnológicos convencionais, espectroscopia de fluorescência e de absorção no UV-VIS em quatro diferentes tanques lonados na cidade de Gloria de Dourados/MS, ao longo do ciclo de produção da tilápia. Os parâmetros limnológicos analisados foram condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, pH, sólidos dissolvidos totais, temperatura e transparência da água. Por meio da análise de fluorescência, foi possível detectar e monitorar a presença de clorofila, matéria orgânica em suspensão e substâncias proteicas, assim como, o comportamento desses parâmetros ao longo do tempo.

Portinho *et al.* (2019) tiveram como objetivo propor uma metodologia de coleta de parâmetros físico, químicos e biológicos, dados de produção de peixes e sensoriamento remoto, que foram analisados e interpretados de forma integrada, para permitir uma maior previsibilidade da qualidade da água dos sistemas aquáticos. Em relação aos dados radiométricos, foram calibrados utilizando uma placa Spectralon de campo, o espectrorradiômetro foi posicionado a 1,5 m de altura em relação à superfície da água para a coleta de dados de reflectância utilizando o radiômetro hiper espectral ASD FieldsSpec4, em cada ponto amostral. A propriedade de absorção da água foi considerada uma informação importante para a caracterização óptica do ambiente aquático. Em relação a isso, amostras de água coletadas nos pontos amostrais, foram filtradas para determinação, em laboratório, dos coeficientes de absorção dos componentes opticamente ativos, como fitoplâncton, matéria orgânica colorida dissolvida e partículas não algais. O cuidado com a lapidação e aprimoramento dos métodos e técnicas de aquisição espectrorradiométricas tem como uma das suas proposições iniciais a integração com dados laboratoriais, bem como para uso e processamento de imagens de satélite.

3.3.2 Matéria Orgânica Dissolvida Colorida

A matéria orgânica dissolvida (DOM) presente nos ecossistemas aquáticos é oriunda tanto da decomposição dos animais e vegetais, que são carregadas para os corpos d'água (origem alóctone), quanto da atividade biológica existente na coluna d'água (degradação do fitoplâncton, zooplâncton e da excreção da biota aquática) (origem autóctone) (BARBOSA; NOVO; MARTINS, 2019). Durante o decurso da decomposição de matéria orgânica por ação microbial, um grupo de compostos complexos denominados substâncias húmicas se forma antes de se chegar ao dióxido

de carbono e formas inorgânicas de nitrogênio, enxofre e fósforo. Do prisma da ecologia aquática, a significância dessas substâncias húmicas está relacionada ao seu impacto considerável no processo de absorção da luz na coluna d'água (KIRK, 2011).

Por remover o componente azul da radiação incidente de forma efetiva nos primeiros centímetros da coluna de água, faz com que o corpo hídrico apresente uma coloração amarelada, diante disso, as substâncias húmicas são constantemente denominadas de substâncias amarelas. Nos oceanos, o fitoplâncton é o principal componente absorvedor, enquanto que em águas interiores, a absorção é frequentemente dominada por CDOM (GROETSCH *et al.*, 2017).

A matéria orgânica dissolvida (DOM) presente nos sistemas aquáticos pode ser funcionalmente definida como a porção orgânica que passa por aberturas nominais de poros de filtros < 0,45 µm (STEDMON; NELSON, 2015). A DOM possui grande relevância estrutural e funcional para os ecossistemas aquáticos, sendo uma variável universal, em outros termos, presente em todas as águas naturais, oceânicas e interiores (DAVIES; BUNN; HAMILTON, 2007). Do mesmo modo que a CDOM os sólidos dissolvidos totais correspondem aos resíduos filtráveis que passam através de um filtro de porosidade de 0,45 µm e sua concentração via de regra é proporcional a condutividade e salinidade presente na amostra (BAUMGARTEN, 2021). Enquanto que na literatura de referência, os sólidos dissolvidos totais correspondem à fração de sólidos totais presentes na amostra de água que passa por um filtro com porosidade nominal de < 0,2 µm, sob condições específicas (APHA; AWWA; WEF, 2017).

A fração da DOM que absorve a radiação na região da luz ultravioleta (UV) e na região do visível é denominada de matéria orgânica colorida dissolvida, CDOM, derivado do termo em inglês (*colored dissolved organic matter*), terminologia geralmente utilizado para referir-se a estas substâncias dissolvidas.

Com elevada similaridade à água mineral natural, a absorção pela CDOM também varia com relação ao comprimento de onda, possuindo valores elevados na região do UV, decrescendo exponencialmente com comprimentos de onda maiores, até atingir valores muito baixos ao fim do comprimento do vermelho e início do infravermelho próximo (BARBOSA; NOVO; MARTINS, 2019).

A concentração da CDOM varia acentuadamente não só entre águas interiores e oceânicas, mas também entre diferentes sistemas aquáticos interiores. O coeficiente de absorção em 440 nm aCDOM (440) é utilizado como indicador da concentração da CDOM em águas naturais, além desse comprimento de onda ser, também, empregado como referência por representar o ponto médio do pico de absorção que a maioria das algas tem na região do azul (BARBOSA; NOVO; MARTINS, 2019). Para estes autores, a CDOM é altamente relevante para a estrutura e funcionamento dos corpos hídricos, uma vez que, nos comprimentos de onda mais curtos, tende a absorver de maneira eficiente a radiação solar, gerando reações fotoquímicas no micro e macro fauna aquática, podendo provocar danos induzidos por radiação UV-B.

Conhecer a contribuição das fontes de DOM é fundamental para o entendimento dos sistemas aquáticos. A matéria orgânica dissolvida pode ser classificada por sua origem, podendo ser alóctone, comumente composto por carbono orgânico, enxofre, fósforo e nitrogênio, provenientes do ecossistema terrestre circundante (YATES *et al.*, 2019), ou de origem autóctone, sintetizada por fitoplâncton; bactérias heterotróficas; macrófitas (plantas superiores aquáticas) inclusive sendo liberadas na coluna de água por excreção, exsudação e lise celular (SEYMOUR *et al.*, 2017). A diversidade orgânica molecular presente nas águas naturais faz com que se apresentem distintos tamanhos e pesos moleculares, variando desde moléculas pequenas e estruturalmente mais simples, como carboidratos e aminoácidos (compostos com baixo peso molecular), até moléculas maiores e mais complexas, como as substâncias húmicas (BARBOSA; NOVO; MARTINS, 2019).

A fração cromófora da matéria orgânica dissolvida, em outros termos, a fração que absorve luz na faixa da radiação fotossinteticamente ativa e do UV, influencia a cor das águas e o ambiente de luz abaixo d'água. De modo que, mudanças qualitativas nos conjuntos moleculares da DOM de águas naturais, podem ser aferidos por intermédio de suas propriedades ópticas inerentes (POIs) (ZHANG *et al.*, 2019).

Para o fenômeno da radiação solar que penetra na coluna d'água, denominada radiância volumétrica de subsuperfície, Jensen e Epiphanyo (2009) ressaltam dois importantes atributos: absorção e dispersão, que está relacionado com o desvio do caminho original dos fótons pela molécula d'água e pelas substâncias dissolvidas ou pelas em suspensão presentes na corpo hídrico. As propriedades de absorção e

dispersão, no meio aquático, para a radiação eletromagnética de um dado comprimento de onda, são especificadas em termos do coeficiente de absorção, do coeficiente de espalhamento e da função de espalhamento volumétrico (JENSEN; EPIPHANIO, 2009).

Os atributos em questão são definidos como sendo as propriedades ópticas inerentes (POIs), que por sua vez são aquelas que dependem exclusivamente da concentração e tipo das substâncias presentes no meio, não sendo influenciadas pela distribuição angular do campo de luz incidente, tampouco pela geometria do campo de radiação que o permeia, por exemplo, coeficientes de absorção, e espalhamento, (OGASHAWARA; MISHRA; GITELSON, 2017).

O aprofundamento do conhecimento acerca das propriedades ópticas inerentes da matéria orgânica dissolvida cromófora/colorida tem propiciado diversas aplicações relacionadas com o campo de estudo do meio ambiente, tal como o sensoriamento remoto (BARBOSA; NOVO; MARTINS, 2019), o tamanho molecular de compostos orgânicos dissolvidos (TADEU, 2019) e transformações fotoquímicas da DOM.

A decomposição da CDOM pela luz e pelas bactérias ocorre em locais distintos na coluna d'água. Na camada subsuperficial dos rios, a decomposição da CDOM é realizada pela via microbiana, pelos processos biológicos, mostrando baixa reatividade fotoquímica, enquanto que na superfície, a decomposição da CDOM é estimulada pela maior exposição à luz solar, processos fotoquímicos (D'SA; DIMARCO, 2009).

Dentre os parâmetros físicos químicos, a clorofila-a, e a matéria orgânica dissolvida colorida (CDOM), são constituintes opticamente ativos da água que podem ser aferidos apoiando-se nas técnicas de sensoriamento remoto e em coletas *in situ*. A coleta, análise e interpretação integrada desses parâmetros permite aplicar e/ou criar modelos de indicadores de qualidade da água para os sistemas aquáticos direcionados a cada finalidade, por exemplo a aquicultura (GOMES *et al.*, 2019).

3.3.3 Turbidez

A turbidez é um parâmetro de qualidade da água que representa a redução da transparência em ambiente aquático, ela é promovida pelo material em suspensão, que impede a passagem de raios solares pelas camadas superficiais da água,

tornando-a turva. A turbidez interfere no ambiente aquático e é uma problemática ambiental (LIMA *et al.*, 2019).

Em outros termos, esse parâmetro representa o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la. Esta redução ocorre por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca, devido à existência de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas, a exemplo da areia, silte, argila, e detritos orgânicos, como algas e bactérias, fitoplâncton, entre outros (CETESB, 2016).

O assoreamento dos corpos d'água decorrente da erosão das margens dos rios em estações chuvosas, intensificada pelo uso indevido do solo, é um exemplo de evento que redundam em aumento da turbidez das águas e que exige manobras operacionais nas Estações de Tratamento de Água, para controlar as dosagens de coagulantes e auxiliares de coagulação. Os efluentes domésticos e industriais tendem a provocar elevações na concentração de turbidez das águas. Tendo como exemplo a formação de grandes bancos de lodo em rios e alterações no ecossistema aquático devido ao aumento excessivo de turbidez em consequência de atividades de mineração (CETESB, 2016).

O exemplo supracitado mostra também o caráter sistêmico da poluição difusa e pontual, ocorrendo interrelações de problemas de um ambiente para o outro - água, ar ou solo. A elevada concentração de turbidez reduz a fotossíntese de vegetação submersa. Esse desenvolvimento reduzido de plantas pode suprimir a produtividade de peixes, que por sua vez, pode influenciar nas comunidades biológicas aquáticas. Diante disso, a turbidez afeta adversamente os usos biológicos, domésticos, industriais e recreacionais de um corpo hídrico (CETESB, 2016).

Na sua definição básica, a turbidez é uma exteriorização das propriedades ópticas de uma amostra que causa com que os raios de luz sejam dispersos e absorvidos em vez de ser transmitidos em linhas retas através da mesma. A turbidez da água é o resultado do material gasoso, líquido ou sólido dissolvido e suspenso de natureza orgânica ou inorgânica, não sendo uma propriedade inerente da água, diferentemente da temperatura ou do pH (ASTM, 2019).

Gholizadeh, Melesse e Reddi (2016) relatam que os ecossistemas fluviais têm recebido menos dedicação no monitoramento da turbidez da água quando comparado com oceanos e áreas costeiras, ou corpos d'água lênticos, tal como estuários, lagos e reservatórios. Isso ocorre porque os sistemas fluviais variam suas características dinâmicas em um espaço de tempo menor, e as propriedades ópticas são mais complexas sob as influências da hidrodinâmica rápida, com fortes eventos de mudança climática e atividades antropogênicas. Por conseguinte, identificar o padrão de turbidez e as variações espaço-temporais em ambientes lóticos exige abordagens não tradicionais. O uso de tecnologias como o sensoriamento remoto tem sido largamente utilizada na extração de vários parâmetros de qualidade da água, incluindo turbidez de grandes corpos hídricos em virtude de seu monitoramento ágil, síncrono, cíclico e em larga escala.

O emprego de variáveis não específicas para aferir a eficiência de um sistema de tratamento, tal como a qualidade da água de um determinado manancial é uma prática nas Estações de Tratamento de Água (ETAs). O parâmetro turbidez, a título de exemplo, é largamente usado nas estações para o monitoramento e o controle operacional da remoção de material particulado e em suspensão. A cor natural e aparente, além da densidade de coliformes termotolerantes, representam outras variáveis deste tipo comumente utilizadas nas ETAs. Estas variáveis não específicas podem ser uma preciosa ferramenta para um diagnóstico prévio da qualidade da água de mananciais destinados ao abastecimento público. Ademais são de grande valia para aferir rapidamente alterações na qualidade da água durante os processos de tratamento (CETESB, 2016).

Turbidez é a mitigação da transparência da camada superficial da água devido à existência de material em suspensão. O método nefelométrico, que representa uma técnica secundária, indireta, é o utilizado para leitura da turbidez. Esta técnica é fundamentada na determinação da intensidade de luz dissipada por uma amostra em um ângulo de 90° com relação à direção da luz incidente, comparada com a intensidade de luz dissipada por uma solução padrão. A determinação da turbidez pode ser executada *in situ* com o auxílio de um turbidímetro e sua calibração deve ser realizada de acordo com as recomendações e especificações técnicas do fabricante, ou até, encaminhada ao laboratório, caso não disponha do equipamento no momento da coleta. (BRANDÃO *et al.*, 2011).

As partículas suspensas dispersam, absorvem e re-irradiam a luz de um modo ditado por sua composição, tamanho e forma, permitindo que a sensibilidade do equipamento de medição reflita uma alteração no tipo, dimensão ou concentração de partículas presentes em uma amostra de água. Um fato notável é que nenhuma amostra de água terá sua concentração de turbidez igual a zero, pois até as próprias moléculas que compõem a água interferem na transmitância da luz, espalhando-a em um certo grau (SADAR, 2007).

A turbidez não é uma medida da quantidade de sólidos em suspensão em uma amostra, e sim uma medida composta do efeito de dispersão conjugado das partículas em suspensão sobre uma fonte de luz emitida (CETESB, 2016). Enquanto que na conjuntura dos recursos hídricos a turbidez reflete a interferência de materiais em suspensão na passagem da luz através da água, sendo um bom indicador da quantidade de sólidos em suspensão e também de processos erosivos na bacia hidrográfica (ANA, 2017). Esse fator demonstra que a Turbidez e os Sólidos Suspensos Totais apresentam uma correlação significativa entre ambas as variáveis.

No campo, a ocupação irregular de áreas reservadas à proteção dos recursos hídricos, tais como Áreas de Preservação Permanente, pode favorecer o aumento da turbidez. Nos centros urbanos, o aumento da turbidez pode refletir despejos domésticos e industriais de fontes pontuais, muitas vezes associadas à infraestrutura de drenagem, e também à poluição de origem difusa. O aumento da turbidez e o transporte de sólidos suspensos e estão por vezes associados às chuvas e às condições de escoamento superficial da água. A turbidez também pode indicar indiretamente o fluxo de nutrientes nos rios, uma vez que geralmente há uma associação entre estes e os sedimentos em suspensão (ANA, 2017).

Embora não seja uma medida direta de partículas na água, a turbidez pode ser a medida mais informativa da qualidade da água dentro do ciclo de tratamento de água para consumo humano. As leituras deste parâmetro possibilitam indicar a remoção de matéria orgânica, que reduz a eficácia do processo de desinfecção, e das partículas que contribuem para o crescimento e transporte de organismos potencialmente nocivos. Os operadores, providos das leituras de turbidez feitas pelas estações hidrometeorológicas com aferições em tempo real das mudanças nas propriedades de partículas sob influência, durante a filtração e durante a retro lavagem, podem tomar decisões durante os processos, que seriam inviáveis com

outras metodologias, tais como testes gravimétricos baseados em laboratório (CETESB, 2016; SADAR, 2007).

A turbidez é um indicador de saúde ecossistêmica do corpo hídrico, constituindo-se um elemento indesejável na água para abastecimento urbano, nos efluentes das estações de tratamento de esgoto, na água para processamento de alimentos e bebidas e em um avantajado número de outros processos de fabricação em que a água é um insumo essencial. A remoção da matéria em suspensão é efetuada nas etapas de coagulação, de sedimentação e de filtração, mediante o monitoramento constante do parâmetro. Diante disso, aferir a concentração de turbidez de amostras d'água se apresenta como um meio célere de controle de processos (ASTM, 2019).

Para Gray *et al.*, (2010) os instrumentos desenvolvidos para detectar o parâmetro da turbidez são projetados para medir as propriedades ópticas da água de duas formas diferentes: por meio de turbidímetros ou de transmissômetros. Ambas as técnicas quantificam a perda de intensidade de um feixe de luz em distância definida, baseando-se em informações de calibração empírica, que são específicas de cada equipamento, variando somente o ângulo de detecção entre elas

Os turbidímetros, que se apoiam na nefelometria, detectam a luz no espectro visível ou infravermelho que se encontra dispersa em um ângulo de 90° em relação à direção da luz incidente na fonte. O valor é, geralmente, expresso em Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU) (do inglês *Nephelometric turbidity Units*), sendo a configuração mais utilizada mundialmente e tendo como principais benefícios sua consistência e sensibilidade a partículas com uma ampla faixa de tamanhos. Contudo, poderia também ser expresso em uma das 10 unidades diferentes definidas para determinação da turbidez, que são aceitas no mercado, como a Unidade Nefelométricas de Formazina (FNU) e a Unidade Formazina de Turbidez (FTU), entre outras (ASTM, 2019; GRAY *et al.*, 2010; SADAR, 2007). A principal diferença entre nefelometria e turbidimetria é que na primeira a luz difundida ou seja aquela que atravessa a solução é medida, enquanto que na turbidimetria a luz não difundida (a absorvida) é medida (KOVAČIĆ; AŠPERGER, 2019).

Em Snazelle (2020), a USGS realizou uma comparação de desempenho entre 5 sensores de turbidez comercialmente disponíveis em relação ao turbidímetro em

escala de laboratório. Neste método foi verificado que os turbidímetros apresentam diferenças estatisticamente significativas entre eles e em relação ao turbidímetro HACH 2100N de bancada. A não equivalência nas medições de turbidez feitas com instrumentos compostos por diferentes configurações de detectores e fontes de luz, estão servindo como fator crítico do design de novas instrumentações que quantificam o parâmetro.

Na piscicultura, a turbidez, parâmetro que indica o crescimento de organismos patogênicos na água, afeta a saúde dos peixes e de outros organismos subaquáticos. Em detrimento disso, as ferramentas disponíveis comercialmente para estimar a turbidez da água são muito onerosos, o que se torna um obstáculo para os pequenos piscicultores (PUTRA; ROCELLINE; SYAHPUTRA, 2022). Nesta pesquisa, foi desenvolvido um medidor embutido de baixo custo (< \$ 20,00 USD) que permite uma avaliação da turbidez da água, quase em tempo real. A ferramenta desenvolvida foi integrada em um aplicativo Android, composta por um sensor de turbidez, um sensor RGB, um LED como fonte de luz, incluindo, também, os componentes eletrônicos. As ferramentas desenvolvidas foram colocadas à prova, comparando-se os resultados com os de um turbidímetro comercial (Eutech TN-100). A comparação indicou um forte coeficiente de determinação na faixa de avaliação de turbidez de 300-500 NTU. Contudo, ao medir amostras com níveis de turbidez de 0-300 NTU, as ferramentas desenvolvidas mostraram melhor desempenho com base nos resultados do erro padrão. Diante disso, o medidor desenvolvido foi considerado de extrema utilidade para pequenos proprietários a fim de gerenciar a qualidade da água das atividades de piscicultura.

Os turbidímetros comerciais-tradicionais apresentam elevada sensibilidade e singularidade, porém não foram projetados para serem portáteis e requerem eletricidade para operar em campo. Koydemir *et al.*, (2019), em sua pesquisa, desenvolveram um turbidímetro econômico, portátil, de campo e que é embasado em um smartphone. Este turbidímetro móvel comporta um acessório opto-mecânico acoplado à câmera traseira do smartphone, que, por sua vez, contém dois diodos emissores de luz branca, utilizado para iluminar a amostra de água, abarcado com fibra óptica para transmitir a luz coletada da amostra para a câmera, uma lente externa para formação da imagem, e difusores para iluminação homogênea da água. Usando-se de leituras nefelométricas e de transmitância, o turbidímetro móvel logrou medições

precisas em uma grande faixa dinâmica de 0,3 NTU a 2000 NTU. Desse modo, dispondo de um limite de detecção de aproximadamente 0,3 NTU, este turbidímetro econômico baseado no smartphone pode ser considerada uma ferramenta analítica útil para a aferição da qualidade da água em ambientes com recursos limitados.

A turbidez é, sem embargo, muito desafiadora para se aferir de forma confiável devido aos múltiplos fatores que afetam a leitura e a funcionalidade do dispositivo de medição. Tomperi *et al.*, (2022) estudaram os efeitos de se realizar mudanças na qualidade da água e alterações nas condições ambientais sobre as leituras dos dispositivos de medição de turbidez. Os experimentos foram realizados em condições laboratoriais controladas onde foram provocadas alterações no pH, na cor, na temperatura, na salinidade, no brilho e na velocidade de mistura da água. O estudo apontou que, apesar de a turbidez real da água permanecesse constante, as mudanças em outras variáveis causavam, nas piores conjunções, variações significativas nas concentrações de turbidez, por esta ser uma propriedade óptica extremamente sensível às alterações. Este conhecimento se torna vital, por exemplo, para monitorar ou desenvolver sensores e/ou modelos robustos para medir e prever a turbidez em águas naturais.

3.4 Sondas e Sensores de Qualidade da Água

O monitoramento da qualidade da água vem em constante aprimoramento e evolução, chegando ao ponto da rede de monitoramento contar com diversos sensores automáticos ligados a plataformas de coleta de dados, com transmissão de dados por satélite (BRASIL, 2018). Métodos normalmente empregados para detecção de parâmetros físico-químicos e biológicos, com o potencial de degradar os corpos hídricos, como a fluorimetria, a espectrofotometria e a cromatografia líquida de alta eficiência, utilizam equipamentos onerosos, que requerem mão de obra altamente qualificada, associado a análises laboratoriais dispendiosas (CARIOCA, 2017).

Segundo Skarbøvik e Roseth (2015), o uso de sensores é considerado uma oportunidade relativamente nova no monitoramento da qualidade da água. Apesar de ter havido um aumento no número de sensores vendidos no mercado, bem como um aumento no seu uso em pesquisas e em programas de monitoramento, o número de artigos, dissertações e teses que buscam validar e avaliar a efetividade dos sensores ainda é relativamente escasso.

De acordo com Hanisch e Nordi (2015), os atuais avanços tecnológicos dos computadores portáteis, das comunicações sem fio e dos sensores têm possibilitado aos cientistas adquirir e transmitir um conjunto de dados enquanto esteja em campo ou de uma estação telemétrica. A incorporação de sondas que medem parâmetros apoiados em variáveis físicas, químicas e biológicas tem aumentado as possibilidades dos diversos sistemas de monitoramento, em responder a uma multiplicidade de indicadores ambientais (FURTADO, 2017; HANISCH; NORDI, 2015).

Na linha de desenvolver o próprio sensor, Salih, Hasan e Abdulkhaleq (2019) desenvolveram e implementaram um sistema inteligente de monitoramento da qualidade da água em tanques de peixe. O sistema, de acordo com os autores, conta com sensores de pH, para medir a basicidade ou acidez da água e um sensor capaz de mencionar a temperatura da água, todos acoplados em um Arduino, que é utilizado para realizar a leitura das amostras do sensor, pois possibilita a escrita em um código-fonte aberto e de uma forma mais econômica.

Furtado (2017), realizou um estudo voltado para a criação de um sensor eletrônico que comunicasse com um computador e classificasse dados de condutividade elétrica, condutividade óptica, presença e nível d'água, coloração e pH relativos as amostras de água. O trabalho teve o intuito de criar um sistema embarcado para uma aplicação que controlasse um aquário doméstico de tartaruga.

Já na dissertação de Goulart (2019), o objetivo do trabalho foi validar medidas de fluorescência de Ficocianina obtidas por sonda, com o intuito de monitorar as populações de cianobactérias, e possíveis florações em represas e lagos. No trabalho, utilizou-se uma sonda fluorimétrica para análise das seguintes variáveis: ficocianina, clorofila-a, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, pH amônia, temperatura e potencial redox.

Diante do exposto, pesquisadores têm investigado e/ou elaborado métodos alternativos às técnicas convencionais para a detecção de diversas variáveis que compõe a análise da qualidade da água (CARIOCA, 2017; CHOWDHURY *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2018b). Para Carioca (2017), que desenvolveu um sensor colorimétrico a base de Polidiacetileno (PDA) para detecção de determinados produtos fitossanitários na água, o aprimoramento e desenvolvimento de sensores voltados para a detecção de resíduos de pesticidas, herbicidas entre outros

agroquímicos, têm sido uma grande aposta da comunidade científica para a redução de custos. O instrumento conta ainda com a possibilidade de ser portátil, possibilitando a redução no tempo de análise, sendo uma das vantagens que o deixam economicamente viável e competitivo, possibilitando sua utilização em localidades distintas e em contato com variados corpos hídricos.

Santos *et al.* (2018), desenvolveram um sistema automático para análise de pH e temperatura da água para aquicultura, utilizando a plataforma Arduino Mega e sensores de temperatura e pH, que demonstrou boa acurácia e precisão na aferição do sistema, para o monitoramento da qualidade da água. Nesta linha de raciocínio, Chowdhury *et al.*, (2020) desenvolveram um sensor inteligente, portátil e de baixo custo, para estimar a concentração de clorofila extraída em solução, por meio de sensores espectrais, que realizam a leitura em 12 comprimentos de onda diferentes no espectro visível e no infravermelho próximo. Com esta pesquisa, o sensor apresentou diversos outros atrativos, como compatibilidade e escalonamento, facilidade para se customizar, fabricar e realizar manutenção.

Em relação a sondas e sensores, de última geração e de baixo custo, para avaliação de variáveis de qualidade da água, destacam-se alguns trabalhos na literatura. (CUNHA *et al.*, 2020; FRANCO *et al.*, 2021; GILLETT; MARCHIORI, 2019; LEAL JUNIOR; ARAÚJO; TAVARES, 2020; PUIU *et al.*, 2015).

Puiu *et al.*, (2015), desenvolveram um espectrofluorímetro submersível para monitorar, em tempo real e em diferentes profundidades, quatro indicadores importantes para aferição da qualidade da água, clorofila-a, cianobactérias, óleo e aminoácidos. Por meio de um aparato opto mecânico com um design inovador, que não utiliza bombas, nem filtros, tanto para simplificar o sistema criado, quanto para evitar a degradação das amostras coletadas, além de contar com diodos de LED como fontes emissoras de luz, para tornar o aparelho menor, mais leve, que consome menos energia e que custa menos para se produzir. O sensor foi calibrado e testado em ambiente lacustre na Itália e em ambiente costeiro em Israel, realizando amostras em campo e comparando-as com análises laboratoriais, chegando a uma sensibilidade de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para todas as variáveis. Com isso, os autores concluíram que o sensor se mostrou apto a detectar as quatro variáveis citadas, podendo ser utilizado para o monitoramento de poluição causada por derramamento de óleo, para estudos de

eutrofização, monitoramento da qualidade da água para consumo humano e monitoramento de ambientes costeiros.

Gillett e Marchiori (2019), desenvolveram um monitor nefelométrico contínuo, de turbidez, de baixo custo. O primeiro passo para desenvolver o sensor foi a busca e avaliação de sensores de baixo custo, utilizados para esta aplicação, disponíveis no mercado. Estes tipos de sensores são comumente usados em máquinas de lavar roupa e lava-louças, para se determinar se o conteúdo da lavagem está limpo. Com isso, esperava-se que o sensor fosse capaz de determinar diferenças significativas na claridade da água, para providenciar dados e informações úteis para serem aplicados no monitoramento da qualidade da água. O monitor de turbidez foi desenvolvido para encaixar sobre uma seção livre de cano PVC, essa abordagem faz-se reduzir a complexidade mecânica do sistema, já que nenhum componente do sensor entra em contato direto com a água, em nenhum momento. Testes laboratoriais verificaram que, se os sensores forem calibrados individualmente, poderão apresentar precisão melhor do que uma unidade nefelométrica de turbidez (NTU), 1 NTU, em um arranjo de 0 – 100 NTU. Com isso eles partiram para um experimento de 38 dias com o sensor de turbidez, aplicado ao monitoramento da água dentro de um tubo PVC. O monitor, contudo, apresentou uma precisão menor do que nos testes laboratoriais, demonstrando uma precisão de, aproximadamente 5 NTU, porém com boas respostas em relação às mudanças de turbidez na água. As principais fontes de erro do experimento foram atribuídas às bolhas presentes no líquido e devido, também, à luz ambiente. Os autores indicam a necessidade de calibrações periódicas para manter a precisão do monitor de baixo custo, contínuo, de turbidez.

Molnar, Droujko e Floriancic (2021) desenvolveram um sensor de turbidez de baixo custo e com precisão razoável, porém, adequado para realizar um monitoramento distribuído em um arranjo multissensorial no manancial hídrico. O sensor funciona com a emissão de luz LED-IV, na faixa de 860nm, e detecção da dispersão em dois diferentes ângulos em relação ao ângulo que o LED foi posicionado. Os pesquisadores apresentaram os resultados de duas experiências com o novo sensor desenvolvido: (1) um teste de calibração usando diluições de formazina (4000 NTU) para avaliar quais ângulos de detecção funcionam melhor na faixa 0-4000 NTU, além de verificar como a luz ambiente afeta os resultados, e se lentes de foco e filtros passa-alta aumentam a precisão do sensor; (2) um teste de laboratório com diferentes

cargas de sedimentos e concentrações misturadas em um grande tanque de água para comparar réplicas do sensor criado (seis no total) em relação a diferentes sondas de turbidez disponíveis no mercado. Os resultados mostraram que uma alta precisão na faixa de 0-4000 NTU pode ser obtida com este sensor de baixo custo e baixa potência.

Leal Junior, Araújo e Tavares (2020), desenvolveram um modelo automatizado para o monitoramento da qualidade da água, utilizando o conceito de internet das coisas (IoT). A pesquisa teve como objetivo desenvolver uma solução integrada, multiparamétrica, portátil e de baixo custo, utilizando sistema embarcado, capaz de monitorar automaticamente, variáveis como a condutividade elétrica, o pH e a temperatura, sendo inicialmente empregado na hidroponia. A plataforma de gerenciamento de dados escolhida para o projeto foi a *ThingsPeak*, que é um serviço de plataforma analítica da IoT que permite agregar, visualizar e analisar fluxos de dados ao vivo na nuvem. O sistema conta, também, com a visualização dos dados por meio de dispositivos móveis, como tabletes e celulares. Todo o conjunto de sensores foi calibrado e validado em conjunto com sensores utilizados em escala de laboratório, a exemplo do pHmetro portátil para validação do pH, o Higrômetro Digital portátil para validação da temperatura ambiente e para a validação da condutividade elétrica, utilizaram a solução de 12,88 micro Siemens por centímetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$) à 25°C e os resultados ficaram dentro dos valores aceitáveis. Esse sistema mostrou-se financeiramente útil, viável e facilmente aplicável, todavia, para torná-lo, mas prático e produzi-lo em larga escala para ser distribuído às instituições de ensino e pesquisa, deve-se desenvolver as placas de circuito impresso e revesti-las para transporte, gerando um laboratório móvel, conectado à internet.

Autores como Cunha *et al.* (2020), elaboraram uma sonda de baixo custo para analisar a qualidade de águas superficiais. A sonda é um sistema integrado, equipamento e programa, denominado Polypus, que analisa as águas superficiais por meio de sensores de condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, pH, sólidos dissolvidos totais, temperatura e salinidade, desenvolvidos em plataforma micro controladora, arduíno *mega*, visando sua aplicação em sistemas hídricos. A pesquisa foi realizada em laboratório e as amostras de água avaliadas são provenientes do rio Buranhém e do rio Mundaí. O protótipo desenvolvido, conta em sua estrutura com um módulo de transmissor de dados, um módulo de armazenamento MicroSD, uma

alimentação de duas baterias externas, um módulo sensor shield e um visor de LCD. Os dados obtidos pelo sensor Polypus foram confrontados com os dados da sonda multiparamétrica Hanna HI 9828, e os resultados demonstraram comportamentos análogos entre os dispositivos.

Enquanto que Franco *et al.* (2021), elaboraram dois sensores de baixo custo, um para estipular a condutividade elétrica e outro para turbidez, de modo a permitir ao usuário identificar possíveis alterações em relação ao padrão normal de abastecimento de água nas residências. Devido à falta de estabilidade e à alta sensibilidade a qualquer movimento da água, o protótipo de turbidez apresentou diversas inconsistências na leitura dos dados, necessitando, portanto, de calibrações frequentes e de um suporte adequado para sua imersão na água. Em relação ao protótipo de condutividade elétrica, não foi possível identificar com precisão a condutividade da água, impossibilitando, dessa maneira, a determinação da concentração de sólidos dissolvidos na solução. Tendo em vista tais resultados, os autores reforçam que os protótipos ainda precisam ser aprimorados, sendo necessário desenvolver métodos de calibração para cada um dos sensores, contudo, no atual estágio da pesquisa, estes modelos estão aptos para serem utilizados na detecção de irregularidades, suficientemente significativas, no monitoramento da qualidade da água. Por enquanto, os sensores são capazes de identificar quando há presença de ar na tubulação e de identificar a diminuição da intensidade de um feixe de luz ao atravessar uma amostra de água.

Para se realizar programas de monitoramento, visando uma análise temporal e espacial, são exigidos esforços tanto da equipe envolvida, da logística quanto do financeiro (SALGADO, 2018). A autora cita a importância de se realizar monitoramentos contínuos, para se avaliar as variações em âmbito temporal e espacial, os quais podem ser adquiridos por meio de equipamentos acoplados com sensores automáticos que podem diminuir o custo final da análise, já que foram reduzidos o tempo em campo e no laboratório, como é o caso da sonda multiparamétrica e sensores de detecção de fitoplâncton.

Entre os sensores que se encontram disponíveis no mercado para a detecção e quantificação da clorofila, destacam-se a sonda nº 6025 da fabricante YSI, que foi desenvolvida para estimar a concentração fitoplanctônica por meio da fluorescência de amostras de clorofila *in situ* (YSI, 2021). O sensor de clorofila-a, desenvolvido pela

Hydrolab, da fabricante OTT HydroMet, que menciona a concentração de clorofila por meio de um Fluorímetro submersível, com excelente rejeição de turbidez e de sólidos em suspensão mediante uma amostragem com volume pequeno e por intermédio de filtros ópticos de alta qualidade (OTT, 2021). Enquanto que o sensor de clorofila da fabricante Aquaread, caracterizado por ser um Fluorímetro óptico que pode ser acoplado a qualquer sonda multiparâmetros da empresa. Destaca-se a sonda multiparamétrica AP-7000, para aqueles que pretendem realizar monitoramentos de longo prazo, pela durabilidade do material, e pelo equipamento ter sido, especificamente desenvolvido para o monitoramento de clorofila-a no campo, além de incluir uma função autolimpante, que permite uma manutenção facilitada com a utilização deste instrumento (AQUAREAD, 2021).

O uso integrado de espectroscopia de reflectância associada aos métodos e sensores supra descritos, enseja uma recente abordagem, ainda inédita no Brasil de utilização de sensores multiespectrais como foi proposto por (BRAGA et al., 2017), que desenvolveram um sistema, um *chip* optoeletrônico fotodetector composto por 18 conjuntos de fotodiodos, desenvolvidos pela companhia MAZeT (Jena, Alemanha). Toda a tecnologia para a quantificação e classificação de íons metálicos usando sensores multiespectrais optoeletrônicos foi totalmente integrada à tecnologia FPGA de equipamento embarcado e ao programa baseado em instrumentação virtual (NI LabView®). Cada grupo de fotodiodos possuía um filtro que seleciona um comprimento de onda específico, cobrindo a região do espectro desde 380 nm até 780 nm. O sistema portátil foi desenvolvido com o intuito de ser aplicado no monitoramento hidrológico e no controle ambiental em campo para a detecção de vários tipos de íons metálicos que possuem diferentes respostas espectrais em tempo real, que possa ser integrado a uma rede de sensores que provem dados de forma contínua e que possam ser controlados à distância por uma central de comando hidrológica (BRAGA et al., 2017).

Observando os intervalos espectrais do visível (0.52-0.69 μm), do infravermelho próximo (0.78-0.86 μm), do infravermelho de ondas curtas (1.60 a 2.43 μm) e do infravermelho termal (8-12 μm), de forma a criar sensores de baixo custo com propriedades de leitura e registro de vários comprimentos de onda da radiação eletromagnética, possibilitando uma reprodução mais detalhada das propriedades físicas e químicas da água através das chamadas assinaturas espectrais do alvo

(VICENTE, 2007). Assim, todo o processo de calibração do sensor investigado nesse trabalho é baseado em premissas e métodos de espectroscopia de reflectância, onde a elaboração de bibliotecas espectrais (POPPIEL, 2016; SANTOS *et al.*, 2018a; SILVA; FRANCA-ROCHA; SOUZA, 2019; TAVARES, 2017) e valores laboratoriais de referência foram usados na calibração/validação da sonda.

Uma das vantagens desse tipo de abordagem trata da realização da análise espectral do alvo considerando bandas ou regiões espectrais análogas a outros sensores imageadores de larga escala, embarcados em satélites, por exemplo. Fornecendo ao método a capacidade de extrapolação de dados para escalas distintas, e atendendo uma das principais demandas do monitoramento hídrico, que seria repetibilidade, frequência e abrangência do monitoramento (DUTRA, 2020; FAZAI *et al.*, 2019; PORTINHO *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2020), através da chamada espectroscopia de imageamento e modelos acoplados (ANDRADE *et al.*, 2019; GOMES *et al.*, 2019; ROTTA *et al.*, 2021).

Devido à complexidade de se monitorar a qualidade da água por sensoriamento remoto, atualmente esta técnica tem se limitado às variáveis clorofila-a, matéria orgânica dissolvida colorida e turbidez, que apresentam forte correlação com os dados de campo (GHOLIZADEH; MELESSE; REDDI, 2016; LUIS *et al.*, 2019).

A pesquisa de Gomes *et al.* (2019) teve como objetivo mapear a transparência da água em empreendimentos aquícolas vistos do espaço para avaliar os impactos de curta duração dos empreendimentos na eutrofização da água. Na metodologia, foram coletados, *in situ*, dados de reflectância, utilizando o espectrorradiômetro FieldSpec4, dados de transparência com o disco de Secchi, amostras de água para análises da concentração de clorofila-a e sólidos em suspensão total, além de aferir a turbidez, a temperatura e o oxigênio dissolvido, utilizando a sonda YSI (650 MDS). Ademais, foi desenvolvido um algoritmo semianalítico para estimar a transparência da água, combinando os dados de reflectância coletadas em campo com as simulações computacionais.

Nos trabalhos de (ANDRADE *et al.*, 2019; ROTTA *et al.*, 2021) fica evidente a importância de se usar modelos, em especial o algoritmo quase-analítico (QAA) para estimar a concentração de clorofila-a (Chl-a) e outras variáveis de qualidade da água, como forma de economizar tempo e recursos por meio do monitoramento por satélite.

Para Andrade *et al.*, (2019), a concentração de clorofila-a pode ser averiguada por intermédio das propriedades óticas inerentes (IOPs) dos sistemas hídricos, que, por sua vez, pode ser obtido por sensoriamento remoto. O QAA, desenvolvido originalmente para águas costeiras e oceânicas, consegue, também, obter IOPs para águas interiores, após algumas reparametrizações. O estudo buscou verificar a performance de 16 esquemas, compostos por versões originais e reparametrizadas de QAA, seguidos por modelos que usam coeficientes de absorção como dados de entrada para estimar a concentração de Clorofila-a no reservatório de Ibitinga no estado de São Paulo.

Deste modo, Rotta *et al.*, (2021), também, calibraram imagens de sensoriamento remoto baseados no coeficiente de absorção para mapear os níveis de Chl-a das águas do sistema de reservatórios em cascatas do rio Tietê (SP), servindo como uma alternativa eficiente, em relação ao custo e ao tempo de análise, considerando o monitoramento tradicional por prover o estado trófico dos corpos hídricos ao longo do tempo e do espaço. Este modelo de produzir mapas, com uma relativa alta precisão, pode ser incorporado ao sistema de monitoramento operacional do complexo de reservatórios em cascata do rio Tietê, a um baixo custo que promove informações em tempo útil, possibilitando a ação dos gestores de reservatórios à tomarem as devidas precauções, com o intuito de mitigar os impactos ambientais em decorrência de uma, possível, eutrofização.

O trabalho realizado pela equipe responsável pelo sensor, vinculados ao projeto Ações estruturantes e de inovação para o fortalecimento das cadeias produtivas da aquicultura no Brasil (BRS Aqua³), o maior projeto científico em aquicultura do Brasil, inclui operações via aplicativo para dispositivos móveis AgroTag AQUA, o qual encontra-se preparado, segundo preceitos IoT, para operações de registro e análise em tempo real do sensor, via interface WebGIS amigável (RODRIGUES *et al.*, 2019). A Plataforma WebGIS AgroTag AQUA, base de dados *online* para organização e disponibilização de informações geoespaciais primárias e outras bases integradas, por exemplo, imagens de satélite, dados censitários e dados estratégicos para o setor aquícola, como bacias hidrográficas, bases de uso e

³ Rede de Pesquisa BRS Aqua. Fonte: <https://www.embrapa.br/en/pesca-e-aquicultura/busca-de-projetos/-/projeto/214222/acoes-estruturantes-e-inovacao-para-o-fortalecimento-das-cadeias-produtivas-da-aquicultura-no-brasil>.

ocupação do solo, pontos do plano amostral de campo e parte dos dados coletados já sistematizados (PORTINHO *et al.*, 2019). Essa é a estrutura, disponível para publicação dos dados coletados em campo e dos demais dados gerados pelo projeto, que proporciona, ainda, uma série de análises espaciais, aplicando ferramentas que compõem esse ambiente online. O funcionamento do Sistema AgroTag AQUA, Figura 8, compreende os dados coletados pelos usuários, em campo, por meio do aplicativo, que são enviados instantaneamente para um banco de dados, no qual é produzido um relatório resumido, em tempo real.

Figura 8 – Representação do Funcionamento do Sistema AgroTag AQUA.



Fonte: (PORTINHO *et al.*, 2019).

Tanto os dados geoespaciais coletados, quanto os mapas e imagens de satélites ficam disponíveis na Plataforma WebGIS para acesso e análise *a priori* ou *a posteriori*, permitindo aos usuários, produtores ou gestores de informações, averiguar e gerar relatórios estatísticos, sobre o sistema produtivo aquícola. Os resultados alcançados e sistematizados no decurso do projeto, têm originado uma base multidisciplinar/multiescalar de informações práticas sobre o setor produtivo,

fortalecendo a Rede de Aquicultura e apoiando políticas públicas (PORTINHO *et al.*, 2019).

Nesta linhagem de pesquisa, o trabalho de Portinho *et al.*, (2019), vinculado à equipe de pesquisa BRS Aqua, no Projeto Componente Manejo e Gestão Ambiental da Aquicultura, tiveram como objetivo propor uma metodologia de coleta de parâmetros físicos, químicos e biológicos, dados de produção peixes e sensoriamento remoto, que quando estimados, analisados e interpretados de forma integrada, permitiram um maior conhecimento e previsibilidade da qualidade da água dos sistemas aquáticos direcionadas à aquicultura, com contribuição direta para a alimentação, biossegurança, nutrição e sanidade dos peixes de cultivo. Neste projeto, foi utilizado o sensor na mesma área de estudo, conforme detalhes supracitados, que iremos validar nesta pesquisa, com a devida calibração e a posterior utilização do mesmo, para sua futura integração com dados laboratoriais.

Mais recentemente, Portinho *et al.*, (2021), realizaram uma pesquisa no reservatório de Ilha Solteira, para analisar a influência do uso e ocupação do solo da região e entender sua influência na qualidade da água dos empreendimentos aquícolas dentro do reservatório. Para os autores, compreender essa influência é importante para auxiliar na construção de políticas públicas e planos de manejo a serem aplicados no reservatório de Ilha Solteira. Esses planos devem incluir medidas mitigadoras para reduzir o impacto do aporte excessivo de nutrientes, advindos de fontes de poluição difusas, que comprometem a qualidade da água, em destaque especial para o uso e ocupação do solo predominantemente agrícola.

Complementarmente, recentes trabalhos desenvolvidos na área de monitoramento da qualidade da água e Internet das Coisas (IoT), destacam-se as pesquisas desenvolvidas por (HERNÁNDEZ-ALPIZAR; CARRASQUILLA-BATISTA; SANCHO-CHAVARRÍA, 2020; PANT *et al.*, 2020). No primeiro trabalho, de Hernández-Alpizar, Carrasquilla-Batista e Sancho-Chavarría (2020), eles desenvolveram um sistema eletrônico, integrado e autônomo, para monitorar remotamente o nitrato, por meio da espectroscopia UV e da Internet das Coisas para devidamente realizar a calibração e quantificação do nitrato como forma de otimizar a geração dos dados e a resolução espaço-temporal do monitoramento da qualidade da água. No segundo, Pant *et al.*, (2020), também desenvolveu um sistema de monitoramento da qualidade da água baseada na plataforma IoT, onde eles

elaboraram um esquema com diversos sensores de qualidade da água, entre eles, o de turbidez o de pH, o de Temperatura e o de Sólidos Dissolvidos Totais, conectados à uma interface Arduino e um modem GSM para transmitir remotamente os dados coletados, além de ser equipado com uma placa de energia solar para suprir a energias do sistema integrado com as sondas. Este sistema recebe como dados de entrada os advindos de sensores como o Landsat e o Thematic Mapper, além dos dados de sensores em campo, em lagos e reservatórios. Por fim, o modem GSM irá transmitir os dados para a nuvem por meio da plataforma IoT, possibilitando, assim, um monitoramento da qualidade da água em tempo real, podendo instalar sensores em diversas localidades sendo todos controlados por uma central única através da rede de tecnologia sem fio.

Mediante o exposto, este trabalho busca avaliar uma sonda que está na fase de prototipagem, que é capaz de quantificar a clorofila, além de outras variáveis como a turbidez, a CDOM, o OD e a temperatura presente nas amostras de água, contribuindo para ser um instrumento robusto, portátil, com mais economia e eficiência, e sem a necessidade de complexas análises laboratoriais (EMBRAPA, 2021). A diferença do método utilizado para a criação da sonda e sua relação direta com a possibilidade de uso em redes IoT e sensoriamento remoto de larga escala via espectroscopia de refletância, distinguem esta sonda de outras encontradas na literatura nacional e internacional.

3.5 Enquadramento dos Corpos D'água em Classes

A Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), publicada na Lei Federal nº 9.433/97 (BRASIL, 1997), goza de uma série de diretrizes, fundamentos, gerais, instrumentos e objetivos para implementar a gestão de recursos hídricos no Brasil. Conhecida por Lei das Águas, tem como objetivos assegurar à atual e às futuras gerações disponibilidade de água em quantidade e qualidade necessárias, promover a utilização racional e integrada dos recursos hídricos, a prevenção e defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais e o incentivo e promoção da captação, preservação e o aproveitamento das águas pluviais (MACHADO; KNAPIK; BITENCOURT, 2019). O enquadramento ganha relevância quando se busca estabelecer um sistema de vigilância sobre os níveis de qualidade da água de mananciais. Além de permitir a

ligação entre a gestão da qualidade e quantidade da água, o enquadramento impõe ou fortalece a relação entre a gestão de recursos hídricos e do meio ambiente (GUIMARÃES *et al.*, 2016).

A “Lei das Águas” pretende atingir a gestão dos recursos hídricos por meio de cinco instrumentos nela previstos: 1) Planos de Recursos Hídricos; 2) Enquadramento dos corpos d’água em classes, segundo usos preponderantes; 3) Outorga dos direitos de usos dos recursos hídricos; 4) Cobrança pelos usos dos recursos hídricos e; 5) Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos. Salienta-se que essa lei não obriga a aplicação de todos os instrumentos de gestão a todas as bacias hidrográficas e nem limita que só podem ser utilizados os instrumentos mencionados anteriormente. Ela permite adaptações na gestão de acordo com as particularidades de cada bacia hidrográfica (BRASIL, 1997)

Entre os instrumentos estabelecidos, encontra-se o enquadramento de corpos d’água em classes, segundo os usos preponderantes da água, que propõe indicar a meta de qualidade hídrica em função da classificação por tipo de uso, de acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 (BRASIL, 2005). Essa meta necessita ser de longo prazo, pois o instrumento também é de planejamento e abrange estudos de diagnóstico, prognóstico, proposta de enquadramento e programa de efetivação, segundo procedimentos gerais retratados na Resolução do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) nº 91 (BRASIL, 2008). Em concordância com o Art. 9º dessa lei, o enquadramento possui o objetivo de garantir às águas qualidade compatível com os seus usos mais exigentes a que forem destinadas e amortecer os custos de enfrentamento à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes.(BRASIL, 1997)

De acordo com o Programa Nacional de Avaliação da Qualidade das Águas (PNQA), o enquadramento de um rio, ou de qualquer outro corpo d’água, apresenta a necessidade de considerar três aspectos principais: o rio que temos, o que queremos e o que podemos ter (PNQA, 2023b).

O “rio que temos” retrata a condição atual do corpo hídrico, a qual condiciona seus usos. Diante disso podemos ter as seguintes situações: o rio ostenta boa condição de qualidade, tendo potencial de atender a todos os usos da água atuais ou previstos. Nesta circunstância, devem ser tomadas ações que evitem sua degradação, de modo seus usos múltiplos futuros; no segundo caso, o rio possui alguns parâmetros

de qualidade da água que impedem certos usos água, tornando-se necessário a realização de ações específicas de mitigação das fontes de poluição; em último caso, o rio apresenta elevados níveis de poluição para uma vasta gama de parâmetros, impossibilitando a maioria dos usos possíveis, principalmente os mais exigentes como a preservação da vida aquática. Nesta situação, são necessários maiores investimentos e prazos para sua despoluição (PNQA, 2023b).

O “rio que queremos” configura a vontade da sociedade, representada pelos usos que ela deseja para o corpo d’água, usualmente sem levar em consideração as limitações tecnológicas e financeiras. Isto é, o “rio que queremos”, representa uma visão de futuro para a bacia hidrográfica. Em rios com cargas baixas de poluição “o rio que temos” há a possibilidade de ser o “rio que queremos”. Nesta circunstância, o enquadramento atua como um instrumento de prevenção de futuras degradações da qualidade da água. Em rios com níveis intermediários de poluição, ações de controle das fontes deverão ser realizadas de modo a fazer com que o rio “que temos” resulte no “rio que queremos” (PNQA, 2023b).

Em rios com elevadas cargas de poluição, a sociedade pode almejar que o rio esteja limpo o suficiente para permitir a recreação e a pesca, apesar de hoje ele possuir um nível de poluição incompatível com estes usos. Todavia, mesmo se for utilizada a melhor tecnologia disponível por meio de elevados investimentos públicos, pode, ainda, não ser possível alcançar os objetivos desejados. Nestes casos os objetivos devem ser reavaliados com a finalidade de se adequar ao contexto real que o corpo hídrico se apresenta, isto é, o “rio que podemos ter”. Este caso representa uma visão mais realista, que abarca as limitações técnicas e econômicas existentes para tentar transformar o “rio que temos” no “rio que queremos”(PNQA, 2023b).

De acordo com a legislação, as águas doces superficiais são enquadradas em 5 classes consoante com a qualidade requerida para seus usos predominantes: I-classe especial, II – classe 1, III – classe 2, IV – classe 3 e V – classe 4 (BRASIL, 2005). Para as águas superficiais da classe especial, devem ser preservadas o equilíbrio natural das comunidades e ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral. Em contrapartida, para as demais classes, a Resolução estabelece limites máximos para os parâmetros físicos, químicos e biológicos dos cursos d’água e alguns usos permitidos de acordo com cada classe. Quanto maior o número da classe, menos restritivos são os parâmetros de qualidade.

A Classe Especial representa os usos mais exigentes, em outros termos, aqueles que demandam melhor qualidade da água, como a proteção e a preservação da vida aquática; por outro lado, a Classe 4, exprime os usos menos rigorosos, como a navegação e a harmonia paisagística (CONAMA, 2005), conforme a Figura 9, a seguir.

Figura 9 – Classes de enquadramento de água segundo as categorias de usos, em águas doces.

USOS DAS ÁGUAS DOCES		CLASSES DE ENQUADRAMENTO				
		ESPECIAL	1	2	3	4
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas		Classe mandatória em Unidades de Conservação de Proteção Integral				
Proteção das comunidades aquáticas			Classe mandatória em Terras Indígenas			
Recreação de contato primário						
Aquicultura						
Abastecimento para consumo humano		Após desinfecção	Após tratamento simplificado	Após tratamento convencional	Após tratamento convencional ou avançado	
Recreação de contato secundário						
Pesca						
Irrigação			Hortalças consumidas cruas e frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película	Hortalças, frutíferas, parques, jardins, campos de esporte e lazer,	Culturas arbóreas, cereíferas e forrageiras	
Dessedentação de animais						
Navegação						
Harmonia paisagística						

Observação: As águas de melhor qualidade podem ser aproveitadas em uso menos exigente, desde que este não prejudique a qualidade da água.

Fonte: (PNQA, 2023b)

Os fundamentos para estudos de enquadramento são estabelecidos em duas resoluções federais: a Resolução nº 357/2005 do CONAMA (BRASIL, 2005) e a Resolução nº 91/2008 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (BRASIL, 2008). A primeira indica as classes de qualidade dos rios em conformidade com seus usos preponderantes e estabelece os limites dos parâmetros físicos, químicos e biológicos. Enquanto a segunda estabelece os procedimentos gerais para o enquadramento de corpos de água superficiais e subterrâneos.

Ribeiro e Hora (2020) definem que o enquadramento dos corpos d'água é uma importante ferramenta desta política, por servir de guia para os demais instrumentos preconizados na Lei das Águas, e para os instrumentos de gestão ambiental,

proporcionando uma conexão vital entre o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos – SINGRH e o Sistema Nacional de Meio Ambiente – SISNAMA. Para os autores, esta ferramenta possui uma função essencial dentro das políticas de gestão dos recursos hídricos, por se tratar de um instrumento de planejamento que possui diversas interfaces com os demais aspectos da gestão de recursos hídricos e de meio ambiente.

É notável assimilar que os instrumentos da PNRH se relacionam mutuamente, visto que os planos de recursos hídricos e o enquadramento dos corpos d'água em classes são utilizados como orientação para a concessão de outorga e cobrança pelo uso da água. Enquanto que as informações armazenadas no Sistema de Informação sobre Recursos Hídricos são indispensáveis no processo de preparação dos planos de recursos hídricos e o enquadramento dos corpos d'água. Destarte, é essencial a definição de regras para o monitoramento quali-quantitativo da água e de procedimentos de outorga e fiscalização que permitam a regularização dos usos existentes e o fornecimento sustentável de água para as diferentes finalidades (ANA, 2011).

Segundo a Resolução nº91/2008, a proposta de enquadramento deverá ser desenvolvida em conformação com o Plano de Recursos Hídricos respectiva da bacia hidrográfica, preferencialmente durante a sua elaboração, tendo que abranger o seguinte: I - diagnóstico; II - prognóstico; III - propostas de metas relativas às alternativas de enquadramento; e IV - programa para efetivação.

São inúmeros os procedimentos por trás da elaboração do diagnóstico e prognóstico do enquadramento, tornando-se necessário assimilar a relação das variáveis vigentes dentro dessas etapas, como os parâmetros de qualidade, a vazão de referência, os meios de estimativa de cargas poluidoras, os modelos representativos dos processos de absorção de cargas e a construção dos cenários para os corpos hídricos (MACHADO; KNAPIK; BITENCOURT, 2019).

O diagnóstico da qualidade da água se configura como uma das etapas iniciais do enquadramento e auxilia na identificação dos pontos críticos de qualidade e, assim, enumerar conformidades e desconformidades com o enquadramento proposto. Frequentemente a malha de monitoramento qualitativo do órgão gestor é ineficiente, seja em termos de quantidade de estações, de parâmetros analisados e de periodicidade das coletas. Recomenda-se, também, utilizar dados secundários de

qualidade da água, em especial aqueles coletados pelas empresas de saneamento junto às suas captações e lançamentos, pelos laboratórios credenciados, como também pelas declarações anuais de uso exigidas nas outorgas de lançamento ou nos licenciamentos ambientais (MACHADO; KNAPIK; BITENCOURT, 2019)

A qualidade das águas pode ser analisada considerando diversos variáveis físicas, como a temperatura, a turbidez e os sólidos dissolvidos totais; variáveis químicas a exemplo do potencial hidrogeniônico (pH), do nitrogênio, do fósforo, do oxigênio dissolvido e da demanda bioquímica de oxigênio; além dos variáveis biológicas como clorofila-a e bactérias do grupo coliformes; variáveis orgânicas, por exemplo, a Matéria Orgânica Dissolvida (DOM), os pesticidas, os benzenos e inorgânicas, bem como, os metais e ligas metálicas (MACHADO; KNAPIK; BITENCOURT, 2019).

Do mesmo modo, quando se fala em modelagem de qualidade da água, duas questões voltam ao cenário laborioso da gestão de recursos hídricos posto em prática: um monitoramento representativo do rio em estudo, uma vez que dados de qualidade e quantidade são necessários para afinar os diversos tipos de modelo que são empregados na simulação da condição de escoamento ou decaimento de poluentes em um corpo aquático (MACHADO; KNAPIK; BITENCOURT, 2019); Para os mesmos, se faz necessário uma maior representatividade dos parâmetros de qualidade da água utilizados nos planos de monitoramento e nos modelos empregados para a simulação matemática em conformidade com a legislação brasileira no que concerne ao enquadramento de corpos d'água.

A elaboração da proposta de enquadramento é uma responsabilidade de natureza técnica, e por conseguinte, só permite ser realizada pelas agências de água, e na sua ausência, pelo órgão gestor de recursos hídricos estaduais ou federal segundo a dominialidade do corpo receptor, em articulação com o órgão responsável pela pauta do meio ambiente. Aconselha-se que essa proposta seja discutida e pactuada no Comitê de Bacia Hidrográfica, que, deverá submetê-la à aprovação do respectivo Conselho de Recursos Hídricos estaduais ou federal (ANA, 2013).

É de se ressaltar que o plano de bacias do PCJ inseriu como meta a alteração do enquadramento do rio Jundiáí, de classe 4 para classe 3, no trecho localizado desde entroncamento com o córrego Pinheirinho até sua foz no rio Tietê, devido à elevada pressão para se incrementar o abastecimento público da região (ITU, 2014).

Devido à crise hídrica de 2014, o consórcio de bacias do PCJ optou pela condução da proposta de reenquadramento de uma parcela do rio Jundiáí ao Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CRH), na extensão compreendida entre a foz do ribeirão São José e a foz do córrego Barnabé, de Classe 4 para Classe 3, a partir da solicitação da Prefeitura Municipal de Indaiatuba. A proposta foi aprovada pelos Comitês PCJ (Deliberação dos Comitês PCJ 206, de 08.08.2014) (COMITÊS PCJ, 2014), após estudos da qualidade da água do rio, com finalidade de incrementar o abastecimento público, elaborados pela CETESB e SAAE. Deste modo, o reenquadramento do rio Jundiáí proposto no plano de bacias foi efetivado, tornando o trecho definido como sendo de classe 3, de modo a permitir que outros municípios possam realizar a captação de água bruta do rio Jundiáí para fins de abastecimento humano e industrial.

Estudo desenvolvido por Ribeiro e Hora (2020) objetivou avaliar a impressão dos Comitês de Bacia Hidrográfica e dos órgãos gestores de recursos hídricos, dois integrantes relevantes do SINGRH, quanto a implementação deste instrumento da PNRH. Constatou-se que o enquadramento de corpos d'água é, entre os cinco instrumentos, o menos priorizado por Comitês de Bacia Hidrográfica e órgãos gestores de recursos hídricos, sendo, até então, pouco expressivo sua implementação em relação à malha hídrica que o país possui, devido à falta de recursos financeiros e humanos para a sua aplicação. Em suma, um conjunto de ações também deve ser efetuado que possibilite a criação de fundos e mecanismos de apoio técnico e financeiro às atividades dos Comitês, principalmente em bacias hidrográficas onde a sustentabilidade financeira através da cobrança pelo uso dos recursos hídricos não é possível, possibilitando com que o enquadramento se torne mais recorrente e que o monitoramento as qualidade da água desses corpos hídricos seja realidade nos corpos hídricos do país (RIBEIRO; HORA, 2020).

4 METODOLOGIA

A COVID-19 é uma doença infectocontagiosa causada pelo corona vírus da síndrome respiratória aguda grave 2 (SARs-CoV-2), que impactou sobremaneira o cenário mundial, agravando as taxas de morbidade e mortalidade (BRITO et al., 2020). A pandemia de Covid-19, que assolou o mundo a partir de 2020, teve, também, as suas implicações com relação a este trabalho, a começar pela questão de

inviabilidade de ir a campo para adquirir dados, e mesmo que se pudesse realizar coletas *in situ*, grande parte dos laboratórios também se encontravam fechados, ou todas as pesquisas estavam voltadas exclusivamente para prevenir a transmissão do SARs-CoV-2. Desse modo, o projeto seguiu todos os protocolos de higiene e de saúde impostos pela Organização Mundial da Saúde (OMS), desde a coleta das amostras até a análise laboratorial, priorizando a saúde e bem-estar dos técnicos, pesquisadores e parceiros envolvidos no projeto.

Com isso dito, para conseguir realizar os objetivos propostos, foi necessário ir aos laboratórios da Embrapa Meio Ambiente em Jaguariúna e a campo no Córrego Barnabé em Indaiatuba, no estado de São Paulo (SP), onde se encontrava a sonda MPMS validada na pesquisa. Reiterando que todas as medidas de distanciamento social e os novos protocolos de biossegurança foram respeitados durante a pesquisa, em especial, nas viagens, saídas de campo e no laboratório. Essa experiência de saída de campo se realizou graças ao apoio financeiro do programa de Mestrado em Rede Nacional em Gestão e Regulação dos Recursos Hídricos (ProfÁgua).

A pesquisa se estruturou conforme apresentado no fluxograma apresentado na Figura 10, que traz as principais etapas necessárias para atender aos objetivos do estudo. Na sequência, é apresentada uma descrição detalhada dos processos envolvidos em cada etapa (Figuras 11 e 12).

Figura 10 – Fluxograma Metodológico da Pesquisa.

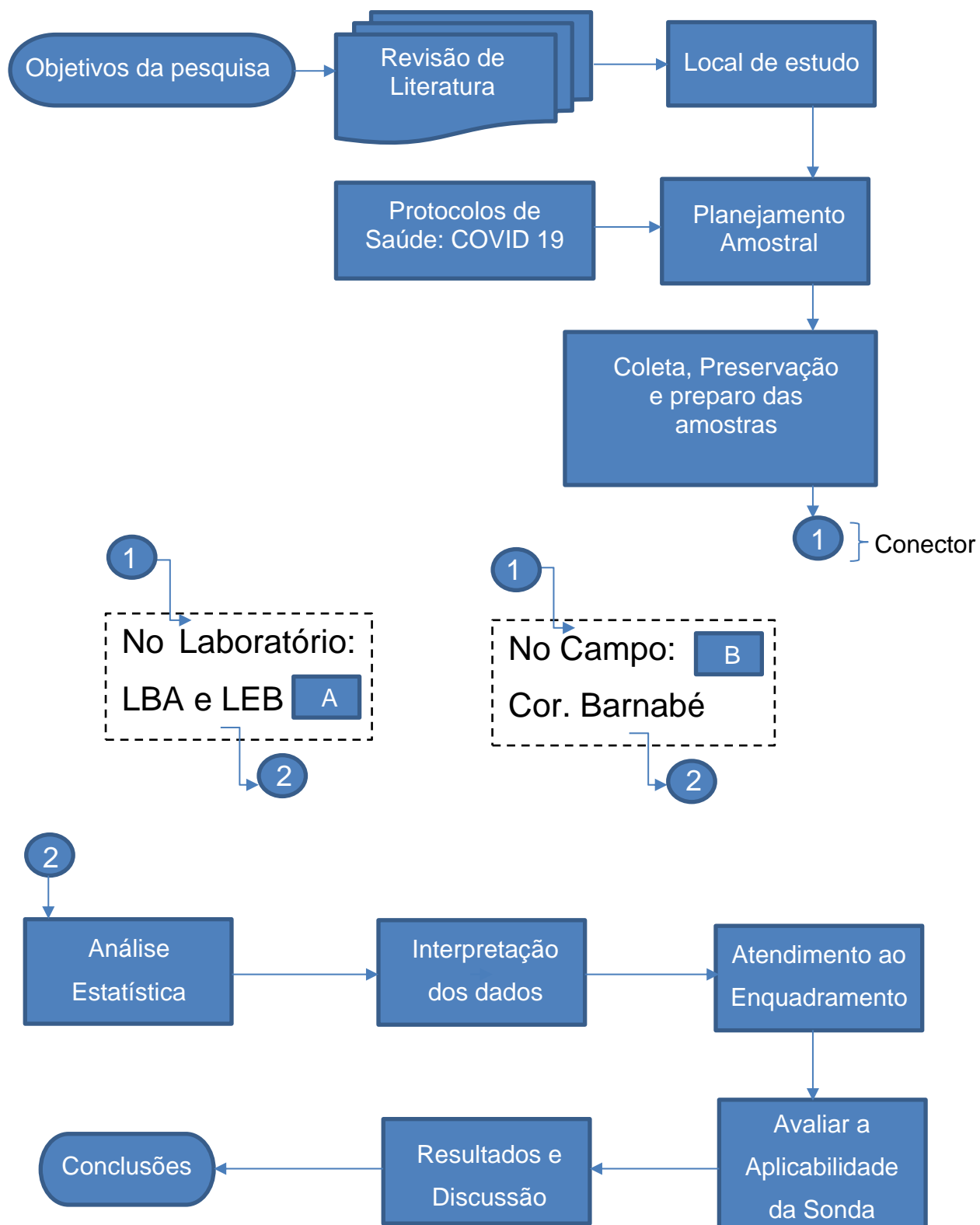


Figura 11 – Fluxograma Metodológico da Pesquisa, no ambiente de laboratório da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna/SP.

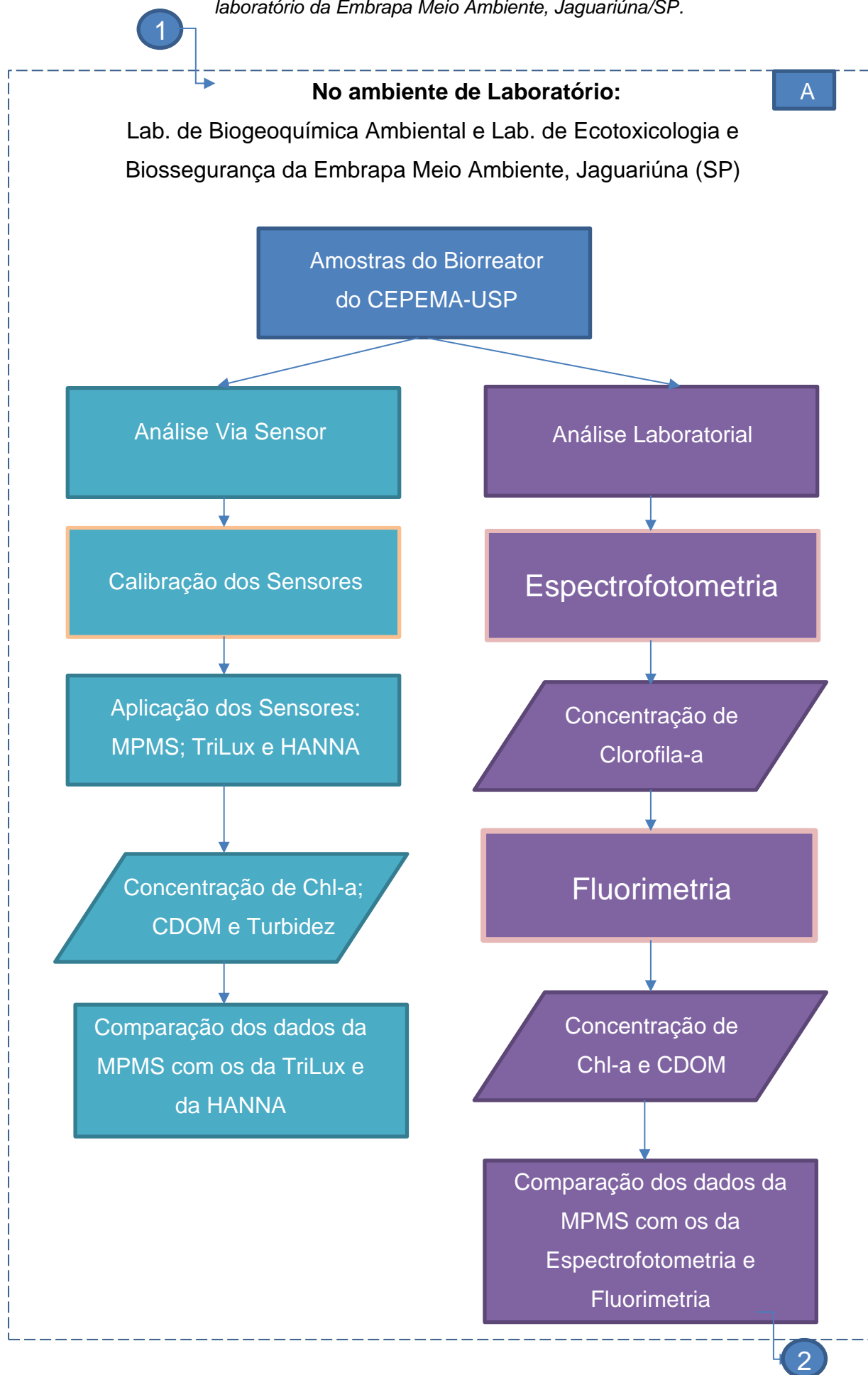
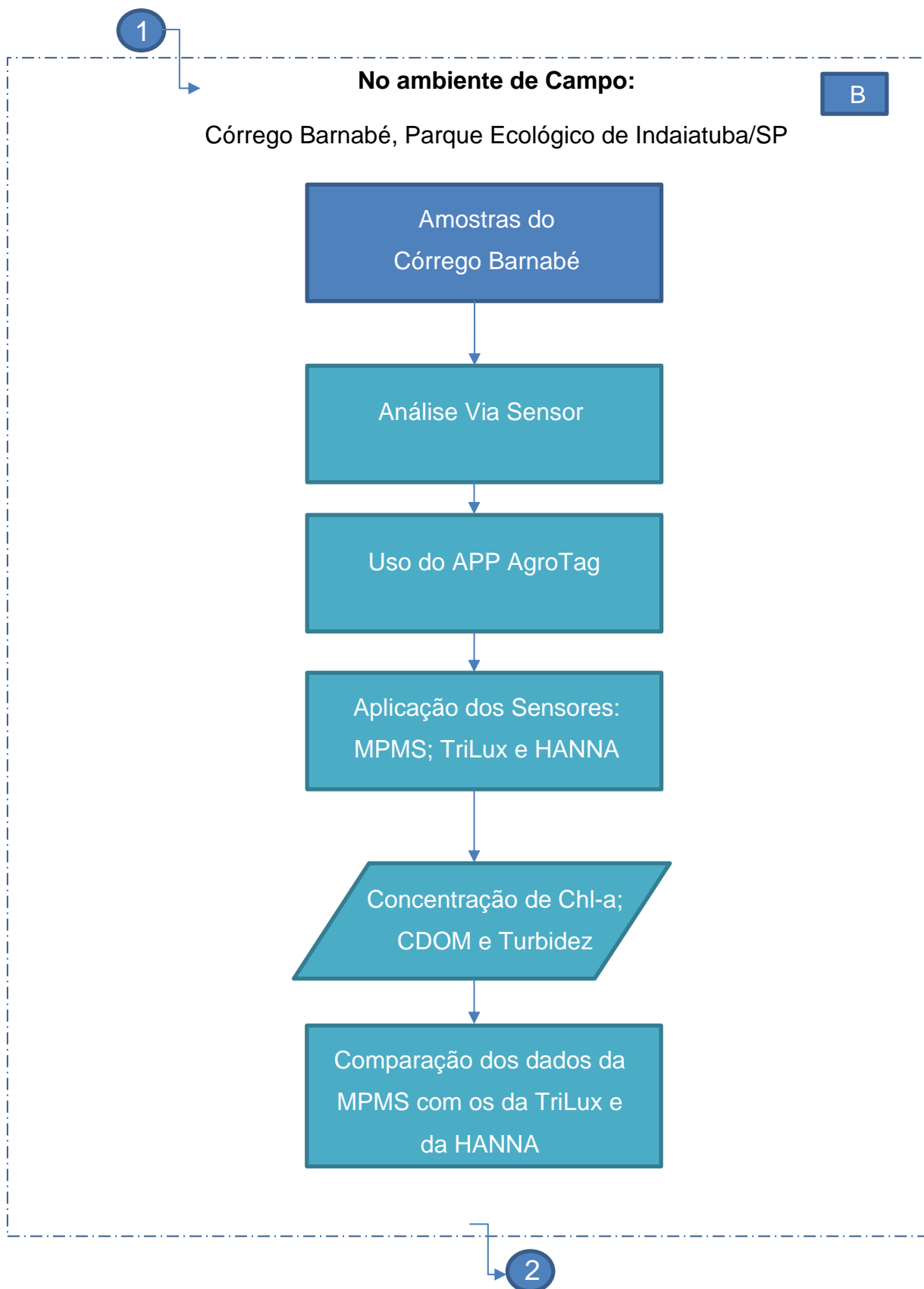


Figura 12 – Fluxograma Metodológico da Pesquisa, ambiente de campo: Córrego Barnabé, Parque Ecológico de Indaiatuba.



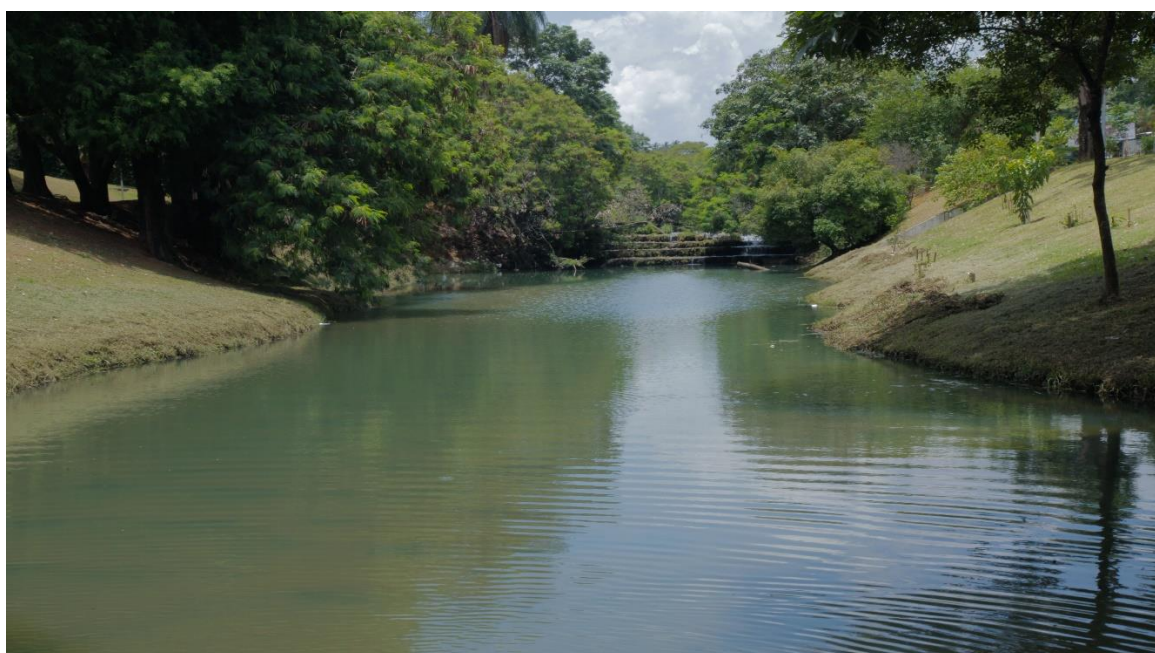
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2023).

4.1 Área de Estudo

O Córrego Barnabé, considerado um dos principais afluentes do Rio Jundiáí, percorre 11 km de extensão no centro urbano do município de Indaiatuba/SP, cuja população estimada para o ano de 2021 era de 260 mil habitantes⁴, além de ser uma municipalidade que possui um parque industrial expressivo e robusto. Embora o Córrego Barnabé esteja situado em uma área de fonte de poluição urbano-industrial, é importante valorizar as suas águas, como um patrimônio natural de suma importância para a população local, pois, de acordo com historiadores, foi junto à sua foz, quando o Córrego Barnabé desagua no Rio Jundiáí, no Bairro Caldeira, que Indaiatuba surgiu em meados do século XVIII (LARANJEIRAS; FERRÃO, 2019a).

A microbacia do Córrego Barnabé assume uma paisagem particular e estratégica para o município, tanto do ponto de vista do abastecimento urbano, quanto das suas interações com os demais elementos físicos, socioculturais e afetivos do lugar (Figura 13). O córrego que nasce no bairro Mato Dentro e Lagoa Preta, percorre toda sua extensão até sua foz no Rio Jundiáí, na cidade de Salto/SP, também é um manancial de água bruta, que auxilia no abastecimento da zona sul da cidade, fornecendo água para 60 mil pessoas, em especial para o bairro Jardim Morada do Sol, um dos bairros mais populosos do município de Indaiatuba.

Figura 13 - Córrego Barnabé, Parque Ecológico de Indaiatuba/SP.



Fonte: Aatoria Própria (2022).

⁴ Fonte: (IBGE, 2023).

O Rio Jundiaí e seus afluentes passaram por um longo processo de despoluição ao longo dos últimos trinta anos, não só para uso do recurso para o consumo humano, como também para o lazer e a recreação, aproximando a sociedade dos corpos d'água. Além disso, as margens do Barnabé foram transformadas em grandes extensões de espaços públicos criados para a população (LARANJEIRAS; FERRÃO, 2019a; SAAE, 2023).

O Córrego serviu como diretriz para o projeto e implantação do Parque Ecológico de Indaiatuba, de grande importância para a expansão urbana. O Parque Ecológico, projeto do arquiteto e urbanista Ruy Ohtake⁵, foi inaugurado em 1992 e hoje corta a cidade em 80% da sua totalidade. São 15 quilômetros de pistas de caminhadas, *cooper* e ciclovias. Possuindo ao longo de sua extensão, bosques, lagos, jardins, áreas de recreação, campos de futebol, vôlei, uma pista de bicicross oficial, uma pista de skate profissional, uma raia de remo olímpico, equipamentos de ginástica, uma praça de eventos e um teatro multidisciplinar. O parque tem sido um dos principais focos de investimento da prefeitura no que diz respeito a espaços livres, uma vez que busca fortalecer o seu caráter trazendo como benefícios para a população municipal não apenas o seu usufruto, mas também o fortalecimento da cidade como um roteiro turístico (BROGLIO; SILVA, 2013; INDAIATUBA, 2023b).

O Município se destaca pela sua forte vocação agrícola, industrial, comercial e de produção cultural, favorecendo o crescimento da riqueza e da qualidade de vida. Além disso, o território se configura como um importante lugar de dinamismo, de interação entre paisagem e sociedade, formando uma correlação entre o espaço urbano e rural, incluindo os recursos hídricos, principalmente o Córrego Barnabé, que ao longo de seu curso, é utilizado pela população como área de lazer e entretenimento. O rio faz parte do acervo patrimonial do Município, em conjunto com o Museu da Água, muito frequentado por escolas de ensino básico para aulas de educação ambiental (LARANJEIRAS; FERRÃO, 2019b).

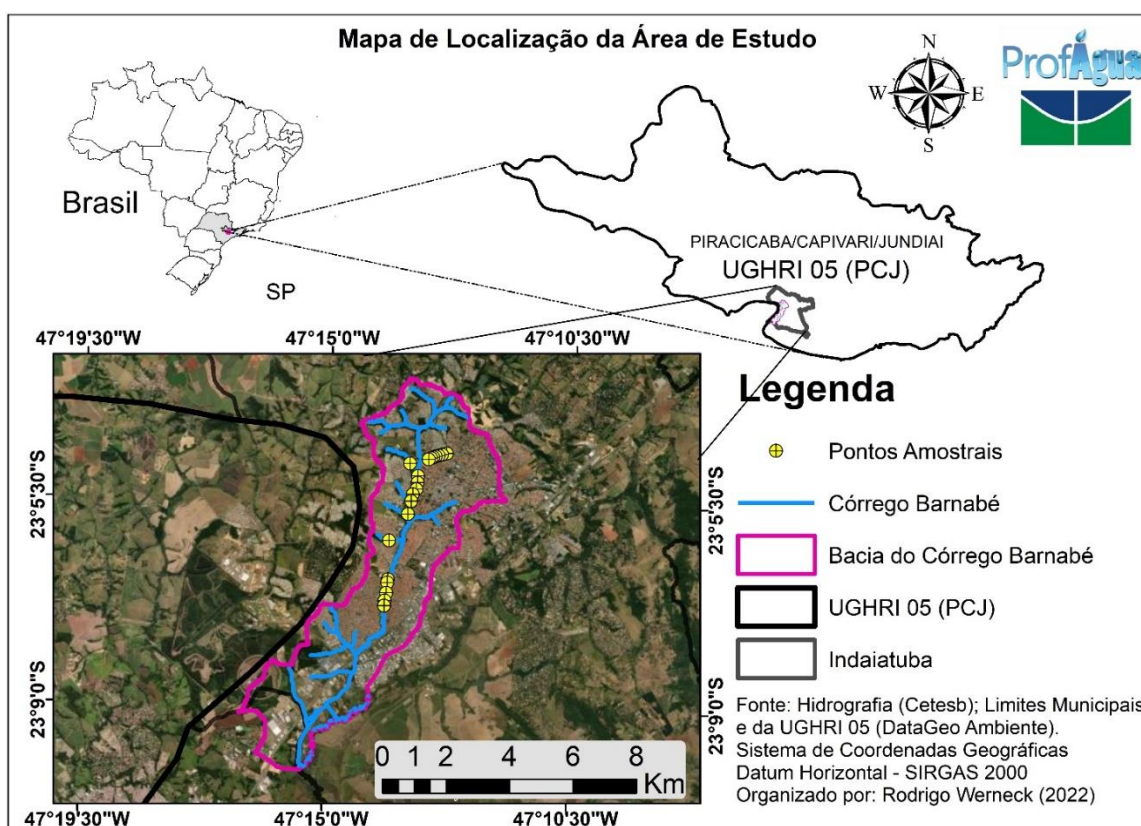
A área de estudo escolhida, para realizar a coleta de amostras que serviram de base para a validação da sonda MPMS em análise neste estudo, levou em consideração todo o aspecto sociocultural e ambiental citado anteriormente. A Microbacia Hidrográfica do Córrego Barnabé (MHCB), é uma área de contribuição

⁵ Fonte: (INDAIATUBA, 2023b).

pertencente à zona hidrográfica 37 da sub-bacia do Rio Jundiáí⁶, que por sua vez está inserido na Unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí (UGRHI 5). Mais especificamente, o corpo hídrico do estudo de caso é o Córrego Barnabé, que tem seu curso como eixo do parque ecológico. Embora seja considerado o cartão postal da cidade, trata-se de um manancial, que por cortar perímetro urbano, possui um elevado potencial de contaminação, provocada pelo aporte de cargas difusas e pontuais que ocorrem durante seu trajeto (COMITÊ DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO PCJ, 2020; LARANJEIRAS; FERRÃO, 2019a; SAAE, 2023).

Os pontos de amostragem foram escolhidos de modo a garantir uma maior variabilidade espacial das águas do Córrego Barnabé, que apresenta variações quanto às concentrações dos seus constituintes nos diferentes pontos de sua seção longitudinal. Foram selecionados vinte pontos amostrais que mais representam essa variabilidade de classes de trofia, incluindo, entre eles, pontos oligotróficos, mesotróficos e eutróficos. A Figura 14 apresenta a localização da área de estudo.

Figura 14 - Mapa de Localização da Área de Estudo na Bacia Hidrográfica do Córrego Barnabé.



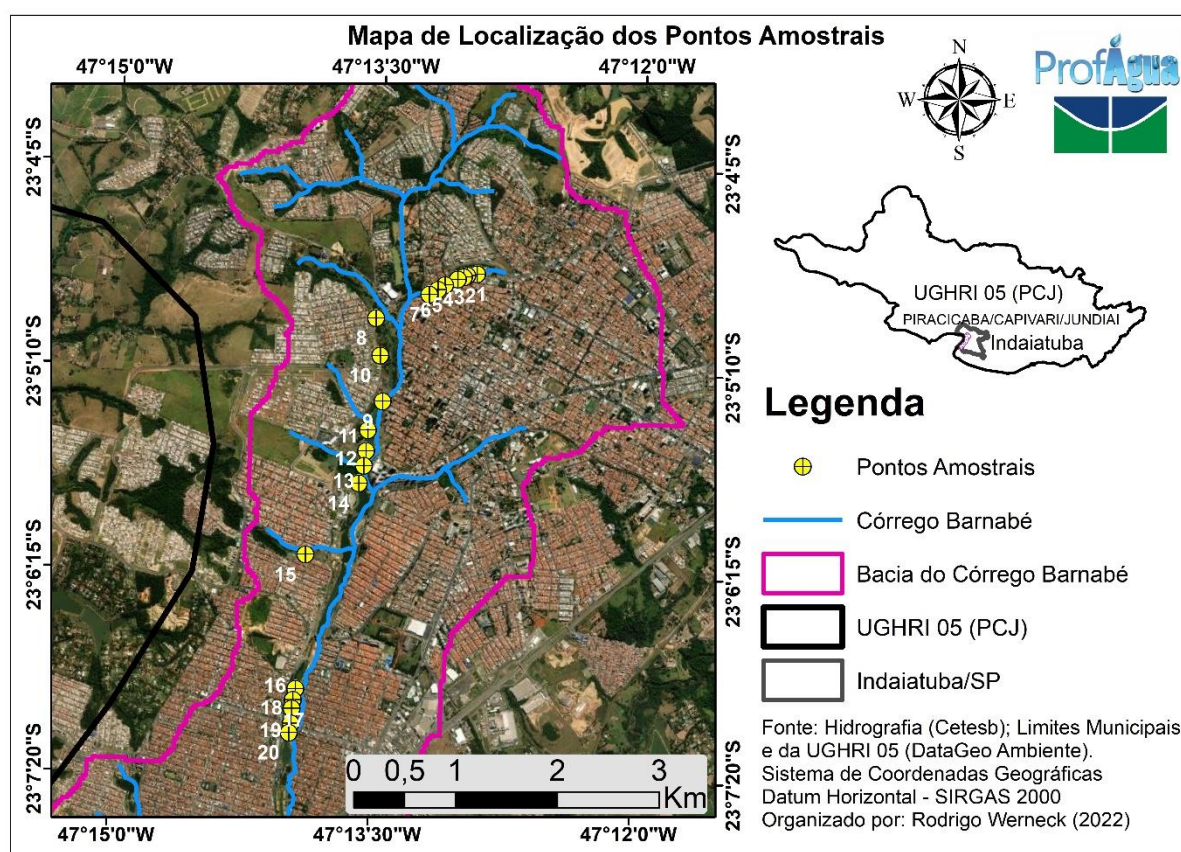
Fonte: Organizado pelo Autor (2022).

⁶ Fonte: (COMITÊ DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO PCJ, 2020)

Na microbacia do Córrego Barnabé, o clima predominante, segundo a classificação climática de Köppen, é do tipo subtropical sem estação seca (mês mais seco com precipitação > 40 mm) e com verão quente (temperatura média do verão ≥ 22 °C), média de temperatura entre 20,1 – 21,0 °C e de pluviosidade anual entre 1.201 mm – 1.300 mm (COMITÊ DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO PCJ, 2020).

A visita à campo ocorreu no dia 16 de dezembro de 2022, período de verão quente e chuvoso na região, favorecendo a formação de zonas de eutrofização, no decorrer do córrego Barnabé. As coletas de água se deram entre as 12h30 e 15h30, durante um dia de tempo aberto, poucas nuvens e sol intenso, em 20 pontos amostrais distribuídos ao longo de um trecho de cerca de 7 km do córrego. A localização exata de cada ponto amostral foi obtida com o auxílio do App AgroTag, que possibilitou a criação do mapa de localização dos 20 pontos amostrais, de acordo com a Figura 15, a seguir.

Figura 15 – Mapa de Localização dos Pontos Amostrais da Pesquisa.



Fonte: Autoria Própria (2022).

Ademais da coleta e análise de água em campo, o projeto contou com a contribuição do Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA-

USP⁷), localizado na cidade de Cubatão/SP, que nos forneceu uma amostra de 1000 mL de Clorofila-a altamente concentrada, cultivada em biorreator no Centro de Pesquisa, que nos permitiu que fossem aferidos o parâmetro Clorofila-a. As análises dessa amostra de água ocorreram na unidade da Embrapa Meio Ambiente (SP) (Figura 16), mais especificamente, nos Laboratórios de Biogeoquímica Ambiental (LBA) e no de Ecotoxicologia e Biossegurança (LEB), localizado no município de Jaguariúna/SP, que se encontra aproximadamente a 186 km do CEPEMA, local onde foram produzidas as amostras de água, aferidas no ambiente laboratorial dessa pesquisa. A Embrapa está localizada na Sub-Bacia do Rio Atibaia, inserida no consórcio intermunicipal dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí, com as respectivas coordenadas geográficas: (22°43'58,1"S; 47°01'06,4"W).

Figura 16 - Sede da Embrapa Meio Ambiente em Jaguariúna, São Paulo.



Fonte: EMBRAPA (2020).

Segundo o Portal da Embrapa Meio Ambiente, o LBA realiza análises químicas e ensaios de diferentes matrizes, entre elas água, solo, gases, vegetais e resíduos orgânicos, especialmente ligados ao ciclo de nitrogênio e carbono, além de cátions e ânions em água. Como principais recursos, possui cromatógrafos gasosos,

⁷ Fonte: (USP, 2023)

cromatógrafo iônico, analisador em fluxo, analisador elementar de Carbono e Nitrogênio e Carbono Orgânico Total (TOC).

O LEB realiza ensaios ecotoxicológicos com organismos aquáticos e terrestres para avaliar a toxicidade de substâncias químicas, produtos biológicos, nanopartículas e amostras ambientais em organismos não-alvo, visando a análise de risco ambiental de compostos e produtos. Atua também em análises enzimáticas, eficiência de remoção de agentes tóxicos por diversos processos e desenvolvimento de novos métodos de avaliação ecotoxicológica. Como principais recursos instrumentais pode-se citar o *Danio Vision Observation Chamber*, espectrofotômetro com leitora de microplacas, espectrofotômetro com UV-visível, espectrofotômetro de fluorescência com leitora de microplaca e estereomicroscópio com câmera.

De acordo com as informações contidas no sítio eletrônico, os laboratórios são equipados com o que há de mais moderno no que tange a equipamentos, sem contar com um sistema seguro para manuseio de equipamentos, para armazenamento de amostras coletadas em campo e produtos químicos em geral. Desse modo, as amostras foram recebidas, armazenadas e preparadas no LBA e foram em seguida levadas para o LEB para serem aferidas as leituras espectrofotométricas e fluorimétrica.

4.2 Planejamento Amostral

A caracterização de um ambiente aquático é uma atribuição complexa e envolve um vasto número de variáveis, o que implica na responsabilidade de se elaborar um programa de amostragem com extensão e recursos bem dimensionados e uma relação custo-benefício adequada. Formular um plano de amostragem é somente uma das etapas primordiais para caracterizar o meio a ser estudado, contudo, as etapas subsequentes do planejamento, a exemplo dos ensaios laboratoriais, da interpretação dos dados, da elaboração dos resultados e da tomada de decisões, todos dependem de um planejamento amostral conciso e coerente, segundo o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos (BRANDÃO *et al.*, 2011). Além disso, os responsáveis pela programação e os técnicos envolvidos na execução dos trabalhos de coleta, necessitam estar familiarizados com os objetivos, metodologias e limitações do plano de amostragem. A definição do programa de coleta de amostras requer a

consideração de usos predominantes, a natureza da amostra, a área de influência e características da área de estudo, uma vez que a definição da metodologia de coleta, a preservação das amostras e os métodos analíticos dependem desses fatores (BRANDÃO *et al.*, 2011).

Em relação ao local de estudo definido para se realizar a pesquisa, o Córrego Barnabé, eixo principal do parque ecológico municipal de Indaiatuba/SP, possui como uso predominante do corpo d'água o abastecimento humano, além do uso industrial e doméstico, irrigação, recreação e lazer. Já em relação à natureza da amostra, as águas do córrego, são classificadas como bruta, superficial e doce. As variáveis de qualidade da água escolhidas para a caracterização da área de estudo foram Chl-a, CDOM e Turbidez, devido à relação direta destes com a presença de locais eutrofizados no manancial, além de serem variáveis que possuem boas referências para comparações, alta confiabilidade e abrangência, com interessante custo-benefício para sua obtenção, apesar de suas limitações analíticas. O único parâmetro que possui mais dificuldade para ser comparado com os métodos analíticos laboratoriais e com as sondas comerciais de referência no mercado é o CDOM, que não apresenta uma metodologia padronizada na literatura recomendada, tampouco tínhamos à disposição uma sonda/sensor referência no mercado que pudesse aferir sua concentração e servir de padrão para nossas comparações.

O objetivo da pesquisa foi avaliar a sonda MPMS e comparar os resultados com os adquiridos por duas vias distintas: por meio de métodos analíticos laboratoriais, e também por meio de dados obtidos por sondas de referência no mercado, no laboratório e também durante a saída de campo. Diante disso, visou a obtenção de uma caracterização pontual de 20 pontos de uma seção longitudinal do córrego Barnabé, com a utilização do APP AGROTAG⁸ que possibilitou o armazenamento das coordenadas geográficas de cada ponto, em tempo real da coleta de água, juntamente com o tipo de amostra coletada, horário exato da coleta e uma foto do local de captação.

4.2.1 Análise via Sensor

Essa vertente de análise foi aplicada em dois ambientes distintos, no de laboratório e no de campo, com águas provenientes de diferentes fontes,

⁸ Fonte: (EMBRAPA, 2023)

possibilitando com que a sonda MPMS, em validação, fosse colocado à prova nas duas esferas que o equipamento se propõe a funcionar.

No laboratório, as análises via sensor possibilitaram a calibração da sonda MPMS, por intermédio dos dados de Clorofila-a e de Turbidez, proveniente das medições realizadas pela sonda da TriLux e pelo Turbidímetro da HANNA, após uma sequência de diluições, fornecendo os pontos de Calibração da Curva. Após a calibração, procedeu-se para a leitura dos valores, das variáveis Chl-a, CDOM e Turbidez, que seriam posteriormente analisados via métodos analíticos laboratoriais, servindo de comparação os dados obtidos pela sonda MPMS.

Em relação à análise via sensor sendo executada em ambiente de campo, os pontos amostrais foram cuidadosamente escolhidos para que representassem uma maior variabilidade espacial possível de características de água dentro do mesmo corpo hídrico. Desse modo, em cada um dos vinte pontos amostrais foi feito uma homogeneização do frasco de vidro com a água do corpo hídrico, para em sequência serem coletadas amostras de 300 ml em cada frasco, em cada ponto amostral, para analisar as concentrações das respectivas variáveis estudadas. Pelo fato de todas as variáveis analisadas terem relação com elementos opticamente ativos, as amostras, após serem coletadas por baldes, e transferidas para a frascaria, as mesmas foram, necessariamente, acondicionadas ao abrigo do sol, minimizando a interferência da luz direta, que pode provocar a degradação das amostras.

Por se tratarem de leituras ópticas, feitas por sensores eletrônicos, e pela facilidade de realizar repetições de leituras, em um curto espaço de tempo, além de facilitar a representação do local amostrado de forma mais homogênea, as leituras comparativas de Chl-a, CDOM e Turbidez, foram realizadas com cinco réplicas (quintuplicatas) nos três sensores utilizados *in situ*. Como o intuito das análises em campo foram comparar a sonda MPMS com as sondas da TriLux e da HANNA, referências no mercado, e não para avaliar a qualidade da água do córrego, realizou-se coletas pontuais em cada um dos 20 pontos, em uma única data.

O tamanho da amostra foi determinado com base em cálculos estatísticos, presumindo-se uma distribuição normal da variável de qualidade, por meio de amostras aleatórias e independentes. Com essas condições, é possível aplicar a seguinte fórmula (Equação 1) (BRANDÃO *et al.*, 2011):

Equação 1 - Número de Amostras a Serem Coletadas.

$$n = \left(\frac{ts}{I} \right)^2 \quad (1)$$

Em que:

n = número de amostras a serem coletadas;

t = fator da distribuição *t* de *Student* para $(n - 1)$ graus de liberdade e determinado limite de confiança, geralmente entre 90 e 99%. Para a primeira estimativa, usar o valor de t para $n = \infty$ (tendendo ao infinito);

s = estimativa do desvio padrão da característica medida;

I = incerteza desejada;

α = nível de significância

No caso deste projeto, para se estimar a concentração instantânea de um ponto no corpo receptor, com uma incerteza desejada de $5,0 \mu\text{g.l}^{-1}$, com 95% de confiança, supondo um desvio padrão $s = 10 \mu\text{g.l}^{-1}$, valor conhecido por meio de estudos preliminares (HINNAH, 2020). Para a primeira estimativa, tem-se:

$$n = \infty$$

$$\alpha = \frac{1,00 - 0,95}{2} = 0,025$$

Da tabela de distribuição *t* de *Student* temos:

$$t = 1,960$$

$$\text{Portanto: } n = \left(\frac{1,960 \times 10}{5,0} \right)^2 = 15,4 \text{ ou } n = 16 \text{ amostras}$$

Recalculando para $(n - 1)$ graus de liberdade; $(n - 1) = 15$.

Para 12 graus de liberdade e $p = 5\%$, verifica-se na tabela de distribuição *t* de *student*, e obtém-se o valor para a variável $t = 2,131$.

Finalmente:

$$n = \left(\frac{2,131 \times 10}{5,0} \right)^2 = 18,2 \text{ ou } n = 19 \text{ amostras.}$$

Para garantir uma maior confiabilidade estatística e para realizar uma divisão mais equitativa de pontos, o número de amostras foi arredondado para cima, sendo ao todo, 20 amostras divididos em 3 trechos do rio, um à montante, um no plano médio e outro à jusante, incluindo duas lagoas, próximas ao córrego, porém, sem comunicação fluvial superficial entre os corpos d'água, com uma análise em réplicas (quintuplicatas) para garantir maior representatividade das amostras do Córrego Barnabé.

O planejamento amostral adequado envolve a obtenção de informações preliminares sobre as áreas de influência do corpo hídrico a ser amostrado, como o levantamento de estudos já realizados no local; identificar as principais atividades poluidoras na bacia, a fim de estabelecer os locais exatos de amostragem; elaboração de um croqui de acesso aos possíveis pontos de coleta; visita à área de estudo para georreferenciamento dos locais de coleta por meio de GPS no APP AGROTAG AQUA; verificação das vias de acesso, do tempo necessário para a realização dos trabalhos, disponibilidade de material para realizar as coletas de amostras e avaliando possíveis limitações ou interferências (BRANDÃO *et al.*, 2011).

Neste contexto, a microbacia do Córrego Barnabé está inserida na zona urbana da cidade de Indaiatuba, sendo seus principais usos o abastecimento urbano, a irrigação e os usos industriais e comerciais. Estes usos, além de contribuírem com uma elevada demanda hídrica, são consideradas as principais atividades poluidoras na bacia, que podem eventualmente influenciar na qualidade de suas águas (COMITÊ DAS BACIAS DO PCJ, 2019). Em vista disso, foram selecionados locais adequados às necessidades do programa amostral e dos objetivos da pesquisa, de acordo com a literatura (BRANDÃO *et al.*, 2011). Para os autores, por via de regra, não se deve extrair amostra próximas às margens de riachos, canais e no ponto de lançamento de efluentes, a menos se essas regiões forem de interesse específico, uma vez que a qualidade da água, em tais pontos, não é representativa de todo o sistema hídrico.

No tocante ao apoio operacional disponível para realizar a pesquisa, foi necessário um veículo para que os técnicos pudessem ir a campo, até os 20 locais de coleta; equipamentos adequados para coletar amostras superficiais do córrego, como uma calça jardineira com galocha acoplada, cordas, baldes coletores, garrafa de Van Dorn, equipamento de primeiros socorros e os kits da sonda MPMS (Clorofila-a, CDOM e Turbidez), a ser avaliada nesta pesquisa e o kit das sondas referências no

mercado, da fabricante Trilux (Clorofila-a) e o fluorímetro da fabricante HANNA (turbidez); frascaria e recipientes para acondicionar as amostras até o laboratório ou ponto de apoio para análises em campo, sempre em quantidades suficientes e qualidade adequada.

4.2.2 Análise Laboratorial

O planejamento amostral para esta vertente de análise se deu de forma simplificada, já que as amostras de água foram cedidas pelo CEPEMA-USP, e não foi preciso ir a campo para coletar essas amostras específicas, pois foram entregues por um responsável técnico do centro de pesquisa, que as trouxe em recipiente adequado e conservadas com gelo mineral para manter a refrigeração da amostra.

Na sequência, foi levado em consideração a capacidade analítica dos laboratórios quanto à quantidade de amostras que podem ser aferidos e os tipos de parâmetros físico-químicos e biológicos a serem investigados, os limites de detecção de cada método analítico de ensaio utilizado, disponibilidade de padrões de referência e cronograma de atendimento (BRANDÃO *et al.*, 2011).

A preparação das amostras, as diluições seriadas, a calibração dos sensores, a filtração, a extração de pigmentos, a adição de reagentes, a centrifugação das amostras, incluindo todas as etapas preparatórias, inclusive de lavagem e esterilização das frascarias foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (LBA) e todas as leituras via espectrofotometria e fluorimetria foram realizadas no Laboratório de Ecotoxicologia e Biossegurança (LEB), ambas da Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna/SP, que deu total suporte e apoio para a realização dos procedimentos analíticos laboratoriais, disponibilizando o fluorímetro e o espectrofotômetro, frascarias, incluindo a disponibilização de pesquisadoras, técnicas e analistas, além de um período na agenda do laboratório somente para atender à pesquisa em questão.

Na análise laboratorial, somente o parâmetro de Clorofila-a foi analisado via espectrofotometria e fluorimetria, enquanto que a Matéria Orgânica Dissolvida Colorida (CDOM) somente foi analisada via fluorimetria. Por se tratar de um parâmetro bastante sensível a sofrer degradação de suas propriedades, todo o procedimento analítico priorizou a metodologia aplicada à análise da Clorofila-a. De modo que as variáveis CDOM e Turbidez também se basearam nas análises das amostras

provenientes da mesma fonte e que passaram pelos mesmos procedimentos analíticos laboratoriais.

Para a Chl-a, parâmetro mais restritivo entre os 3 em questão, as amostras devem possuir um tamanho mínimo de 500 mL, podendo a água ser captada e acondicionada em recipientes de plástico ou de vidro. Em relação à preservação das amostras, existem duas opções, uma com as amostras intactas, sem filtração, alocadas em ambiente escuro, com temperatura $\leq 6^{\circ}\text{C}$, possuindo o período máximo de conservação de 24 – 48 h. Enquanto que as amostras filtradas e alocadas em ambiente escuro, a $- 20^{\circ}\text{C}$, possuem o período máximo de acondicionamento de 28 dias, conceitos importantes para se considerar nesta etapa (APHA; AWWA; WEF, 2017).

Por fim, os recursos financeiros e humanos são capitais primordiais para realizar os trabalhos de campo, as tarefas analíticas laboratoriais e as de interpretação dos dados e elaboração dos resultados. A respeito deste aspecto, coube um planejamento criterioso das variáveis a serem avaliadas (Chl-a, CDOM e Turbidez), do número de amostras que foram coletadas e a frequência de coleta, adequando-os aos recursos disponíveis, garantindo uma relação custo-benefício vantajosa para o projeto.

Levando em consideração que este projeto se deu durante a pandemia da COVID-19, o planejamento amostral, saída de campo e análise laboratorial planou os passos tendo em vista os protocolos de saúde e de distanciamento social impostos pela OMS, para garantir a segurança e proteção dos técnicos e auxiliares envolvidos na pesquisa.

4.3 Protocolos de Saúde e de Distanciamento Social

O contexto da pandemia exigiu, e continua exigindo, medidas de distanciamento social e fez com que várias atividades presenciais fossem interrompidas em laboratórios de centros de pesquisas e de universidades de todo o mundo. Contudo, para que este projeto pudesse dar prosseguimento à metodologia para atingir os objetivos desejados, foi necessário realizar uma viagem aérea de Brasília (BSB) para Campinas (VCP), seguida de uma viagem terrestre para Jaguariúna para realizar as análises laboratoriais no LBA e LEB, na Embrapa Meio

Ambiente e outra viagem terrestre para realizar a saída de campo, para o Córrego Barnabé em Indaiatuba, estado de São Paulo. Em relação a isso, para a correta fruição do projeto proposto, foram levadas à risca as questões de segurança, limpeza e higiene, para cumprir rigorosamente medidas básicas de proteção contra a COVID-19, respeitando os recentes protocolos de saúde pública para a prevenção da doença. Segundo informações do Ministério da Saúde (BRASIL, 2021), as recomendações foram:

- Lave com frequência as mãos até a altura dos punhos, com água e sabão, ou então higienize com álcool em gel 70%. Essa frequência deve ser ampliada quando estiver em algum ambiente público (ambientes de trabalho, prédios e instalações comerciais, etc), quando utilizar estrutura de transporte público ou tocar superfícies e objetos de uso compartilhado.
- Ao tossir ou espirrar, cubra nariz e boca com lenço ou com a parte interna do cotovelo.
Não tocar olhos, nariz, boca ou a máscara de proteção com as mãos não higienizadas.
Se tocar olhos, nariz, boca ou a máscara, higienize sempre as mãos como já indicado.
- Mantenha distância mínima de 2 (dois) metros entre pessoas em lugares públicos e de convívio social. Evite abraços, beijos e apertos de mãos. Adote um comportamento amigável sem contato físico, mas sempre com um sorriso no rosto, por debaixo da máscara.
- Higienize com frequência o celular, materiais de laboratório, equipamentos de coleta e acondicionamento das amostras e outros objetos que são utilizados com frequência.
- Não compartilhe objetos de uso pessoal como talheres, toalhas, pratos e copos.
- Mantenha os ambientes limpos e bem ventilados.
- Se estiver doente, evite contato próximo com outras pessoas, principalmente idosos e doentes crônicos, busque orientação pelos canais on-line disponibilizados pelo Sistema Único de Saúde (SUS) ou atendimento nos serviços de saúde e siga as recomendações do profissional de saúde.
- Durma bem e tenha uma alimentação saudável.
- Recomenda-se a utilização de máscaras em todos os ambientes. As máscaras de tecido (caseiras/artesanais), não são Equipamentos de Proteção Individual (EPI), mas podem funcionar como uma barreira física, em especial contra a saída de gotículas potencialmente contaminadas.

4.4 Coleta, Preservação e Preparo Amostras de Água

O Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA⁹) que é parte da Universidade de São Paulo (USP), localizado em Cubatão/SP cedeu a esta

⁹ Fonte: (USP, 2023)

pesquisa uma amostra de Clorofila-a, cultivada em biorreator, para possibilitar avaliar a eficiência da sonda MPMS para tal parâmetro em ambiente laboratorial.

As amostras ao chegarem no laboratório, podem seguir dois caminhos, caso a concentração de Chl-a esteja baixa, prossegue-se com a leitura da concentração por meio das sondas. Caso contrário, se a concentração de Clorofila-a estiver muito elevada, procede-se com a realização de diluições seriadas de 1:1000 e, posteriormente, a criação da curva de calibração. A coleta, preservação e preparo das amostras seguiram os procedimentos descritos em APHA, AWWA e WEF (2017) e Brandão *et al.*, (2011). Destas amostras foi possível comparar a sonda MPMS com os equipamentos analíticos laboratoriais.

Na etapa de campo, foi realizada a coleta de amostras de água em 20 pontos amostrais distribuídos ao longo do eixo longitudinal do Córrego Barnabé. Estas amostras foram coletadas, armazenadas e analisadas *in situ* por meio dos sensores MPMS, TriLux e HANNA, para as variáveis Clorofila-a, CDOM e Turbidez, seguindo os procedimentos de (APHA; AWWA; WEF, 2017 e BRANDÃO *et al.*, 2011). Deste modo, os resultados obtidos, para as concentrações das três variáveis, por meio das análises laboratoriais e de campo, serviram de comparação com os resultados obtidos pelo sensor em análise neste estudo. As coletas, por meio dos dois métodos, via sensor e laboratorial, propiciaram, ao final, uma validação mais ampla e robusta da tecnologia que se encontra na fase de prototipagem.

4.4.1 Coleta de Amostras de Água

As águas foram coletadas ao longo da secção longitudinal do Córrego Barnabé com um balde de aço inox de 5L na superfície, entre 12h e 15h do dia 16 de dezembro de 2022, em vinte pontos do corpo d'água, gerando 20 amostras distintas, a qual posteriormente foram transferidas para frascos de vidro com capacidade de 300 mL, que possuía a descrição do ponto amostral coletado. Os frascos foi em seguida armazenados em uma caixa organizadora, que comportou as 20 amostras, sob o abrigo da luz direta. Todos a coleta foi realizada seguindo o procedimento descrito no capítulo 6.1.7.1 do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (BRANDÃO *et al.*, 2011) e na parte (10200 C) do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 23rd Ed.* (APHA; AWWA; WEF, 2017).

De acordo com a literatura, as águas de rios e córregos, geralmente, são bem misturadas verticalmente, por este motivo, a amostragem subsuperficial é normalmente adequada para se coletar amostras representativas. As amostras devem ser retiradas do canal principal do rio, evitando as margens do rio, lamaçais, áreas de mistura de afluentes e zonas de águas residuais, a menos que o objetivo da pesquisa seja caracterizar tais áreas. Em rios que possuem uma mistura completa, tanto horizontalmente, quanto verticalmente, deve-se coletar amostras no meio do corpo hídrico, à uma profundidade entre 0,5 – 1,0 metros abaixo da superfície (APHA; AWWA; WEF, 2017).

Ao final de cada coleta em campo, nos 20 pontos amostrais, foi transferido uma alíquota de 300 ml para recipientes de vidro, para serem armazenados até se realizar as leituras de concentração de Clorofila-a, CDOM e Turbidez por meio dos sensores.

4.4.2 Preservação de Amostras de Água

As amostras advindas do Biorreator do CEPEMA-USP foram submetidas a técnicas de preservação de amostras (APHA; AWWA; WEF, 2017 e BRANDÃO *et al.*, 2011), desde seu transporte até o laboratório, em que foram preservadas em gelo, em uma caixa térmica com tampa, ao abrigo da luz. No ambiente laboratorial, foram armazenadas em uma geladeira para refrigeração, com a temperatura entre 4° e 10° C, respeitando todos os prazos de validade dos ensaios, conforme a Tabela 1, a seguir.

Tabela 1 - Armazenamento e preservação de amostras para ensaios de clorofila-a em água bruta.

Ensaio	Classe de Amostra	Recipiente (1)	Quantidade de Amostra	Preservação	Armazenamento	Prazo de Validade (2)
Clorofila-a (Filtrada em Laboratório)	B	VA BL	1L (3)	Resfriamento em gelo e proteger da luz	Refrigeração entre 4°C e 10°C e manter ao abrigo da luz	48h
Clorofila-a (Filtrada em Campo)	B	VA BL	1L (3)	Resfriamento em gelo e proteger da luz até o momento da filtração	(4)	28 dias

Legendas: (1) Recipientes: BL = Boca Larga; VA = Frasco de Vidro de cor âmbar; (2) A partir do momento da coleta das amostras; (3) O frasco não deve ser totalmente preenchido e quando solicitado as amostras devem ser coletadas em réplicas; (4) Após a filtração, a membrana filtrante deve ser colocada em um envelope de papel do tipo "Kraft", devidamente identificado. O envelope deve ser acondicionado em frasco (ou dessecador) contendo sílica gel, sendo o frasco envolvido em papel alumínio, para proteger da luz. O frasco deve ser enviado ao laboratório sob refrigeração e protegido da luz no prazo de 24 h. Na impossibilidade de cumprimento deste prazo, o frasco contendo as amostras filtradas deve ser mantido no freezer e encaminhado posteriormente sob refrigeração ao laboratório. Fonte: (BRANDÃO *et al.*, 2011).

Independente da natureza da amostra, a completa estabilidade dos constituintes nunca pode ser obtida. Com isso, as técnicas de preservação, a seleção apropriada dos frascos e a forma de armazenamento, possuem o objetivo de retardar a ação biológica e preservar organismos, minimizando alterações morfológicas, fisiológicas e de densidade populacional, durante todas as etapas da amostragem (coleta, acondicionamento, transporte, armazenamento, até momentos prévios ao ensaio laboratorial) (BRANDÃO *et al.*, 2011).

Segundo o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (BRANDÃO *et al.*, 2011), para determinação das concentrações de clorofila-a, as amostras devem ser obtidas preferencialmente em *replicata*, por ponto de coleta. A distância entre as réplicas é determinada aleatoriamente pelo técnico em campo. Estas réplicas são coletadas na subsuperfície, entre 50 cm e 1 m de profundidade. Deve-se sempre enxaguar o frasco com água do local antes de inserir a alíquota que servirá de amostra para exame. O frasco não deve ser totalmente preenchido, a fim de favorecer a homogeneização da amostra antes da filtração.

Os recipientes empregados para a retenção de amostras para a determinação de clorofila devem ser de vidro neutro, em razão da sensibilidade de algumas algas ao meio alcalino. Deve-se utilizar, preferencialmente, vidros escuros (frasco âmbar de 1L) com tampa rosqueada. No caso de se utilizar outro tipo de recipiente de vidro neutro, este deve ser protegido por folha de papel alumínio, para que não haja penetração de luz, impedindo o metabolismo fotossintético, bem como a decomposição da molécula de clorofila. Devem-se evitar os frascos plásticos, pois o material tende a agarrar nas paredes, resultando em perdas nas determinações. As amostras devem ser filtradas em campo, com o filtro Whatmann GF/C, imediatamente após a coleta. Em caso da impossibilidade de se realizar este procedimento, as amostras devem ser mantidas refrigeradas até a chegada ao laboratório, o que não pode exceder o prazo máximo de 48 horas. Todos os materiais e procedimentos para filtração das amostras para ensaio de clorofila-a em campo se encontram disponíveis na literatura (APHA; AWWA; WEF, 2017 e BRANDÃO *et al.*, 2011).

Após realizar o acondicionamento adequado das amostras, prosseguiu-se com a sequência de passos analíticos laboratoriais, até sua leitura no espectrofotômetro e fluorímetro

4.4.3 Preparo das Amostras de Água

O preparo das amostras compreendeu todas as etapas que viabilizaram que a análise fosse realizada, entre elas: a diluição seriada, a filtração, a extração de pigmentos, a adição de reagentes, a centrifugação das amostras, a lavagem das frascarias e os instrumentos utilizados para cada etapa e para cada parâmetro (APHA; AWWA; WEF, 2017 e BRANDÃO *et al.*, 2011).

Em relação ao preparo do parâmetro da Clorofila-a, após realizar a coleta e a preservação da amostra, procede-se com a aferição prévia da concentração de Chl-a, por meio do sensor TriLux, para verificar os limites de detecção para o parâmetro desejado.

Após verificar os limites de detecção, os valores podem se encontrar dentro ou fora dos limites detectáveis pelo sensor. Com isso, caso o sensor tenha conseguido realizar a leitura da concentração, procede-se com a metodologia estabelecida (APHA; AWWA; WEF, 2017). Contudo, se o sensor estiver saturado pela elevada concentração do parâmetro analisado, realiza-se a adição de água purificada. Nesta

pesquisa, foi utilizada a água do ultra purificador de água Purelab Option-Q (Figura 17), da fabricante ELGA, disponível no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (LBA).

Figura 17 – Ultra purificador de água PURELAB Option-Q da fabricante ELGA.



Fonte: (ELGA, 2023).

As diluições seriadas foram realizadas na proporção de 1:1000 e posteriormente transferidos para uma coleção de 10 balões volumétricos de 500 mL. Foram transferidos precisamente: zero (branco), 4 mL (8%); 7,81 mL (15,625%); 15,63 mL (31,25%); 31,25 mL (62,5%); 62,5 mL (125%); 125 mL (250%); 250 mL (500%); 375 mL (750%) e 500 mL (1000%) da amostra de 3 L de Chl-a. Os balões volumétricos foram completados com água purificada e, em seguida, homogeneizados para proceder com as leituras via sensor e via laboratorial.

Para facilitar a leitura por imersão dos sensores, foram transferidos 300 mL dos balões volumétricos para frascos de vidro, cobertos com papel alumínio (Figura 18). Em seguida, após as leituras via sensor, o volume retirado foi colocado de volta no balão volumétrico para serem posteriormente filtrados para serem interpretados pelos métodos analíticos laboratoriais.

Figura 18 - Realização da Leitura via Sonda MPMS em Frasco de Vidro.



Fonte: Autoria Própria (2022).

Dando sequência ao preparo das amostras de Chl-a, foi realizada a homogeneização, filtração, a extração dos pigmentos e a centrifugação das mesmas. Em relação à filtração das amostras, seguiu-se o processo 10200H. 1 (APHA; AWWA; WEF, 2017) por meio de um sistema de porta-filtros para filtração sob pressão, conectado com um sistema de bomba à vácuo, com membranas filtrantes com porosidade entre 0,45 e 1,0 μm , para realizar a filtração (Figura 19). Foram produzidas amostras em réplicas (triplicata) utilizando três porta-filtros conectados em série com a bomba à vácuo pelos tubos de látex de 1 cm de diâmetro.

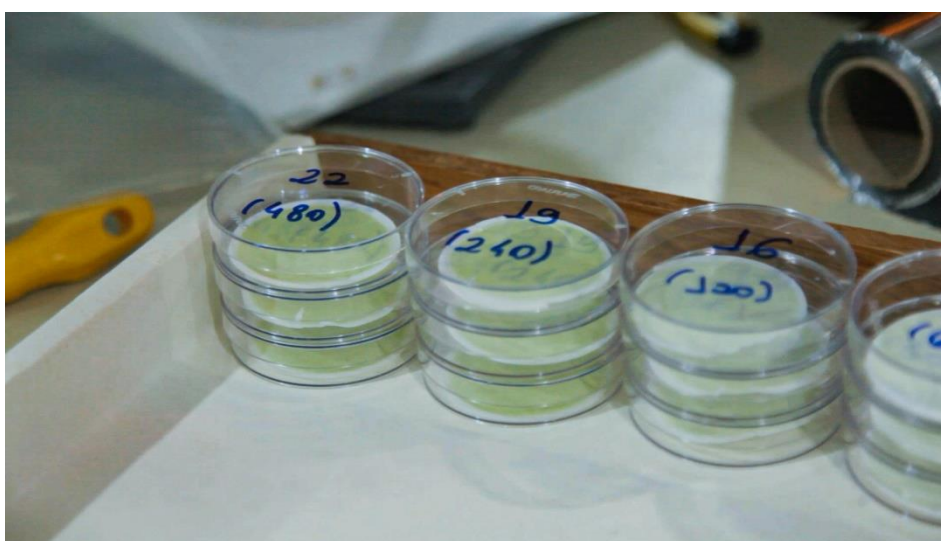
Figura 19 - Processo de Filtração das Amostras.



Fonte: Autoria Própria (2022).

Após esse procedimento, foi anotado o volume filtrado de cada amostra, em seguida a membrana foi retirada cuidadosamente com o auxílio de uma pinça de ponta chata e depositada em placas de Petri (Figura 20), sendo que cada réplica foi alocada em uma placa própria, identificada com numeração crescente, colocadas em um frasco de vidro escuro, contendo sílica gel e, por fim, guardadas no freezer (-20°C a -30°C).

Figura 20 - Placas de Petri utilizadas para acondicionar as membranas.



Fonte: Autoria Própria (2022).

Posteriormente, procedeu-se para a fase de extração de pigmentos, em que foram utilizados os seguintes materiais: tubos do tipo Falcon de 15 mL, suporte para tubos, acetona 90%, micropipetas, pistilo e almofariz. Após retirada do *freezer*, removeram-se as membranas das placas e depositaram-se no almofariz, com a adição de 5 mL de acetona (90%). Com o auxílio do pistilo, macerou-se o filtro cuidadosamente e acrescentaram-se mais 5 mL de acetona (90%) e retornou o extrato para o tubo tipo Falcon coberto com papel laminado, para evitar a degradação das amostras e por último, descartou-se a acetona utilizada para lavagem e retornou as amostras para a refrigeração (em torno de 4°C), pelo período de 18h. O processo de extração do pigmento é retratado no Figura 21, a seguir.

Figura 21 - Procedimento de extração do pigmento.



Fonte: Autoria Própria (2022).

A centrifugação das amostras foi o último passo de preparo do parâmetro Clorofila-a, antes da leitura por espectrofotometria e fluorimetria. Após retirar os tubos do refrigerador, foi realizada a centrifugação dos tubos do tipo Falcon, pelo período

de 20 minutos a 3.000 rpm, na centrífuga de bancada Excelsa II modelo 206 BL (Figura 22).

Figura 22 - Centrífuga Excelsa II modelo 206 BL.



Fonte: Autoria Própria (2022).

Resumidamente, em ambiente laboratorial, após o recebimento de 1000 mL de amostra de Clorofila-a pura, realizou-se o acondicionamento adequado da amostra bruta. Em sequência, realizou-se uma preparação das diluições, em 10 recipientes de vidro de 500ml, em ordem crescente de concentração entre 0% (neutro) e 1000% (Chl-a pura) e depois procedeu-se para a filtração das mesmas. Após as amostras filtradas, procedeu-se com a extração do pigmento, por meio da utilização da acetona como solvente, com pouca luz ambiente, para evitar a degradação da clorofila. Durante a extração, foi possível gerar 3 réplicas de cada concentração, para produzirem resultados em triplicata. Em sequência, as amostras foram levadas para a centrífuga para serem homogeneizadas antes das leituras ópticas. Por fim, efetuou-se o procedimento analítico laboratorial, mediante o método fluorimétrico e espectrofotométrico.

No tocante ao preparo de amostras de Matéria Orgânica Dissolvida Colorida (CDOM), foi preparada uma solução de Sulfato de Quinina diluído em solução fraca

de ácido sulfúrico (0,05 molar H_2SO_4), em um balão volumétrico de 2L. Da solução formada, prosseguiu-se com diluições seriadas (1:1000) nas mesmas concentrações citadas para a Chl-a, anteriormente.

O cálculo para determinação da massa necessária para a preparação de 1000 $\mu g/L$ de Sulfato de Quinina, foi realizado segundo as Equações (2) e (3), a seguir:

Equação 2 - Cálculo do número de Mol em (mol).

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{\text{Massa}}{\text{Massa molar}} = \frac{\text{concentração} \left(\frac{g}{l}\right) \times \text{Volume (l)}}{M_m \left(\frac{g}{mol}\right)} \quad (\text{mol}) \quad (2)$$

$$n = \frac{1000 \cdot 10^{-6} \left(\frac{g}{l}\right) \times 1(l)}{391.47 \left(\frac{g}{mol}\right)} = 2,55447416 \cdot 10^{-6}(\text{mol})$$

Sabendo-se que $M = \frac{n}{V}$ e $n = \frac{m}{Mm}$; tem-se que: $M = \frac{m}{Mm \cdot V}$

Equação 3 - Cálculo da Massa de Sulfato de Quinina em (g).

$$M = \frac{n}{V} = \frac{\text{número de mol}}{\text{Volume da Amostra}} = \frac{2,55447416 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{1 \text{ L}}$$

$$M = \frac{m}{Mm \cdot V} = 2,55447416 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{m}{391.47 \left(\frac{g}{mol}\right) \cdot 1L} \quad (3)$$

$m = 0,001 \frac{g}{L}$ de solução \rightarrow Sendo necessárias 0,002g em 2 L de amostra

O cálculo para determinação do volume da solução fraca de ácido sulfúrico (0,05 molar H_2SO_4) necessário para preparar 2 L de amostra, foi realizado segundo as Equações (4) e (5).

Equação 4 - Cálculo da Massa de Ácido Sulfúrico em (g).

$$M = \frac{m}{Mm \cdot V} \quad (4)$$

$$m = 9,88 \text{ g}$$

Equação 5 - Cálculo do Volume de Ácido Sulfúrico em (ml).

$$v = \frac{m}{d} = \frac{9,88 \text{ g}}{1,84 \text{ g/ml}} \quad (5)$$

$$v = 5,4 \text{ ml}$$

Onde:

d = densidade da solução (g/mL) = (1,84 g/mL)

m = massa em (g);

M_m = massa molar da Quinina em (g/mol) = (391,47 g/mol).

M = Molaridade (mol/L);

n = número de mol (mol);

v = volume de H_2SO_4 (mL)

V = Volume da Amostra (L);

A partir das equações, a solução de 1000 $\mu\text{g/L}$ de Sulfato de Quinina em 2 Litros de água foi preparada com a adição de 0,002 g do Sulfato de Quinina, pesados na balança de precisão analítica Ohaus Adventurer modelo AR2140 (Figura 23). Enquanto que a preparação da solução fraca (0,05 Molar de H_2SO_4), 5,4 mL de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), adicionados aos 2 L de água purificada, com a pipeta de precisão, está representado na Figura 24.

Figura 23 – Balança de Precisão Adventurer OHAUS.



Fonte: (OHAUS, 2023).

Figura 24 - Solução fraca de Ácido Sulfúrico (0,05 M de H_2SO_4).



Fonte: Autoria Própria (2022)

Da mesma forma que foi conduzido para o parâmetro Chl-a, para facilitar a leitura por imersão dos sensores, foram transferidos 300 mL dos balões volumétricos para frascos de vidro, rotulados para a mesma concentração (Figura 25). Em seguida, após a leitura via sonda MPMS, a alíquota retirada foi devolvida ao balão volumétrico para a solução ser mensurada pelo método analítico de fluorimetria.

Figura 25 - Frascos de Vidro com em diferentes concentrações de CDOM.



Fonte: Autoria Própria (2022).

A análise via métodos analíticos laboratoriais para o parâmetro CDOM foi realizada por meio da leitura gráfica do comportamento espectral da CDOM. A absorvância da CDOM foi mensurada dentro das bandas espectrais da luz visível e do ultravioleta (380-600nm), utilizando o espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse da Agilent Technologies. As amostras utilizadas para realizar a análise foram provenientes do Padrão de Sulfato de Quinina diluídos em solução fraca de Ácido Sulfúrico (0,05 Molar H_2SO_4). Dos 2 L de amostra (1000 $\mu g/L$), foi possível executar uma série de diluições que estabeleceram diferentes concentrações de CDOM variando de 0 – 1000 $\mu g/L$, o que permitiu com que fosse lido por meio do método fluorimétrico. A absorção de CDOM foi calculada utilizando o *Scan Software* Versão: 1.2 (147) da Agilent Technologies. Os parâmetros de inserção no programa estão listados na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2 -Dados de inserção no programa computacional para escaneamento das amostras de CDOM no Fluorímetro Cary Eclipse.

Scan Software Version:	1.2 (147)
Parameter List:	
Instrument	Cary Eclipse
Instrument Serial Number	MY18240003
Data mode	Fluorescence
Scan mode	Emission
X Mode	Wavelength (nm)
Start (nm)	380,00
Stop (nm)	600,00
Ex. Wavelength (nm)	365,00
Ex. Slit (nm)	5
Em. Slit (nm)	5
Scan rate (nm/min)	600,00
Data interval (nm)	1,0000
Averaging Time (s)	0,1000
Excitation filter	Auto
Emission filter	Auto
PMT voltage (V)	Medium
Corrected spectra	OFF
Cycle mode	ON
No. of scans	3
Time (min)	1,0000

Elaborado pelo Autor (2023).

A partir da leitura de absorvância para cada concentração de CDOM: 0; 8; 15,625; 31,25; 62,5; 125; 250; 500; 750 e 1000 µg/L, o *software* fez três escaneamentos com a velocidade de 600 nm/min, com filtro de excitação e de emissão no modo automático. As amostras foram excitadas em 365 nm e o *scan* varreu a faixa de 380-600nm. Os resultados do programa foram exportados em arquivos de valores separados por vírgulas do Microsoft Excel (CSV), que depois foram importados para o software OriginPro 2023, em seguida foram plotados em um mesmo gráfico, que evidencia o comportamento espectral das amostras para cada faixa de concentração de CDOM (Sulfato de Quinina).

No que diz respeito ao preparo de amostras de Turbidez, foram também preparadas, com o auxílio dos balões volumétricos, 10 diferentes concentrações (1:1000) da solução padrão de Turbidez, modelo nº 6074 da fabricante YSI¹⁰, nº de CAS: 9003-70-7 e nº de lote: 20H20300014.

¹⁰ Fonte: (YSI, 2023b).

A Tabela 3 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, a seguir, detalha os volumes da Solução Padrão de Turbidez YSI 6074 em mL e de água purificada, do *Purelab Option-Q*, usadas na preparação das amostras nas concentrações entre 0 – 1000 FTU em balões volumétricos de 500 ml.

Tabela 3 - Relação de Volume da Solução Padrão de Turbidez (ml) e de Água Purificada (ml) em relação à concentração da solução (FTU).

Concentração (FTU)	Vol. Solução Padrão de Turbidez YSI 6074 em ml	Volume de água purificada (Purelab Option-Q) em ml
0 (branco)	0	500
8	4	496
15.625	8	492
31.25	15,62	484,38
62.5	31,25	468,75
125	62,5	437,5
250	125	375
500	250	250
750	375	125
1000	500	0

Fonte: Autoria Própria (2023).

Do mesmo modo que foi conduzido para o parâmetro da Chl-a e CDOM, para facilitar a leitura por imersão da sonda MPMS, foram transferidos 300 mL dos balões volumétricos para frascos de vidro com tampa rosqueada, rotulados para a mesma concentração, Figura 26 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Para leitura no turbidímetro HANNA, foram transferidas pequenas alíquotas dos balões volumétricos para cubetas de 25 mm compostas por um vidro especial que se encaixa no equipamento. Em seguida, após a leitura via sonda MPMS e via turbidímetro HANNA, a alíquota retirada foi devolvida ao balão volumétrico.

Figura 26 – Frascos de vidro com em diferentes concentrações de turbidez.



Fonte: Autoria Própria (2022).

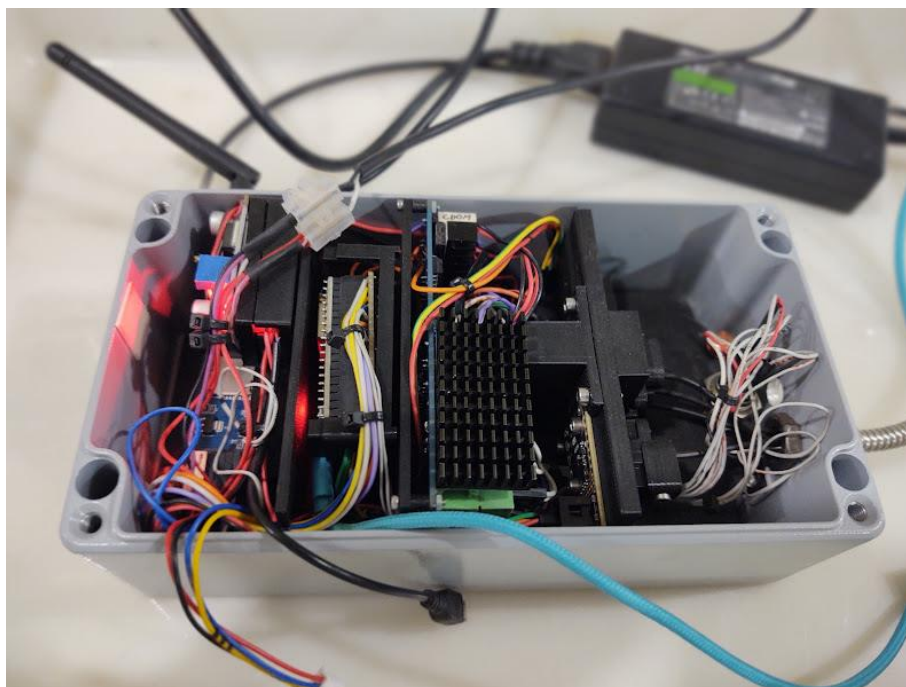
4.5 Análises das Amostras de Água

4.5.1 Análise via Sensor: MPMS

A sonda MPMS deriva da abreviatura do inglês *Multi Parameter Multispectral Sonde* e foi desenvolvido conjuntamente pela Embrapa Meio Ambiente, a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP) e o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, campus Salto (IFSP). A análise via sensor levou em consideração as três variáveis Clorofila-a, CDOM e Turbidez, que foram aferidas em ambiente de campo e de laboratório.

A sonda MPMS é um equipamento de última geração, que utiliza sensores multiespectrais com leituras baseadas em princípios de medidas de espectroscopia de reflectância. O módulo desenvolvido (Figura 27), em um arranjo multissensorial, possui três sensores individuais, os sensores de imersão óptica para medidas de Clorofila-a, Turbidez e Matéria Orgânica Dissolvida Colorida (CDOM).

Figura 27 – Caixa aberta do módulo desenvolvido que contém os circuitos, placa mãe e conectores da sonda MPMS.



Fonte: Autoria Própria (2022).

A sonda mede 1 cm de comprimento por 2,5 cm de diâmetro, pesando cerca de 300 g, contando com um módulo de leitura das variáveis com indicação local por meio de um *display touch screen* em cores, com cerca de 1,15 cm (largura) x 6,6 cm (altura) x 2,83 cm (comprimento), que apresenta duas possíveis fontes de energia: corrente elétrica convencional ou duas pilhas de 9V. A sonda, geralmente é conectada ao módulo por cabos elétricos ou por fibras ópticas, e ao computador por um cabo usb. O sensor, em análise, foi desenvolvido a partir de princípios e métodos espectrofotométricos, que fazem parte da classe dos métodos analíticos que se baseiam na interação da matéria com a energia radiante, utilizando a luz (radiação eletromagnética) sobre alvos em diferentes comprimentos de onda e sua relação com as variáveis opticamente ativos da qualidade da água.

A sonda MPMS, no córrego Barnabé, foi acoplado à base de dados online AgroTag ¹¹ para realizar a organização e disponibilização das informações geospaciais coletadas *in situ*, como a geolocalização das amostras, a foto do local de captação, o tipo de amostra coletada, o horário da coleta, os valores obtidos em campo e a distribuição espacial das coletas realizadas.

¹¹ Fonte: <https://www.agrotag.cnptia.embrapa.br/#/>

Após a coleta, preservação e preparo das amostras a sonda MPMS foi imersa em solução aquosa (300 ml), em frascos de vidro cobertos por papel laminado, para aferir as variáveis Clorofila-a, CDOM e Turbidez, servindo de base tanto para efetuar a curva de calibração da sonda, quanto de base para comparação com os equipamentos de referência no mercado.

4.5.2 Análise via Sensor: TriLux

O segundo método de análise via sensor foi por meio da aplicação da sonda TriLux, da fabricante inglesa *Chelsea Technologies Group* (Figura 28). A tecnologia é um fluorímetro digital de campo, que monitora a concentração de três variáveis na água. Além da Chl-a, o equipamento combina outras duas frequências de luz para determinar a concentração de ficoeritrina e de ficocianina, que são pigmentos presentes em diversas cianobactérias ou em diversas classes de fitoplâncton nas amostras de água (AGSOLVE, 2021).

Figura 28 -Fluorímetro digital de campo TriLux – Chelsea Technologies.



Fonte: (AGSOLVE, 2021).

Em relação às especificações de operação, o canal de clorofila-a foi calibrado para uma faixa de 0 - 100 µg/L (clorofila-a em acetona), com os outros canais de fluorescência normalizados para que essa calibragem. A faixa de medição dinâmica, o limite de detecção, a detecção do comprimento de onda, os comprimentos de onda de excitação e combinações possíveis de arranjo multissensorial, para analisarem em conjunto com a clorofila-a, encontram-se na Tabela 4, a seguir:

Tabela 4 - Especificações de operação do fluorímetro digital TriLux

Faixa de medição dinâmica	Calibrado para 0-100µg/L (clorofila-a em acetona). Usuário pode ajustar o intervalo selecionando a intensidade de saída do LED
Limite de detecção	Tipicamente 0,1% da faixa de medição configurada
Detecção do comprimento da onda	685nm
Comprimentos de onda de excitação	470nm – Clorofila-a
Combinações disponíveis	Clorofila-a, ficoeritrina, ficocianina Clorofila-a, turbidez, ficoeritrina Clorofila-a, turbidez, ficocianina Nota: Dados de ficoeritrina e ficocianina estão relacionados com a emissão de fluorescência da clorofila-a.

Fonte: (AGSOLVE, 2021).

A sonda TriLux funciona sob o princípio da absorção de luz, na forma de energia, pelos pigmentos que celeremente a transferem à clorofila-a, dando início ao ciclo da fotossíntese. Daí uma parte desta energia absorvida é reemitida como fluorescência de clorofila-a. As demais variáveis são lidas em diferentes frequências de emissão de energia (turbidez e cada classe de pigmentos). Por intermédio de uma interface para *Windows* (GUI), da sigla em inglês *Graphical User Interface*, é permitido ao usuário da tecnologia, a geração de gráficos em tempo real e o registro dos dados por meio de um computador. Permitindo, ao operador do dispositivo, o controle de variáveis de configuração com a taxa de amostragem, os fatores de calibração e a faixa de medição dinâmica.

Ademais, a faixa de medição dinâmica do sensor TriLux permite ajustes, alterando-se a intensidade do LED emitido, enquanto mantém as características originais de calibração interna do equipamento (AGSOLVE, 2021).

Diante disso, o sensor TriLux foi utilizado, mediante a imersão da sua sonda em água, em ambiente de laboratório, para elaboração da curva de calibração da sonda MPMS e para realizar análises comparativas laboratoriais, por meio do registro e tabulação dos valores aferidos de Chl-a, nas concentrações de 1:1000 µg/L.

Em ambiente de campo, após a coleta e acondicionamento das 20 amostras, foi realizada também a leitura e análise via sensor TriLux, no ponto de apoio para a saída de campo. As leituras foram feitas por meio da inserção do sensor no frasco de vidro, enquanto que o software UniLux/TriLux instalado no computador apresenta os valores lidos pelo sensor imerso na amostra. Para cada amostra coletada, foram realizadas 5 leituras (quintuplicata), para melhor representar o ambiente amostrado.

4.5.3 Análise Via Sensor HANNA

O terceiro método de análise via sensor é por meio da aplicação do medidor de Turbidez HI 93703 da fabricante HANNA. O Turbidímetro é um instrumento microprocessador portátil usado para determinar o índice de turbidez de água potável e de água residual. O medidor tem uma cobertura de 0 a 1000 FTU em duas faixas de leitura: de 0,00 a 50,00 FTU e de 50 a 1000 FTU. Sua capacidade de autoajuste indica o nível mais apropriado para sua medição. O microprocessador reconhece automaticamente os valores de 0 e 10 NTU para poder assim realizar uma calibração precisa menor que 1 FTU. O HI 93703 foi projetado de acordo com as normas de padrão internacional da ISO 7027. Em consequência, a unidade de turbidez usada é a FTU (*Formazine Turbidity Unit*), que é equivalente à NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*), outra unidade reconhecida no mundo todo. A caixa de proteção do medidor é de material resistente, com um mostrador de LCD fácil de ler (Figura 29) (HANNA, 2023).

Figura 29 - Medidor de Turbidez HANNA HI 93703.



Fonte: (HANNA, 2023)

O Medidor de Turbidez da Hanna é um turbidímetro portátil especialmente projetado para medições de qualidade de água, proporcionando leituras confiáveis e precisas, mesmo quando os níveis de turbidez forem muito baixos. O instrumento é baseado em um sistema óptico que garante resultados precisos, acompanhados de estabilidade. A calibração periódica com os padrões de compensação já acompanhados é útil, prevenindo qualquer variação de intensidade da fonte de luz. Cubetas de 25mm compostas por um vidro óptico especial garante repetibilidade das medições de turbidez (HANNA, 2023).

A faixa de medição dinâmica, a resolução do aparelho, a precisão, pontos de calibração, método de detecção de luz, fonte de luz, tipo de bateria e sua vida útil, os fatores ambientais, as dimensões e o peso, encontram-se na Tabela 5, a seguir:

Tabela 5 - Especificações Técnicas do turbidímetro HANNA

Faixa de medição dinâmica	0.00 a 1000 FTU
Resolução	0.01 (0.00 a 50.00 FTU); 1 (50 a 1000 FTU)
Precisão	± 0.5 FTU ou $\pm 5\%$ de leitura (o qual for maior)
Calibração	Três pontos (0 FTU, 10 FTU e 500 FTU)
Detector de Luz	Fotocélula de Silicone
Fonte de Luz/ Vida útil	LED infravermelho/ Vida útil do aparelho
Tipo de Bateria/Vida útil	1.5V AA (4) / Aproximadamente 60 horas de uso contínuo ou 900 medições; desligamento automático após 5 minutos de inatividade
Ambiente	0 a 50°C (32 a 122°F); RH máx 95% (Não condensado)
Dimensões	220 x 82 x 66 mm (8.7 x 3.2 x 2.6")
Peso	510 g (1.1 lb.)

Fonte: HANNA, 2023

O princípio de funcionamento do equipamento é a passagem de um feixe de luz infravermelha através de um frasco contendo a amostra a ser medida. A fonte de luz é um LED infravermelho de alta emissão com um pico de comprimento de onda de 890 nm, garantindo que a interferência causada por amostras coloridas seja mínima. O sensor, posicionado a 90° em relação à direção da luz, detecta a quantidade de luz espalhada pelas partículas não dissolvidas presentes na amostra. O microprocessador converte essas leituras em valores FTU, que é igual à unidade NTU (HANNA INSTRUMENTS, 2020a).

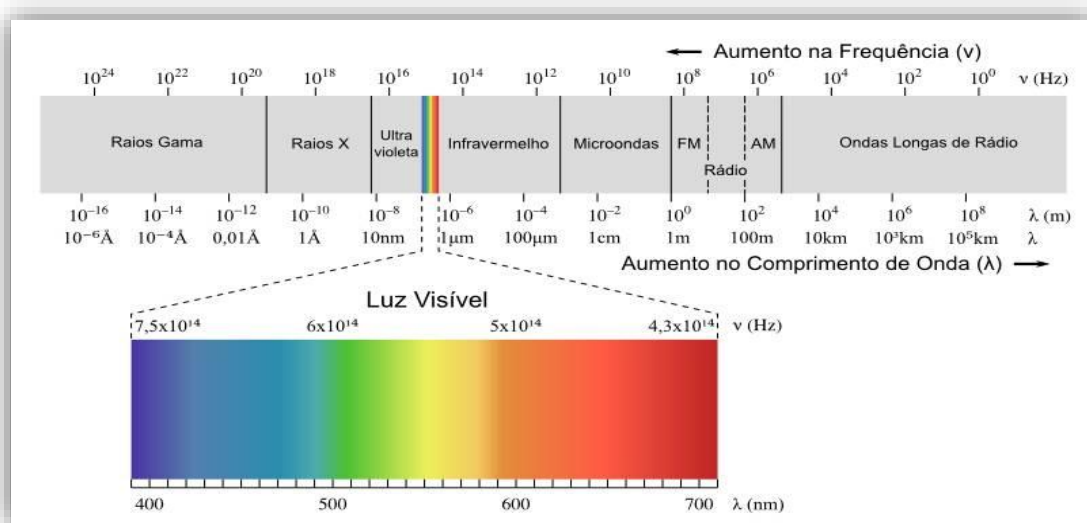
Diante do exposto, em campo e no laboratório, o turbidímetro HANNA HI 93703 aferiu as concentrações de Turbidez de cada amostra específica, por meio do preenchimento das cubetas de vidro óptico especial (25mm) com as amostras, e posterior leitura no visor digital do equipamento (em FTU). Tanto *in situ*, quanto no laboratório, o HI 93703 foi calibrado com as soluções padrões de turbidez (0, 10 e 500 FTU), disponíveis no kit do equipamento. Com o intuito de padronizar uma única unidade de medida, foi adotado como padrão de comparação unidades de Turbidez (uT).

4.5.4 Análise laboratorial: Espectrofotometria UV-VIS

A análise laboratorial foi dividida em duas frentes, a espectrofotométrica e a fluorimétrica, que serviram de comparação com os dados de Clorofila-a obtidos pela sonda em análise neste projeto. Esta primeira frente de análise, a espectrofotometria, integra o conjunto de técnicas analíticas que consistem na interatividade da matéria com a luz radiante. Entre os pontos positivos de se empregar esta técnica está o baixo custo de análise, a boa sensibilidade do procedimento analítico, quantidade de equipamentos robustos e de fácil operação disponíveis no mercado, e alguns pontos negativos são as perdas por reflexões, dispersão e absorção (SANTOS *et al.*, 2003).

A incidência de uma radiação contínua, feixe de luz, sobre um exemplar decorre na absorção da radiação, onde átomos e moléculas transitam de um estado de energia mais baixa, ou estado fundamental, para uma camada de maior energia, ou estado excitado. A radiação absorvida é, desse modo, quantizada, isto é, apresenta um valor igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental (PAVIA *et al.*, 2010). A espectroscopia de absorção analisa a interdependência da intensidade da onda eletromagnética absorvida pelo elemento em função do comprimento dessa onda. As ondas de comprimento entre 190 e 800 nm, região da luz ultra violeta (UV) e visível, são objetos da espectroscopia de absorção óptica. A Figura 30, a seguir, mostra uma escala de radiações eletromagnéticas, espectro magnético, com distintos tipos de ondas magnéticas, com destaque para a UV e a luz visível e seus respectivos comprimentos de onda.

Figura 30 – Espectro Eletromagnético por comprimento de onda.



Fonte: (BORISSEVITCH; GONÇALVES; SCHABERLE, 2016).

Depois da coleta das amostras, da filtração, da extração dos pigmentos, se determinou a concentração de clorofila-a, por meio da leitura em espectrofotômetro, seguindo os procedimentos de referência da parte (10200H. 2) descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2017), que foi seguida do cálculo das concentrações. Este processo foi realizado com a maior celeridade possível, a fim de evitar a exposição prolongada de luz, bem como a elevação da temperatura.

As concentrações de clorofila-a e feofitina-a são determinadas espectrofotometricamente, por meio das leituras das densidades ópticas obtidas em três comprimentos de onda definidos (664, 665 e 750 nm). O método fornece resultados em termos de massa dos referidos pigmentos por unidade de volume ($\mu\text{g/L}$).

Além disso, o espectrofotômetro deve ser verificado antes de seu uso, por meio da utilização de uma solução padrão, cuja concentração de clorofila-a seja conhecida. Coloca-se esta solução na cubeta e realizam-se as leituras conforme o mesmo procedimento para as amostras, com leitura da absorbância antes e após a acidificação.

Com isso, os resultados devem ser registrados com a finalidade de evidenciar que o equipamento foi verificado antes de sua utilização. Em relação aos resultados do ensaio, as leituras a 750 nm, antes e depois da acidificação, são capazes de quantificar, apenas, a turbidez da amostra. Estas leituras são, em seguida, subtraídas das densidades ópticas lidas a 664 nm, realizada antes da acidificação, e 665 nm, depois da acidificação, obtendo desse modo as leituras corrigidas (APHA; AWWA; WEF, 2017).

O espectrofotômetro utilizado no ensaio foi o modelo BEL SP 2000 UV (Figura 31) que é um equipamento utilizado para medição de Transmitância, Absorbância, concentração direta e fator de concentração, com grande espectro visível. Display de fácil visualização com dígitos grandes em cristal líquido (LCD) com retro iluminação e indicadores da função selecionada. Possui saída analógica para registrador gráfico e RS 232 para impressora ou computador. Possui carro porta cubetas com 4 posições para cubetas de 10 mm (opcionais de até 50 mm) retangulares e ajuste do ZERO ótico (100% T – 0% A) com apenas um toque de botão.

Figura 31 - Espectrofotômetro BEL SP 2000 UV no LEB da Embrapa.



Fonte: Autoria Própria (2022).

Segundo o site da empresa de equipamentos de laboratório e assistência técnica, o espectrofotômetro BEL SP 2000 UV possui as seguintes características técnicas (BIOVERA, 2023):

- Faixa de Operação: 200 a 1.000 nm
- Fenda Espectral: 5 nm
- Leitura: Transmitância, Absorbância e Concentração
- Faixa de Medição – Absorbância: 0 a 2,5 A
- Faixa de Medição – Transmitância: 0 a 125 %T
- Faixa de Medição – Concentração: 0 a 1999 C
- Precisão Fotométrica: +/- 1%
- Legibilidade: +/- 1 nm
- Repetibilidade: 0,5 %
- Estabilidade: +/- 0,004 A/h (500 nm após 1h aquecimento)
- Luz Espúria: <= 0,5 % T (em 220 e 340 nm)
- Voltagem: 110 / 220 V com chave seletora

- Frequência: 60 Hz
- Dimensões (mm): Larg. – 365; Prof. – 465; Alt.- 175
- Peso: 11,5 Kg

4.5.5 Análise Laboratorial: Fluorimetria

A Fluorimetria se dá pela emissão de uma energia radiante sobre uma molécula, que por sua vez, perde parte da energia via colisões, enquanto a outra parte excita os elétrons para níveis mais elevados, que ao retornarem ao seu estado fundamental, tendem a emitir luz. O espectro de excitação representa os comprimentos de onda na qual a energia é absorvida para propiciar a fluorescência das moléculas de pigmento. Estritamente, os fótons de energia luminosa são absorvidos por elétrons fragilmente ligados, fazendo com que saltem para níveis mais altos de energia. Como a fluorescência é uma qualidade de luminescência, o processo se sucede pela emissão de um fóton de energia mais baixa que ocorre com um retardo temporal quando os elétrons retornam a um estado de energia mais baixo. Em vista disso, como a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, a emissão resultante é, em todo tempo, maior que o da luz incidente (APHA; AWWA; WEF, 2017; SEPPÄLÄ *et al.*, 2007).

Em relação ao procedimento analítico laboratorial, como dito anteriormente, para atingir resultados aceitáveis, se faz necessário calibrar o fluorímetro via espectrofotometria, com semelhantes. Após a coleta, filtração, extração do pigmento, segue-se para a calibração do equipamento e leitura no fluorímetro. A sensibilidade ótima da molécula de clorofila é obtida com o comprimento de onda de excitação em 430 nm e um comprimento de onda de emissão em 663 nm, depois, procede-se para o cálculo da concentração de clorofila-a. A metodologia aplicada neste estudo quantificou a concentração de clorofila, por meio do método *in vitro*, e seguiu os procedimentos da parte (10200H.3) do *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water - 23rd Edition* (APHA; AWWA; WEF, 2017).

Em relação ao equipamento analítico laboratorial, foi utilizado o Espectrofotômetro de Fluorescência Agilent Cary Eclipse da *Agilent Technologies*, conectado ao computador, por meio do software Cary WinFLR (Figura 32).

Figura 32 – Fluorímetro Cary Eclipse da Agilent Technologies conectado ao software Cary WinFLR.



Fonte: (AGILENT, 2023).

O equipamento apresenta as seguintes especificações técnicas segundo o portal da empresa fabricante (AGILENT, 2023):

- Software de Controle: Cary WinFLR
- Faixa de Operação: Emissão e Excitação - 200 a 900 nm
- Fenda Espectral: Emissão e Excitação – 1,5 nm; 2,5 nm; 5 nm; 10 nm e 20 nm
- Precisão do Comprimento de Onda: +/- 1,5 nm
- Modos de Operação: Fluorescência, Fosforescência, Quimioluminescência, Bioluminescência e Tempo de fosforescência
- Velocidade Máxima de Escaneamento: 24.000 nm/min
- Fonte de Luz: Lâmpada de Flash de Xenon (80 Hz)
- Voltagem: 110 / 220 V com chave seletora, 50/60 Hz
- Frequência: 60 Hz
- Dimensões (mm): Larg. – 608; Prof. – 644; Alt.- 271
- Peso: 30 Kg
- Tipo: Fluorímetro de Bancada

4.6 Análise Estatística para Comparação dos Resultados

Para interpretação dos resultados, os dados obtidos pela análise via sensor e pela análise laboratorial foram tabelados e analisados estatisticamente, por meio do Teste *t* - *Student* na comparação entre as médias, com o auxílio do programa OriginPro 2023 (MELO; MONTES; OLIVEIRA, 2017; ROCHA; PEREIRA, 2016).

O teste *t* é o teste mais usado para comparar duas médias, assumindo-se a normalidade (SANTOS, 2018), basta estabelecer uma taxa tolerável de erro, a qual é denominada de nível de significância, que para este estudo utilizou-se o nível de significância (α) de 0,05 (5%), ou seja, têm-se 95% de chance de que a hipótese esteja correta, ou seja, de aceitar a hipótese de que as médias sejam iguais (hipótese H_0) ou de rejeitar que as médias das amostras sejam iguais (hipótese H_1).

O teste foi realizado para comparar as médias de concentração de Clorofila-a, CDOM e Turbidez, obtidas pela sonda MPMS, em relação às concentrações adquiridas pelo fluorímetro digital TriLux, pelo turbidímetro da HANNA e pelos dois equipamentos analíticos laboratoriais, o fluorímetro Cary Eclipse e espectrofotômetro BEL 2000 UV. Foi utilizado o teste *t* – *Student* para averiguar se existem diferenças entre os métodos utilizados na análise laboratorial e pela análise via sensor, ao nível de significância de 0,05 ($\alpha = 5\%$) e para o número de graus de liberdade ($\varphi = n$), comparando-se as médias de cada uma das amostras, nas faixas de concentrações diferentes que foram aplicadas para cada parâmetro aferido.

Com isso, pode-se analisar as hipóteses de duas maneiras diferentes, utilizando-se o valor-p, ou por intermédio da estatística do teste (*t*). No primeiro caso, o valor-p é uma quantificação da probabilidade de se errar ao rejeitar a hipótese nula (H_0) e a mesma sucede da distribuição estatística adotada. Caso o valor-p seja menor que o nível de significância, é possível concluir que o mais apropriado seria rejeitar a hipótese de nulidade. Enquanto que na segunda maneira, caso o valor absoluto de *t* calculado, seja menor do que o tabelado, na comparação entre as médias estimadas para cada concentração (no laboratório) e em cada ponto amostral (no campo), aceita-se a hipótese (H_0), em que as médias são iguais, em outros termos, não há diferença no nível de significância de 0,05. Todavia, se o valor absoluto de *t* for maior que o tabelado, na comparação das médias de cada amostra, no córrego ou no laboratório, tende-se a rejeitar a hipótese (H_0) de que as médias sejam iguais (ALVES, 2017).

O Teste *t-Student* é um teste estatístico, em outros termos, é uma regra de decisão para rejeitar ou não rejeitar uma hipótese estatística com base em resultados experimentais e estatísticas da amostra. Neste caso, tem-se as seguintes hipóteses:

H₀ – Hipótese de Nulidade: Para aplicar o teste, o pesquisador começa fazendo a hipótese de que as médias são iguais.

H₁ – Hipótese Alternativa: é o resultado complementar de H₀, em que ao menos uma das médias seja diferente das demais.

O teste irá levar a não rejeição ou rejeição de H₀, o que corresponde à negação ou aceitação de H₁. Uma análise de variância só deve ser realizada se forem satisfeitas algumas pressuposições: (i) As observações devem ser independentes; (ii) As variâncias populacionais devem ser iguais, ou aproximadamente iguais, nos grupos; e (iii) A distribuição das observações em cada grupo deve ser aproximadamente normal.

4.7 Atendimento aos Padrões de Enquadramento

Em relação ao Córrego Barnabé, segundo o Decreto Estadual de São Paulo nº 10.755 de 1977, o referido corpo d'água é enquadrado como Classe 2 para águas doces, podendo suas águas serem destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional (ALESP, 2021).

Portanto, após a determinação da concentração de Clorofila-a, CDOM e Turbidez em cada um dos 20 pontos amostrais de campo, os dados foram comparados com a resolução Conama 357/05, para verificar se aquele ponto amostral está em consonância ou em disparidade com o preconizado pela legislação ambiental, para o respectivo enquadramento do corpo d'água ao qual está sujeito, para os parâmetros listados (BRASIL, 2005).

Neste ponto, o objetivo foi verificar se os resultados obtidos via sensor foram capazes de classificar corretamente o corpo d'água dentro da classe de enquadramento, segundo os usos preponderantes da água. Os limites aqui adotados, levaram em consideração o corpo hídrico em estudo, o Córrego Barnabé, e os padrões de classe 2 de águas doces, do enquadramento da Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005). Segundo a resolução, os valores limites do parâmetro Clorofila-a, para a classe 2, é de 30 µg.L⁻¹, para Turbidez é de 100 unidades nefelométricas de

turbidez (NTU) e para o parâmetro de CDOM, por não existir uma referência direta na resolução para esse parâmetro, pode-se relacionar com o valor limite do parâmetro Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), para a classe 2, que é de 500 mg/L. Em relação aos limites impostos pelo padrão de potabilidade da água para consumo humano (WHO, 2022), valores abaixo de 600 mg/L de SDT são considerados bons para consumo e águas com mais de 1000 mg/L de SDT são consideradas impalatáveis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar a eficiência da sonda MPMS, utilizada no monitoramento da Clorofila-a, CDOM e Turbidez, foi preciso compará-la por meio de duas análises: laboratorial e via sensor. Na análise laboratorial foram escolhidos dois métodos analíticos laboratoriais distintos, a espectrofotometria que analisou o parâmetro Chl-a e a fluorimetria que analisou a Chl-a e CDOM. A análise via sensor foi dividida em duas partes, uma em ambiente laboratorial, com o recebimento e acondicionamento das amostras provenientes do Biorreator do CEPEMA-USP, calibração do sensor, comparação entre os sensores MPMS, TriLux e HANNA e análise das variáveis desejadas. Enquanto que a outra foi *in situ*, com a coleta e aplicação dos sensores devidamente calibrados em situação real de análise *in situ*.

Na análise em ambiente laboratorial foi recebida uma amostra de Clorofila-a (CEPEMA-USP), em concentrações elevadas, Figura 33, propícia para realizar diluições seriadas (1:1000) para serem analisadas por sensores e instrumentos analíticos, não sendo necessário coletar as amostras, somente preservar em temperatura adequada e preparar as mesmas para os procedimentos laboratoriais. Enquanto que no campo, foi necessário realizar coletas em 20 pontos amostrais distintos, preservá-los e analisá-los com o auxílio das sondas, não sendo necessário levar as amostras para laboratório para serem aferidos por métodos analíticos.

Por meio das diluições com as seguintes concentrações: 0; 8; 15,6; 31,25; 62,5; 125; 250; 500; 750 e 1000%, foi possível realizar as análises via sensores de referência no mercado para as variáveis Clorofila-a e Turbidez. Além de analisar a CDOM com a sonda MPMS para ser comparado com o método analítico da fluorimetria.

Figura 33 – Amostra de Clorofila-a cultivada no Biorreator do CEPEMA-USP.



Fonte: Autoria Própria (2022).

5.1 Calibração da Sonda MPMS

O *Multi Parameter Multispectral Sonde* (MPMS) é a peça chave que interliga todos os elementos de validação desta pesquisa. Responsável por servir de objeto central de comparação dos dados de Clorofila-a, CDOM e Turbidez, por meio das duas análises via sensor e via laboratorial.

A calibração da sonda MPMS é parte fundamental da pesquisa a fim de garantir resultados mais precisos nas análises e para realizar a conversão da unidade de medida da sonda (em *counts*) para as unidades de medida de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) e de Turbidez (FTU). A fase de calibração foi a primeira etapa da análise via sensor, tendo sido executada, também, em todos os equipamentos comerciais de referência.

Em relação à sonda MPMS e seu aparato técnico, o módulo desenvolvido, em um arranjo multissensorial, possui três pequenos sensores individuais, os sensores de imersão óptica para medidas de Clorofila-a (Chl-a), Turbidez e Matéria Orgânica Dissolvida Colorida (CDOM).

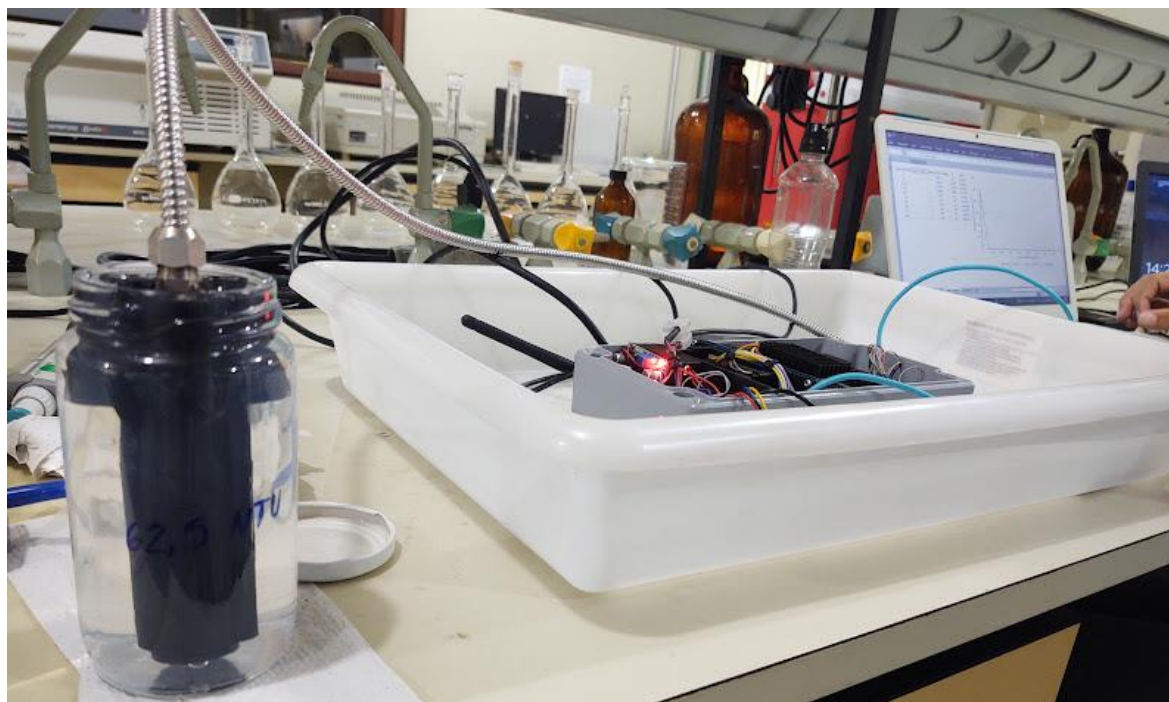
Em vista disso, a sonda MPMS foi calibrada em ambiente laboratorial, em sequência foi validada em laboratório e *in situ*, por comparação com outros sensores referência no mercado, e com os equipamentos analíticos laboratoriais em relação às três variáveis de qualidade da água que a sonda é capaz de aferir (Figura 34 - Uso da sonda MPMS no Lab. de Biogeoquímica Ambiental - Embrapa/SP. Figura 34 - Uso da sonda MPMS no Lab. de Biogeoquímica Ambiental - Embrapa/SP. Figura 34 e 35).

Figura 34 - Uso da sonda MPMS no Lab. de Biogeoquímica Ambiental - Embrapa/SP.



Fonte: Autoria Própria (2022).

Figura 35 - Utilização da sonda MPMS conectado ao Computador.



Fonte: Autoria Própria (2022).

5.1.1 Fluorímetro TriLux

A utilização do fluorímetro TriLux que monitora o parâmetro da Clorofila-a foi imprescindível para o projeto, pois esta sonda havia sido calibrada no mês de novembro de 2022, na fábrica da empresa Chelsea Technologies em Londres, Inglaterra. Tendo sido executada a atualização de *software* e a realização de testes das funcionalidades acopladas no sistema, calibrando a sonda de acordo com os padrões estabelecidos pela empresa, conforme o certificado de Calibração da TriLux (ANEXO A).

Ainda que seja pequeno, portátil e de baixo custo, o fluorímetro digital TriLux, Figura 36, preserva os padrões de qualidade e de desempenho da *Chelsea Technologies Group*, sendo considerado, neste projeto, a sonda referência no mercado para a aferição de Clorofila-a *in situ* e em laboratório. De modo que os dados gerados por ele serviram como referência para a curva de calibração e para comparação com os dados obtidos pela sonda MPMS.

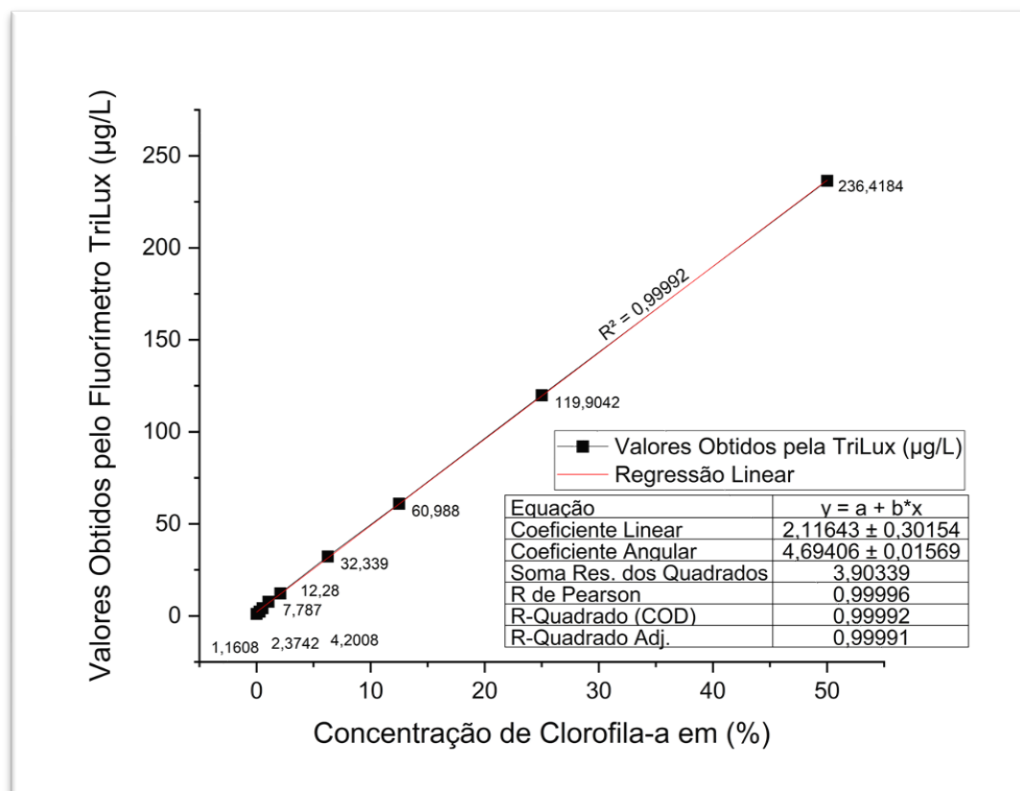
Figura 36 - Fluorímetro Digital de Campo TriLux.



Fonte: Autoria Própria (2022).

Na Figura 37 é apresentada a curva analítica para Clorofila-a das amostras fornecidas pelo CEPEMA-USP, obtida utilizando-se o fluorímetro TriLux da Chelsea. Analisando os dados obtidos pelo fluorímetro em uma faixa específica de concentração de Clorofila-a, entre 0 e 50%, desconsiderando-se os valores obtidos na concentração de 100%, pois se encontrava fora da faixa recomendada do equipamento (0 – 100 $\mu\text{g/L}$), a intensidade de relacionamento linear entre as variáveis do eixo x e y foi considerada bastante forte, exibindo um coeficiente de determinação próximo de 1 ($R^2 = 0,99992$).

Figura 37 - Média de Valores medidos pelo fluorímetro TriLux em relação à concentração de Clorofila-a (0-50%).

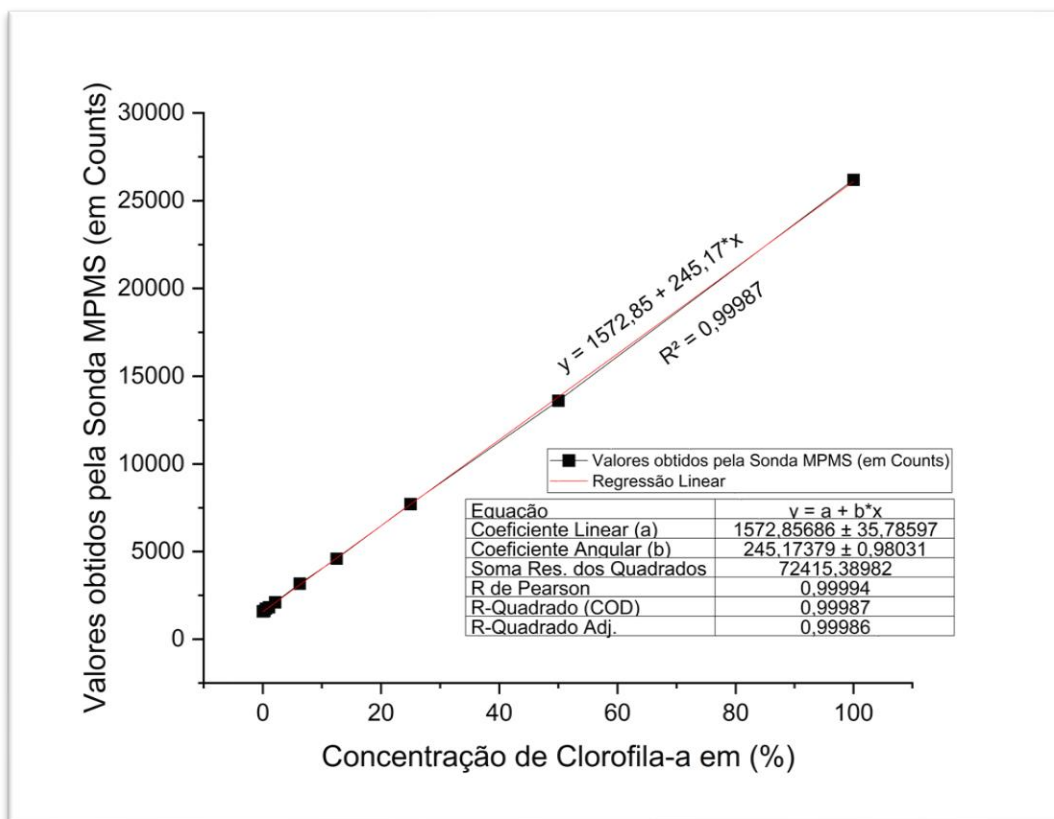


Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Com o elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99992$), foi possível inferir que, para a faixa de atuação (0 – 100 µg/L) estabelecido pela empresa e estabelecidos, o TriLux apresentou um comportamento adequado para servir de calibração da sonda MPMS. O valor máximo que o fluorímetro TriLux foi capaz de aferir foi 236,41 µg/L de Clorofila-a, o que representou a amostra de 50%.

Para realizar a calibração da sonda MPMS, foram utilizadas as mesmas amostras diluídas, nas exatas concentrações para permitir com que valores medidos em *counts* fossem posteriormente convertidos para µg/L, Figura 38.

Figura 38- Média de Valores medidos pela sonda MPMS em relação à concentração de Clorofila-a (0-100%).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A partir dos valores observados pela sonda MPMS, com um elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99987$), foi possível depreender que o sensor apresenta elevada sensibilidade para detectar concentrações pequenas, próximas ao 0% e concentrações maiores, próximas ao 100%. Além de apresentar uma faixa de detecção acima da averiguada para o fluorímetro TriLux, demonstra que a curva padrão está suficientemente precisa nas condições experimentais estabelecidas.

Os dados registrados para o fluorímetro TriLux são apresentados na Tabela 6. O sensor, por ser capaz de realizar múltiplas medições sequenciais, foi capaz de calcular a média de 5 leituras realizadas para o parâmetro Clorofila-a em $\mu\text{g/L}$ para cada faixa de concentração estabelecida.

Tabela 6 - Dados registrados para o fluorímetro TriLux entre concentrações de 0-100% para o parâmetro Clorofila-a.

Concentração (0-100%)	TRILUX ($\mu\text{g/L}$)					MÉDIA ($\mu\text{g/L}$) (quintuplicata)
0,00%	1,268	0,838	1,580	0,743	1,375	1,16
0,26%	2,258	2,511	2,229	2,197	2,676	2,37
0,52%	4,165	4,026	4,564	4,208	4,041	4,20
1,04%	7,298	7,255	8,118	8,115	8,149	7,79
2,08%	11,492	12,175	12,657	12,406	12,670	12,28
6,25%	32,400	32,162	32,037	32,338	32,758	32,34
12,50%	59,765	60,751	61,640	60,575	62,209	60,99
25,00%	117,812	119,683	119,782	120,226	122,018	119,90
50,00%	236,304	236,380	235,802	236,401	237,205	236,42
100,00%	999,999	999,999	999,999	999,999	999,999	999,999

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2023).

Os dados registrados para a sonda MPMS são apresentados na Tabela 7. O sensor, por não vir previamente calibrado para o parâmetro específico, apresenta seus valores em unidades de contagem (*counts*).

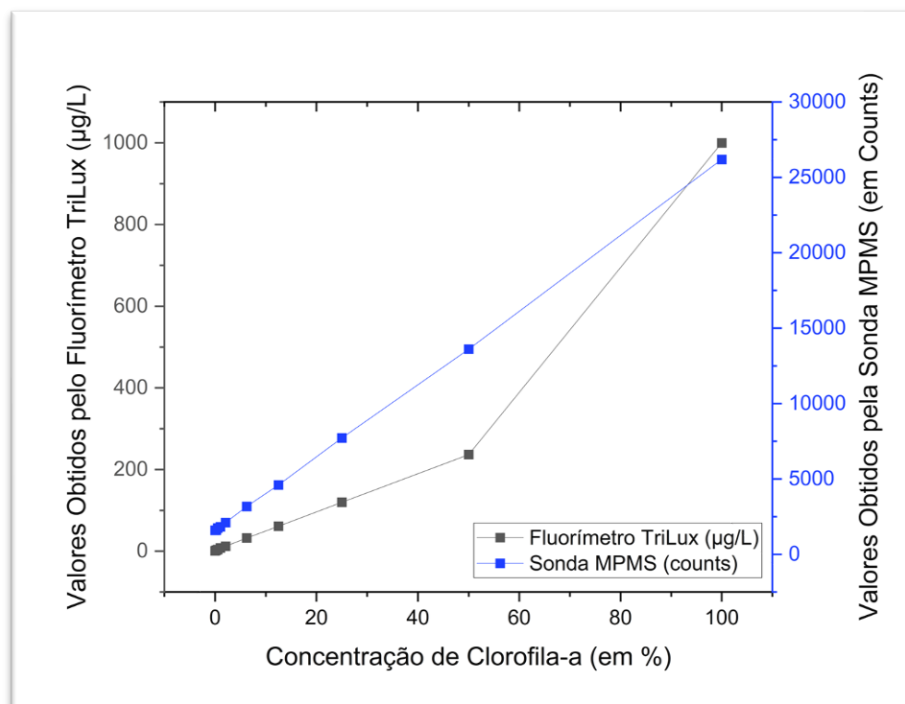
Tabela 7 - Dados registrados para a sonda MPMS entre as concentrações de 0-100%, para o parâmetro Clorofila-a.

Concentração (0-100%)	MÉDIA (em COUNTS) Sonda MPMS
0,00%	1596,10
0,26%	1606,80
0,52%	1747,10
1,04%	1826,50
2,08%	2111,70
6,25%	3176,50
12,50%	4599,10
25,00%	7719,30
50,00%	13608,50
100,00%	26197,10

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Os valores obtidos pelo fluorímetro TriLux e pela sonda MPMS foram plotados em um gráfico com dois eixos Y, onde, para as mesmas amostras nas mesmas concentrações, foram comparados os valores aferidos por ambos os sensores, Figura 39, a seguir. Os eixos Y da figura estão em diferentes unidades e escalas, contudo pode-se perceber o comportamento linear de cada uma das curvas em relação à variação de concentração de Clorofila-a entre 0 e 100%. A linha em azul representa as leituras realizadas pela sonda MPMS (em *counts*) antes de converter para ($\mu\text{g/L}$) e a linha em preto representa as leituras realizadas pelo fluorímetro TriLux (em $\mu\text{g/L}$).

Figura 39 - Valores obtidos pelos sensores MPMS e pela TriLux em relação a concentração de Chl-a (em %).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A partir dos resultados obtidos pelos sensores TriLux ($\mu\text{g/L}$) e MPMS (*counts*), foi possível converter as leituras para ($\mu\text{g/L}$) por meio da interpolação dos valores (em *counts*) na sua faixa correspondente de concentração que foi aferido pela TriLux ($\mu\text{g/L}$). Os valores obtidos pelo fluorímetro e pelo sensor estão apresentados na Tabela 8, a seguir.

Tabela 8 – Valores de Clorofila-a obtidos pelo fluorímetro TriLux ($\mu\text{g/L}$) e pela sonda MPMS ($\mu\text{g/L}$ e em counts).

Concentração de Chl-a (0 - 100%)	TriLux ($\mu\text{g/L}$)	MPMS ($\mu\text{g/L}$) Interpolação	MPMS (counts) (continua)
0,00	1,16	1,03	1596,10
0,26	2,37	5,95	1606,80
0,52	4,20	12,29	1747,10
1,04	7,79	24,87	1826,50
2,08	12,28	49,42	2111,70
6,25	32,34	98,00	3176,50

Concentração de Chl-a (0 - 100%)	TriLux (µg/L)	MPMS (µg/L) Interpolação	MPMS (counts) (conclusão)
12,50	60,99	186,00	4599,10
25,00	119,90	358,00	7719,30
50,00	236,42	529,00	13608,50
100,00	1000,00	707,00	26197,10

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A partir dos dados obtidos pela sonda MPMS, foi possível verificar a correlação entre os valores, calculados por meio da interpolação (µg/L) e os valores aferidos (em *counts*). A regressão linear apresentou um elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99998$) (Figura 40), apresentando uma reta com a seguinte Equação (6):

Equação 6 – Equação da Reta de Calibração da sonda MPMS para a Clorofila-a.

$$y = a + b \cdot x \quad (6)$$

$$y = -29,2353 + 0,01949 \cdot x$$

Onde:

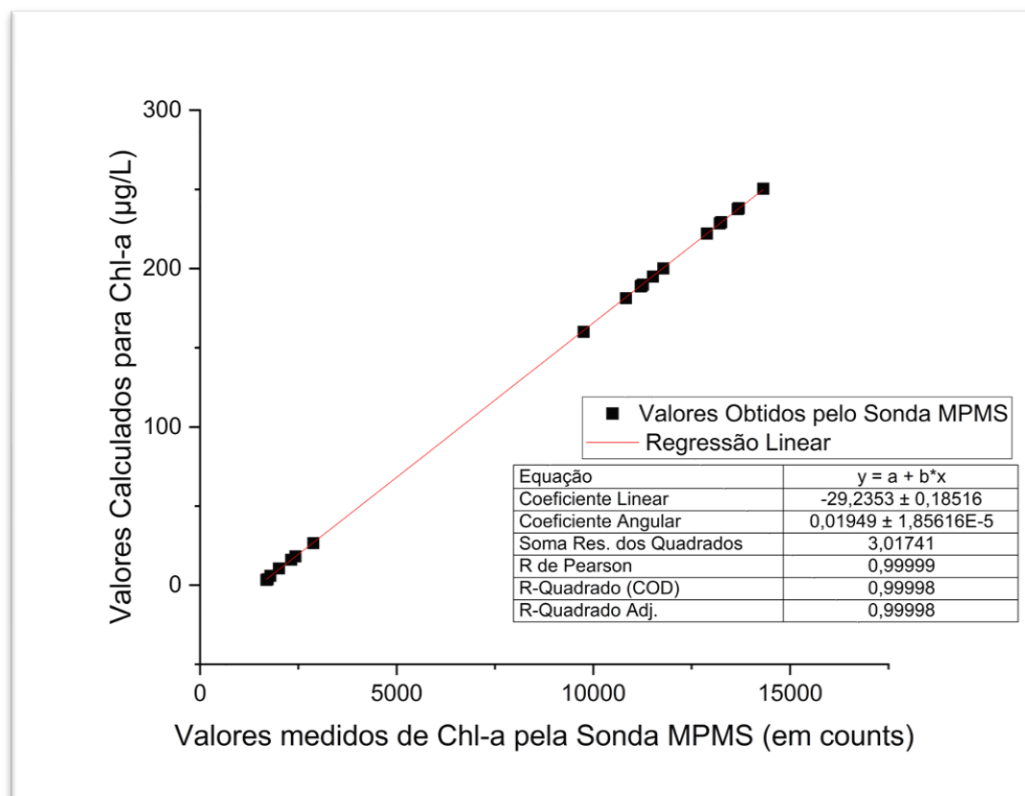
y = concentração de Clorofila-a (µg/L);

a = coeficiente linear

b = coeficiente angular

x = concentração do analito (*counts*)

Figura 40 – Valores calculados para Chl-a ($\mu\text{g/L}$) em relação aos valores medidos pela sonda MPMS (em counts).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Fundamentado na equação acima, foi possível calcular os valores corrigidos de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) a partir da entrada dos valores obtidos pelo sensor (em *counts*). Estes valores foram aqui denominados de valores calibrados de Chl-a ($\mu\text{g/L}$). Os referidos valores são apresentados na Tabela 9, a seguir, em conjunto com os valores de Chl-a estimados por meio da interpolação, os valores medidos (em counts), todos agrupados em relação às porcentagens de Clorofila-a.

Tabela 9 – Comparação entre os valores medidos pela sonda MPMS, os valores interpolados e os valores calibrados em relação aos valores obtidos pelo fluorímetro TriLux.

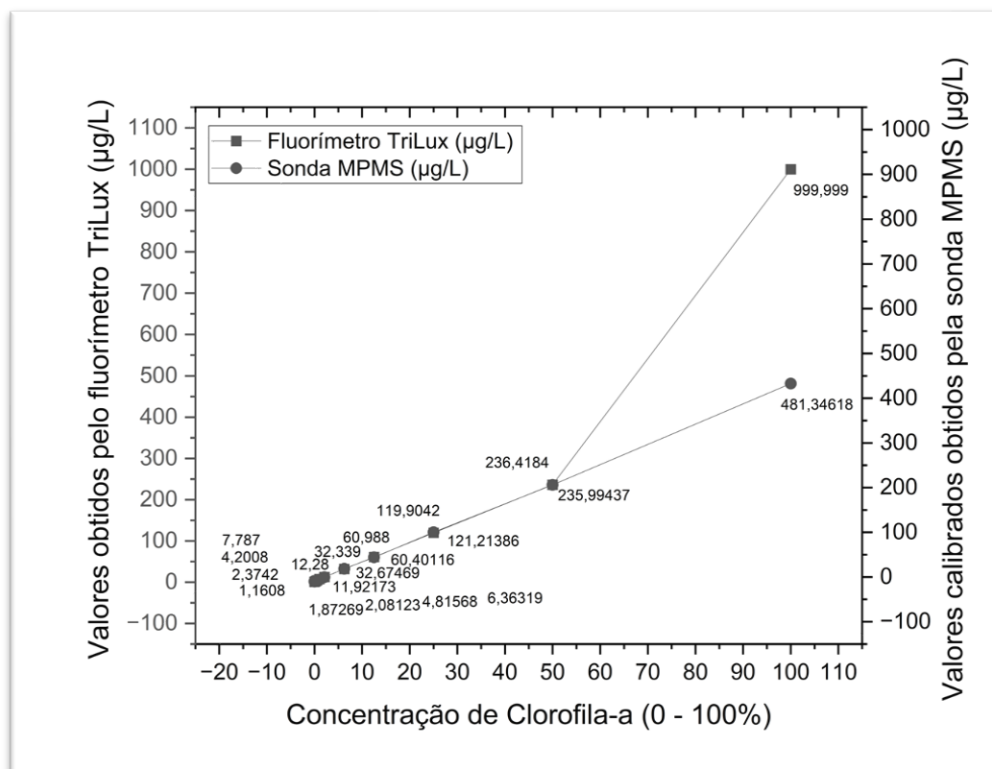
Concentração (0 – 100%)	TriLux ($\mu\text{g/L}$)	MPMS ($\mu\text{g/L}$) Valores Interpolados	MPMS (counts)	MPMS ($\mu\text{g/L}$) Valores Calibrados (continua)
0,00	1,16	1,03	1596,10	1,872689
0,26	2,37	5,95	1606,80	2,081232
0,52	4,20	12,29	1747,10	4,815679

Concentração (0 – 100%)	TriLux (µg/L)	MPMS (µg/L) Valores Interpolados	MPMS (counts)	MPMS (µg/L) Valores Calibrados (conclusão)
1,04	7,79	24,87	1826,50	6,363185
2,08	12,28	49,42	2111,70	11,921733
6,25	32,34	98,00	3176,50	32,674685
12,50	60,99	186,00	4599,10	60,401159
25,00	119,90	358,00	7719,30	121,213857
50,00	236,42	529,00	13608,50	235,994365
100,00	1000,00	707,00	26197,10	481,346179

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Na Figura 41 está evidenciado o comportamento dos dados obtidos por cada sensor de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), para cada valor de concentração (%). Pode-se perceber que ambos apresentaram resultados próximos até a concentração de 50%, onde a TriLux apresentou um ponto fora da curva, evidenciando a saturação da leitura amostral, apresentando uma faixa de detecção menor do que a apresentada pela sonda MPMS.

Figura 41 – Valores obtidos pelo fluorímetro TriLux e valores calibrados pela sonda MPMS em relação à concentração de Clorofila-a (%).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A estatística descritiva dos dados de Clorofila-a para calibração da sonda MPMS é apresentada na Tabela 10. O valor médio de Chl-a para o fluorímetro TriLux foi de 147,74 (µg/L) e para a sonda MPMS foi de 95,86 (µg/L). Essa diferença, se deve à presença do último dado de calibração do TriLux, um *outlier* que tende a elevar o valor da média. O desvio padrão do TriLux foi de 308,57 (µg/L), enquanto que a sonda MPMS apresentou um desvio padrão de 154,59 (µg/L). A variância do fluorímetro foi considerada alta, 95220,43, ao mesmo tempo que a variância da sonda MPMS foi de 23900,25. Ambos os parâmetros estatísticos foram influenciados pelo valor expressivo do *outlier*, no ponto referente a 100% de concentração de Chl-a.

Tabela 10 – Estatística descritiva dos dados de Clorofila-a obtidas pelo fluorímetro TriLux e da sonda MPMS.

Estatística descritiva dos dados de Clorofila-a							
Sensores	Nº total	Média (µg/L)	Desvio Padrão (µg/L)	Variância	Mínimo (µg/L)	Mediana (µg/L)	Máximo (µg/L)
Fluorímetro TriLux	10	147,74514	308,57807	95220,43	1,1608	22,3095	999,999
Sonda MPMS	10	95,86848	154,59705	23900,25	1,87269	22,29821	481,34618

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Contudo, ao se analisar os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005), para a variável Clorofila-a, valores maiores que 30 µg/L para a classe 2 e maiores que 60 µg/L para as classes 3 e 4, serão considerados como sendo fora do propósito quando se trata de enquadramento dos corpos d'água em classes de uso. De modo a priorizar, durante o monitoramento, sondas e sensores que apresentam uma acurácia e uma sensibilidade elevada para a faixa de interesse de 0 – 60 µg/L.

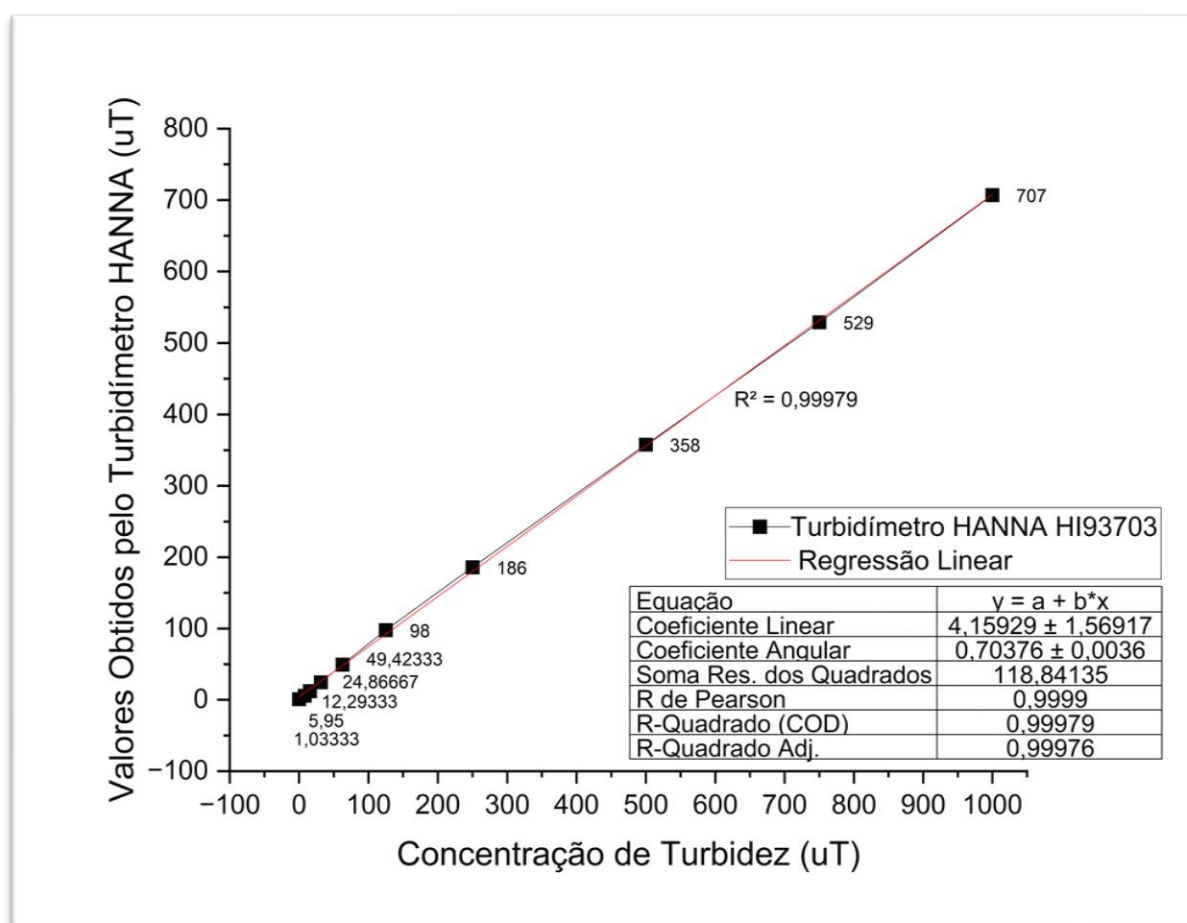
5.1.2 Turbidímetro HANNA

O turbidímetro HI93703 da fabricante HANNA foi tido como o equipamento comercial de referência, disponível para a pesquisa, para realizar a calibração da sonda MPMS em relação ao parâmetro da Turbidez, por realizar medições com alta precisão, tanto em campo quanto em laboratório. O equipamento foi calibrado seguindo o procedimento padrão de fábrica, com três pontos, nas concentrações de 10 (uT), 200 (uT) e 500 (uT). O padrão de turbidez, assumido como 1000 uT, foi estabelecido mediante a utilização da solução YSI 6074, que serviu como base para realizar as diluições seriadas e para efetuar a calibração da sonda MPMS. De acordo com o padrão da empresa YSI, a Unidade Nefelométrica de Turbidez corresponde a uma Unidade Formazina de Turbidez, que por sua vez corresponde a uma unidade de Turbidez (1 NTU = 1 FTU= 1 uT).

Dando continuidade à calibração do sensor em análise nessa pesquisa, foi preciso realizar diluições seriadas (1:1000) da amostra padrão de turbidez

(Copolímeros a base de estireno-divinilbenzeno) para estabelecer diferentes concentrações de turbidez uT. Na Figura 42, estão plotados os dados obtidos pelo turbidímetro HANNA HI93703 em relação à concentração de turbidez entre 0 – 1000 uT. A curva exibiu um elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99979$) e sua variação está bem representada por uma relação linear entre os valores obtidos pelo turbidímetro e as concentrações de Copolímeros a base de estireno-divinilbenzeno.

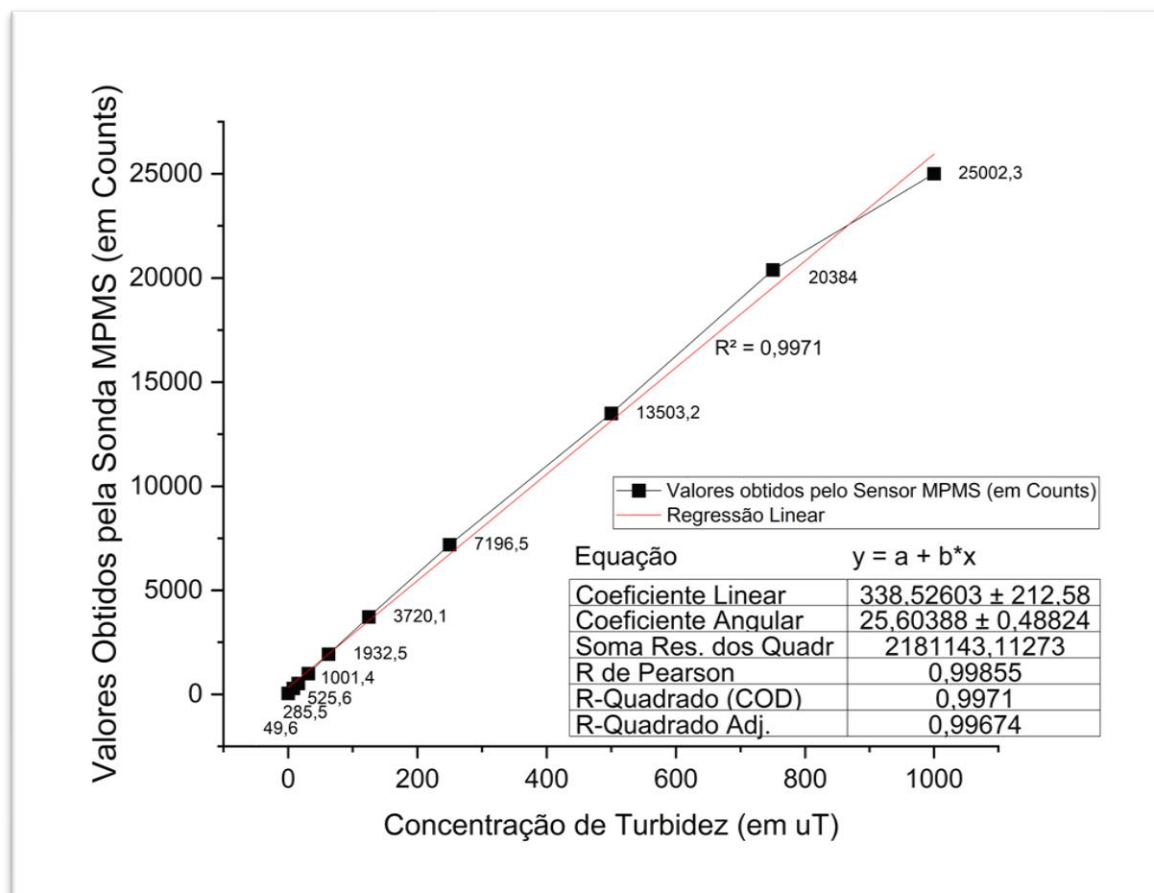
Figura 42 - Curva de Calibração do Turbidímetro HANNA em relação às concentrações da Amostra Padrão YSI 6074.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Na Figura 43 é retratada a curva de calibração da sonda MPMS em relação aos 10 valores de concentração (0-1000 uT) aferidos pelo turbidímetro HANNA. Os valores do sensor estão expressos em *counts* e apresentaram uma boa relação linear ($R^2 = 0,9971$) entre as variáveis. O último ponto da reta, que corresponde a 1000 uT de concentração, apresentou um leve decaimento em relação à tendência, possivelmente resultado da limitação do equipamento, em especial, ao seu *range* de detecção.

Figura 43 - Curva de Calibração da sonda MPMS em relação às concentrações da Amostra Padrão YSI 6074.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A partir dos dados obtidos para Turbidez pela sonda MPMS, foi possível verificar a correlação entre os valores calculados por meio da interpolação em (uT) e os valores aferidos por meio da imersão do sensor na amostra (em *counts*). A regressão linear desses dados plotados apresentou um elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99742$) (Figura 44), apresentando uma reta de acordo com a Equação (7).

Equação 7 - Equação da Reta de Calibração da sonda MPMS para a Turbidez (FTU).

$$y = a + b \cdot x \quad (7)$$

$$y = -4,6126 + 0,02741 \cdot x$$

Onde:

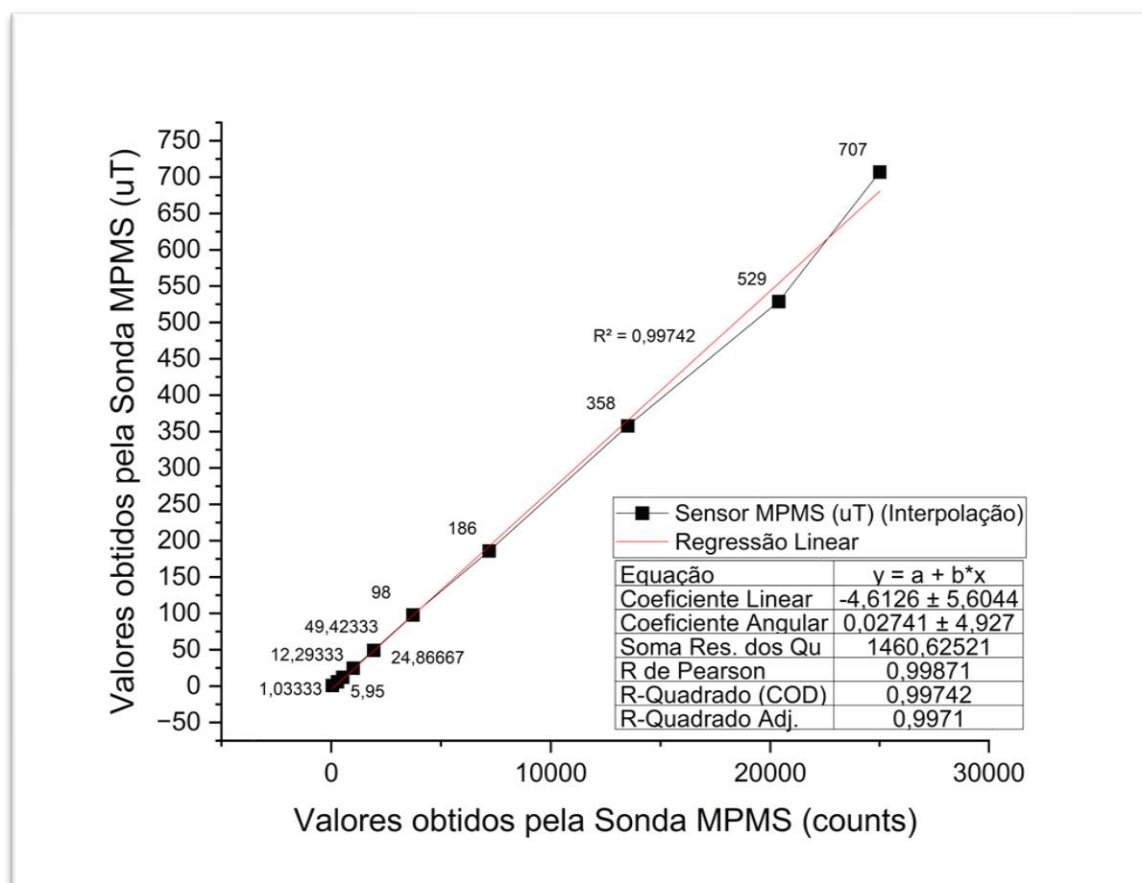
y = concentração de Turbidez (uT);

a = ordenada na origem (intercept)

b = declividade da reta (slope)

x = concentração do analito (counts)

Figura 44 - Valores calculados para Turbidez (uT) em relação aos valores medidos pela sonda MPMS (em counts).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Fundamentado na Equação 7 acima, foi possível calcular os valores corrigidos/calibrados de Turbidez (uT) a partir da entrada dos valores obtidos pelo sensor (em *counts*). Os referidos valores são apresentados na Tabela 11, a seguir, em conjunto com os valores de Turbidez aferidos pelo turbidímetro HANNA e pela sonda MPMS em (*counts*), para cada extrato de concentração de Turbidez, variando entre 0 – 1000 (uT).

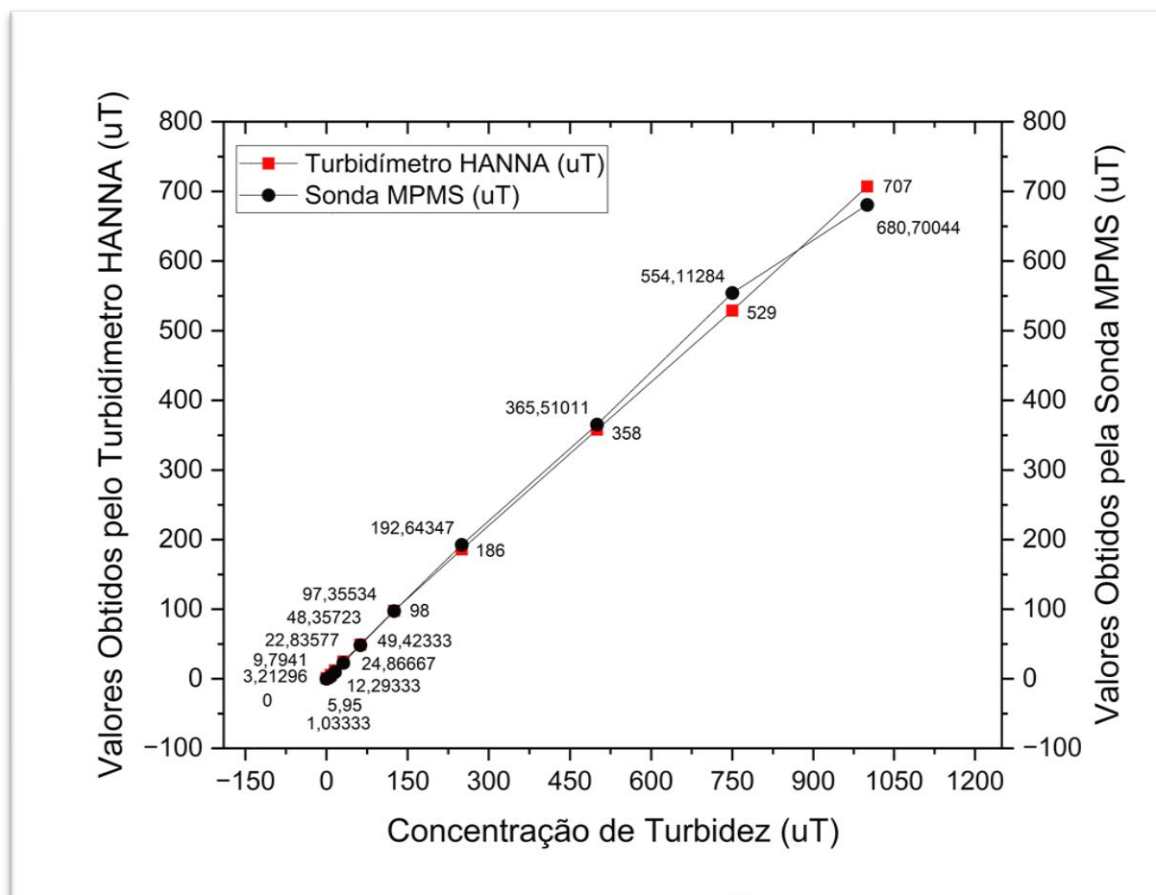
Tabela 11 – Comparação entre os valores medidos pela sonda MPMS (counts) e os valores calibrados em relação aos valores obtidos pelo Turbidímetro HANNA HI93703.

Concentração de Turbidez (uT)	HANNA HI93703 (uT)	Sonda MPMS (counts)	Sonda MPMS Calibrado (uT)
0	1,03333	49,6	-3,25306 (0,0)
8	5,95	285,5	3,21296
15,625	12,29333	525,6	9,7941
31,25	24,86667	1001,4	22,83577
62,5	49,42333	1932,5	48,35723
125	98	3720,1	97,35534
250	186	7196,5	192,64347
500	358	13503,2	365,51011
750	529	20384	554,11284
1000	707	25002,3	680,70044

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

O comportamento dos dados obtidos por cada sensor de Turbidez ($\mu\text{g/L}$), para cada valor de concentração uT é retratado na Figura 45. Nota-se que os valores plotados para cada concentração ficaram bastante agregados, demonstrando a proximidade das leituras, em razão da sensibilidade dos sensores e de apresentarem boa capacidade de leitura óptica para um mesmo *range* de valores. No primeiro ponto da curva, para a concentração de 0 uT, a sonda MPMS apresentou um valor negativo de Turbidez (-3,25 uT), resultado incongruente com o conceito deste parâmetro de qualidade da água, que representa o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la, provocada por partículas que são maiores que o comprimento de onda da luz branca, o que impossibilita a aferição de resultados verdadeiros negativos, sendo estes valores considerados como zero unidades formazina de turbidez (CETESB, 2016). O valor negativo apresentado na amostra pode ser uma interferência negativa devido à presença de cor (partículas que absorvem luz), tamanho da partícula, densidade da partícula (SADAR, 2007).

Figura 45 – Valores obtidos pelo Turbidímetro HANNA HI93703 e valores calibrados pela sonda MPMS em relação à concentração de Turbidez (FTU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A estatística descritiva para calibração da sonda MPMS, referente aos dados de Turbidez, é apresentada na Tabela 12. Os valores médios de Turbidez para o turbidímetro HANNA e para a sonda MPMS foi de 197,16 uT e 197,45 uT, respectivamente. Essa pequena diferença se deve à capacidade similar, que ambos os sensores apresentam de realizar as leituras de Turbidez. O desvio padrão do turbidímetro HANNA foi de 250,91 uT, valor muito próximo da sonda MPMS, que apresentou um desvio padrão de 250,26 uT. Enquanto que a mediana dos sensores foi de 73,71 uT para o HI93703 e de 72,86 uT para a sonda MPMS para o número total de 10 amostras de concentrações diferentes.

Tabela 12 – Estatística descritiva dos dados de Turbidez obtidos pelo turbidímetro HANNA e pela sonda MPMS.

Estatística descritiva dos dados de Turbidez							
Equipamentos	Nº total	Média (uT)	Desvio Padrão (uT)	Variância	Mínimo (uT)	Mediana (uT)	Máximo (uT)
Turbidímetro HANNA HI93703	10	197,1566	250,9083	62955,011	1,0333	73,7116	707
Sonda MPMS	10	197,4522	250,2606	62630,4078	0,0	72,8562	680,70

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Para a finalidade de se realizar o enquadramento dos corpos d'água em classes de uso, observando-se os limites para as classes 1, 2, 3 e 4 (BRASIL, 2005), as faixas de interesse para a variável Turbidez é de 0 – 40 – 100 uT. Valores muito acima da faixa de interesse (> 100 uT) são considerados fora de propósito para a finalidade em questão.

5.2 Concentração das Variáveis Via Sensor

Com o intuito de validar a sonda MPMS, foi necessário comparar os dados obtidos pelo sensor em análise nesta pesquisa, em relação a outros equipamentos comerciais, como o Fluorímetro TriLux da Chelsea Technologies, que monitora a Clorofila-a e o Turbidímetro HI93703 da HANNA, que monitora o parâmetro da Turbidez, enquanto que a pesquisa não dispunha de uma sonda de referência que aferisse a matéria orgânica dissolvida colorida (CDOM), prejudicando a comparação deste parâmetro em questão. A análise via sensor foi realizada em ambiente controlado, no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna/SP, entre os dias 12 e 16 de dezembro de 2022.

Para o parâmetro Clorofila-a, a sonda MPMS foi comparado com o sensor TriLux da *Chelsea Technologies*, referência no mercado para o monitoramento de Clorofila-a. Para a aplicação desta tecnologia na pesquisa, ela precisou ser calibrada na fábrica da Chelsea Technologies em Londres, na Inglaterra, por meio do auxílio financeiro do Mestrado ProfÁgua, para garantir a precisão da tecnologia ao ser aplicada em ambiente de campo e de laboratório. O serviço prestado pela empresa

incluiu uma inspeção e checagem interna, uma atualização do *firmware* e a calibração em si. O certificado de calibração do Fluorímetro Digital TriLux, código do produto: ESR-2125-022, nº de série: 2125-022-030, se encontra no ANEXO A .

Em relação ao parâmetro da Turbidez, a sonda MPMS foi comparada com o Turbidímetro HANNA HI 93703, também considerado modelo no mercado nacional e internacional. Enquanto que o parâmetro de CDOM foi aferido pela sonda MPMS, porém não contávamos com as sondas de Matéria Orgânica Dissolvida Cromófora/Matéria Orgânica Dissolvida Fluorescente - EXO fDOM Smart Sensor¹² da fabricante YSI, tampouco com o sensor de CDOM/fDOM da AQUAREAD¹³ para realizar as comparações com as sondas consideradas referências no mercado.

5.2.1 Clorofila-a

A análise via sensor para o parâmetro Clorofila-a foi realizada comparando-se os valores obtidos pelo fluorímetro TriLux e pela sonda MPMS, com amostra de água da CEPEMA-USP. Da amostra original, foi possível executar uma série de diluições que estabeleceram diferentes concentrações de Chl-a variando de 0 – 100%, o que permitiu que os sensores fossem comparados entre si para a mesma amostra e para a mesma concentração. Os valores obtidos pelos sensores, para cada faixa de concentração estão expostos na Tabela 13, a seguir.

Tabela 13 – Valores de Clorofila-a obtidos pelo Fluorímetro TriLux e pela sonda MPMS (em µg/L) para cada concentração de Chl-a (em %).

Concentração de Clorofila-a (0 – 100%)	Fluorímetro TriLux (µg/L)	Sonda MPMS (µg/L) (continua)
0,00	1,16	1,87
0,26	2,37	2,08
0,52	4,20	4,82
1,04	7,79	6,36
2,08	12,28	11,92
6,25	32,34	32,68

¹² Fonte: (YSI, 2023a)

¹³ Fonte: (AQUAREAD, 2023)

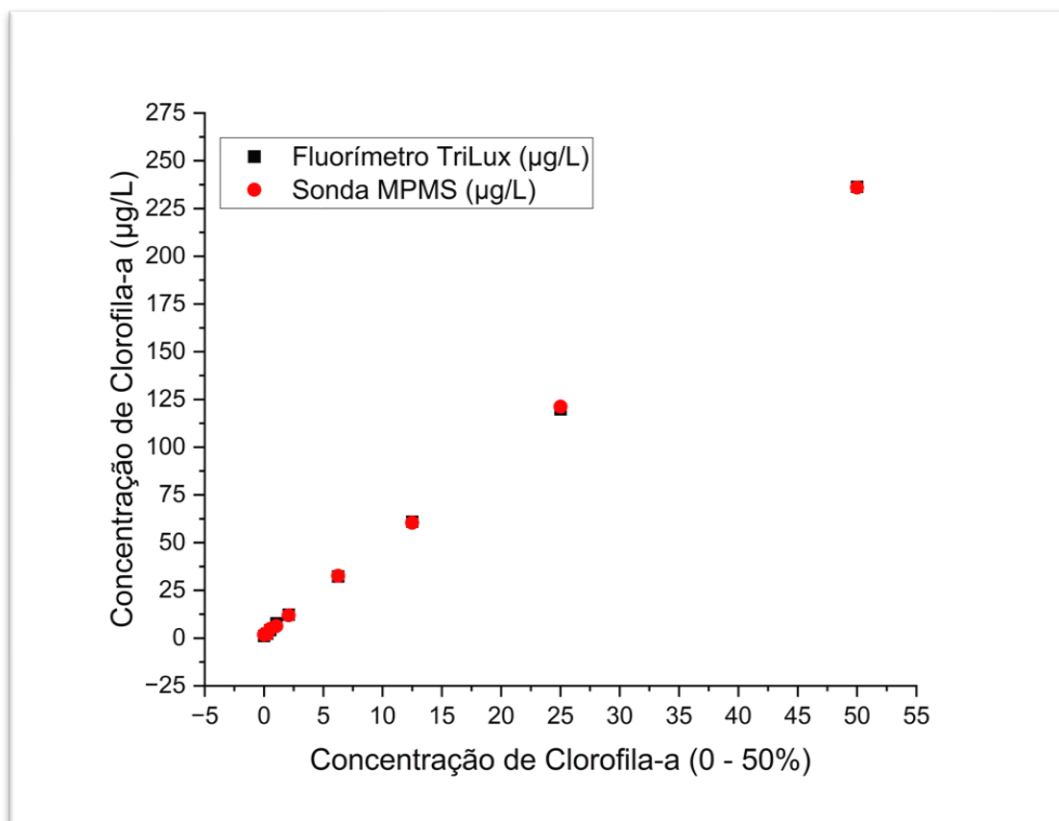
Concentração de Clorofila-a (0 – 100%)	Fluorímetro TriLux (µg/L)	Sonda MPMS (µg/L) (conclusão)
12,50	60,99	60,40
25,00	119,90	121,217
50,00	236,42	235,99
100,00	999,99	481,35

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Para analisar os resultados apresentados foi necessário considerar os dados produzidos até a concentração de 50%, pois, a partir desse ponto, o fluorímetro TriLux não foi mais capaz de realizar medições, passando a considerar a amostra como saturada (999,99 µg/L). Este fato é devido à faixa de detecção dinâmica do fluorímetro, que foi calibrada para 0 – 100 µg/L, garantido pela empresa Chelsea Technologies (AGSOLVE, 2021). O *range* dinâmico é configurável para até 1000 µg/L, segundo as especificações de desempenho do equipamento, disponível no site da empresa (CHELSEA TECHNOLOGIES, 2023), porém o equipamento disponível para uso no projeto, não dispunha desta configuração atualizada, o que prejudicou a leitura e garantia de precisão dos valores elevados (> 100 µg/L) de Clorofila-a.

Os dados obtidos pelo fluorímetro TriLux e pela sonda MPMS, entre 0 – 50% de concentração de Chl-a foram plotados para servir de comparação visual e gráfica, Figura 46.

Figura 46 - Concentrações de Clorofila-a obtidas pelo Fluorímetro TriLux e pela Sonda MPMS, em $\mu\text{g/L}$, em relação à concentração de Clorofila-a variando de 0 – 50%.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Por conseguinte, na análise via sensor, para concluir sobre a validação da sonda MPMS em relação ao parâmetro Clorofila-a, prosseguiu-se para a comparação estatística das médias por meio do Teste *t-Student*, para duas amostras independentes. Os dados foram processados e calculados no OriginPro 2023, considerando a hipótese nula (H_0) de que as médias são iguais ou a hipótese alternativa (H_1) de que as médias são distintas. A Tabela 14, apresenta os resultados da estatística descritiva dos dois sensores, TriLux e MPMS, incluindo a média o desvio padrão, o erro padrão da média e a mediana das amostras, enquanto que a Tabela 15 exhibe os valores calculados estatisticamente para o Teste t, os graus de liberdade, o t estatístico e o valor-p do conjunto para facilitar a tomada de decisões estatísticas sobre as amostras.

Tabela 14 – Estatística descritiva do teste t-Student relativa aos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), por meio da aplicação da análise via sensor com utilização do Fluorímetro TriLux e da sonda MPMS.

Estatística descritiva dos dados de Clorofila-a – Análise Via Sensor					
Sensores	Nº total	Média ($\mu\text{g/L}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g/L}$)	Erro Padrão da Média	Mediana ($\mu\text{g/L}$)
Fluorímetro TriLux ($\mu\text{g/L}$)	9	53,05	79,01222	26,33741	12,28 6
Sonda MPMS ($\mu\text{g/L}$)	9	53,03744	79,05523	26,35174	11,92
Diferença	9	0,01256		37,25686	0,29
Geral	18	53,04372	76,67398	18,07223	12,1

O Erro Padrão da Média da diferença, foi calculado assumindo-se a condição de que a variância das amostras é igual. Fonte: Elaborado no Software OriginPro (2023).

Tabela 15 - Estatística do Teste t-student aplicado na análise via sensor para o parâmetro clorofila-a.

Estatísticas do Teste-t			
	t _{calculado}	Graus de Liberdade	Prob> t (p-valor)
Assume que as variâncias são iguais	3,37E-4	16	0,99974
Não assume que as variâncias são iguais (Correção de Welch)	3,37E-4	16	0,99974

Hipótese nula (H_0): média 1 – média 2 = 0. Hipótese alternativa: média 1 – média 2 \neq 0.

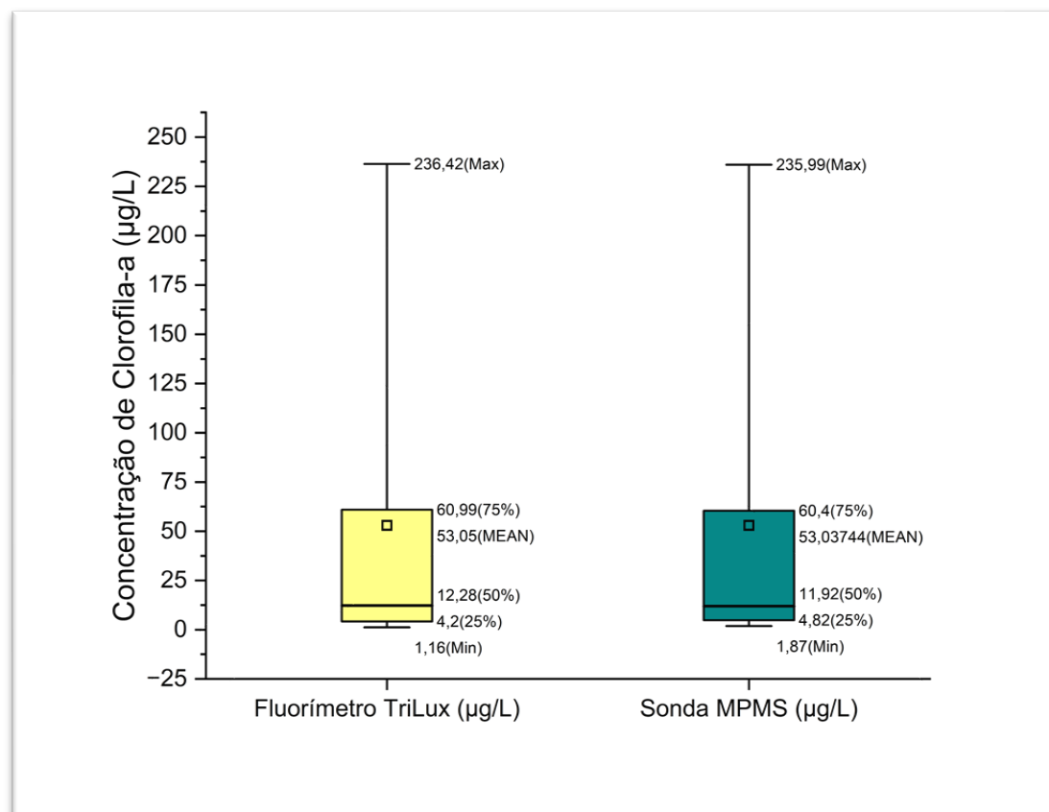
Fonte: Elaborado no Software OriginPro (2023).

Com o nível descritivo (p-valor) é possível concluir sobre as hipóteses nulas sem precisar recorrer a uma tabela de valores críticos da distribuição F. Isto é, se o p-valor for menor que o nível de significância escolhido (normalmente 5%), a hipótese nula é rejeitada. Caso contrário aceita-se a hipótese de que as médias são iguais, ao nível de significância de 5% (SANTOS, 2016).

Com relação ao fluorímetro TriLux e à sonda MPMS, não houve diferença significativa da média dos valores obtidos para o parâmetro Clorofila-a (*t-student*, $p > 0,05$). O teste retornou um p-valor de 0,99974, que é maior do que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), o que significa que a hipótese nula não foi rejeitada, de que as duas médias são iguais. Isto significa que, podemos afirmar com 95% de confiança que a capacidade de aferir valores de concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), tanto da sonda quanto do fluorímetro, a capacidade é igual. Este resultado valida a sonda MPMS em relação ao parâmetro Clorofila-a, por meio da análise via sensor, já que estatisticamente a diferença entre a média das duas amostras não foi significativamente diferente de zero.

A distribuição dos dados também foi apresentada por meio de gráficos de *boxplot*, gerados no software *OriginPro 2023* (Figura 47). O *boxplot* em amarelo, representa o conjunto de dados obtidos pelo fluorímetro TriLux, enquanto que o em verde representa os dados obtidos pela sonda MPMS. Os gráficos em questão foram formados pelo primeiro (25%) e terceiro quartil (75%), pela média e pela mediana (50%) dos conjuntos de dados. As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor, e do quartil superior até o valor máximo do conjunto de dados. Os valores de 53,05 $\mu\text{g/L}$ e 53,03744 $\mu\text{g/L}$, para as médias do TriLux e do MPMS, respectivamente, evidenciaram a proximidade dos valores, que não apresentou diferença significativa ($\alpha = 5\%$).

Figura 47 - Gráfico Boxplot representando a concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) para o Fluorímetro TriLux e a Sonda MPMS.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Avaliando a figura supracitada, analisando-se a simetria do conjunto de dados, nota-se que a linha da mediana está mais próxima ao 1º quartil, indicando que ambos os conjuntos possuem dados assimétricos positivos. O intervalo interquartil dos dados do fluorímetro TriLux e da sonda MPMS foram, respectivamente $56,79 \mu\text{g/L}$ e $55,58 \mu\text{g/L}$, assinalando que os dados obtidos pelo fluorímetro estão mais dispersos em torno da medida de centralidade, apesar de apresentarem valores muito próximos. Em relação às distâncias entre os pontos mínimos até a caixa e da caixa até o ponto máximo, para o fluorímetro, as caudas inferior e superior foram de $3,04 \mu\text{g/L}$ e de $175,43 \mu\text{g/L}$, enquanto que para o sensor, a cauda inferior foi de $2,94 \mu\text{g/L}$ e a cauda superior, de $175,59 \mu\text{g/L}$, apontando que os valores mais altos da distribuição estão muito mais distantes entre si do que os valores menores, que estão mais próximos. Por fim, considerando a concentração de Clorofila-a de 0 – 50%, não foi verificada a ocorrência de valores extremos, os denominados *outliers*, indicando que o conjunto de dados não possui valores discrepantes.

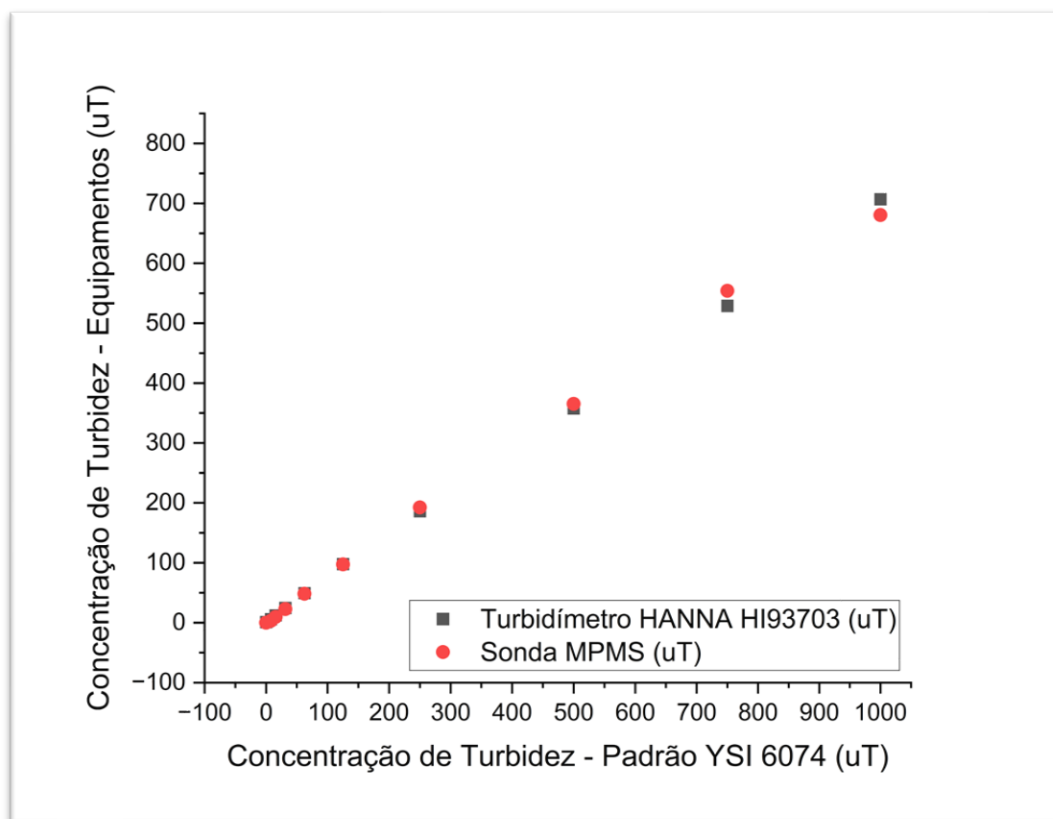
Na literatura, Guerreiro e Faria, (2010); Silva (2017) e Bennion *et al.*, (2019) desenvolveram protótipos capazes de quantificar a Clorofila-a presente na água. Ao compará-los com outros sensores de referência no mercado, também encontraram resultados positivos, similares aos deste estudo, que validam o potencial de uso desses equipamentos. Enquanto que Friedrichs *et al.*, (2017) desenvolveram um sensor que possui um amplo espaço para melhorar, mas que, por enquanto está adequado para os objetivos de sua pesquisa.

5.2.2 Turbidez

A análise via Sensor para o parâmetro da Turbidez foi realizada por meio da comparação dos valores obtidos pelo turbidímetro HANNA HI93703 e pela sonda MPMS. A amostra utilizada para realizar a análise foi proveniente do Padrão YSI – 6074 (YSI, 2023b). Da amostra original (1000 uT), foi possível executar uma série de diluições que estabeleceram diferentes concentrações de turbidez variando de 0 – 1000 FTU, o que permitiu que os sensores fossem comparados entre si, para a mesma amostra e mesma concentração. Os valores obtidos pelos sensores, para cada faixa de concentração derivada da amostra padrão de formazina, estão expostos na Figura 48, onde os valores obtidos pelo sensor estão sendo representado por bolas vermelhas no gráfico, enquanto que os valores do turbidímetro estão sendo simbolizados por um quadrado preto.

Para as seguintes concentrações: 0,0; 8,0; 15,625; 31,25; 62,5 e 125 (uT), os valores plotados para ambos os sensores estão praticamente sobrepostos entre si, apresentando um forte potencial de correlação entre os dados da figura a seguir. Enquanto que os valores obtidos para as concentrações elevadas (> 250 uT), com estes equipamentos portáteis, apresentaram uma tendência de distanciamento, em Unidades Formazina de Turbidez.

Figura 48 – Concentração de Turbidez obtida pelo turbidímetro HANNA (uT) e pela sonda MPMS (uT) em relação às concentrações de Turbidez obtidas por meio da diluição seriada da amostra padrão YSI 6074 (uT).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Do mesmo modo como foi executado para o parâmetro anterior, prosseguiu-se para a comparação estatística das médias por meio do Teste *t-Student* bicaudal, para duas amostras independentes de Turbidez (uT). Os dados foram processados e calculados no OriginPro 2023, considerando a hipótese nula (H_0) de que as médias são iguais e a hipótese alternativa (H_1) de que as médias são distintas. As análises são feitas para aceitar ou rejeitar a hipótese de nulidade. A Tabela 16, apresenta os resultados da estatística descritiva dos dois sensores, HANNA e MPMS, incluindo a média, o desvio padrão, o erro padrão da média e a mediana das amostras, enquanto que a Tabela 17 exhibe os valores calculados estatisticamente para o Teste *t*-, os graus de liberdade (n), o *t* estatístico (*t* calculado) e o valor-*p* do conjunto para facilitar a tomada de decisões estatísticas sobre as amostras, considerando o nível de significância ($\alpha=0,05$).

Tabela 16 - Estatística descritiva relativa aos dados de Turbidez (FTU), por meio da aplicação da análise via sensor com utilização do Turbidímetro HANNA HI93703 e da sonda MPMS.

Estatística descritiva dos dados de Turbidez – Análise Via Sensor					
Sensores	Nº total	Média (uT)	Desvio Padrão (uT)	Erro Padrão da Média	Mediana (uT)
HANNA HI93703 (uT)	10	197,15667	250,90837	79,34419	73,71167
Sonda MPMS Calibrado (uT)	10	197,45223	250,26068	79,13938	72,85629
Diferença	10	-0,29556		112,0649	1,04971
Geral	20	197,30445	243,90132	54,53799	73,38934

O Erro Padrão da Média da diferença, foi calculado assumindo-se a condição de que a variância das amostras é igual. Fonte: Elaborado no Software OriginPro (2023).

Tabela 17 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via sensor para o parâmetro da Turbidez.

Estatísticas do Teste-t			
	t_{calculado}	Graus de Liberdade	Prob> t (p-valor)
Assume que as variâncias são iguais	-0,00264	18	0,99792
Não assume que as variâncias são iguais (Correção de Welch)	-0,00264	17,99988	0,99792

Hipótese nula (H0): média 1 – média 2 = 0. Hipótese alternativa: média 1 – média 2 ≠ 0.
Fonte: Elaborado no Software OriginPro (2023).

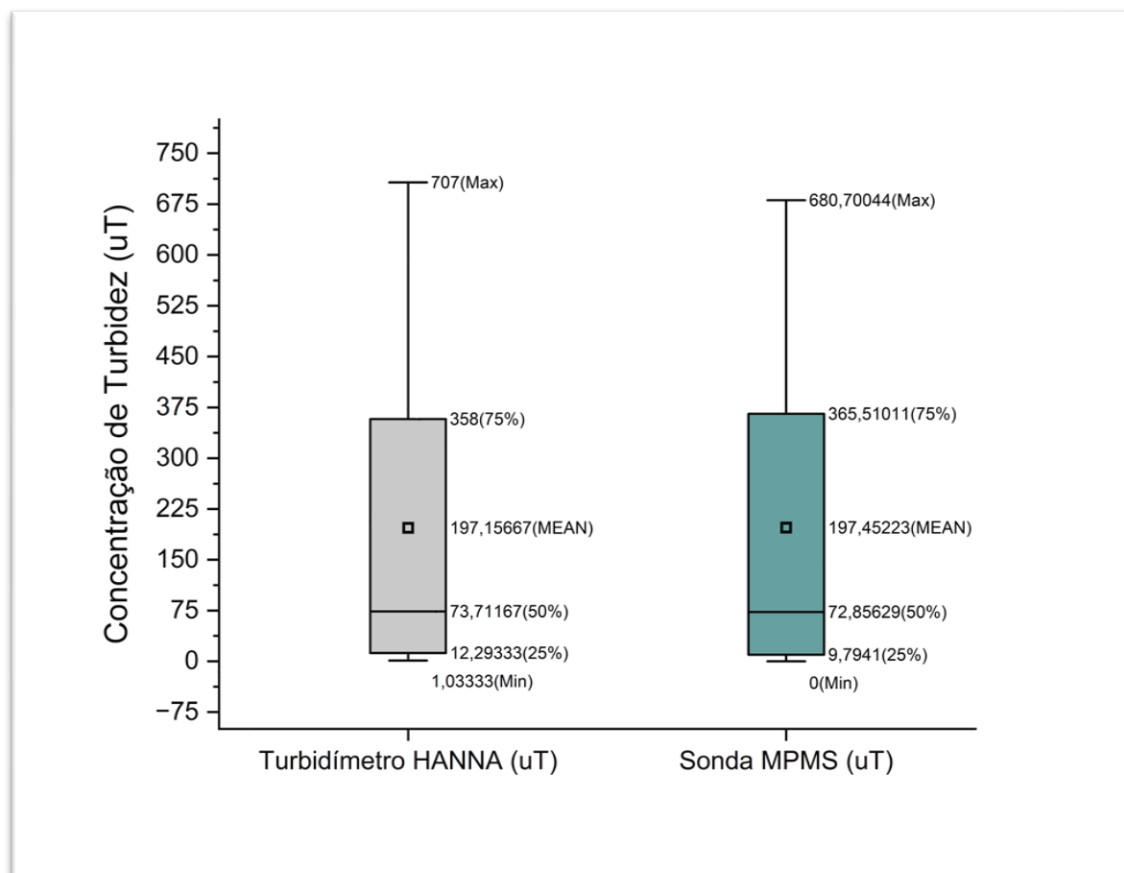
Para analisar o parâmetro da Turbidez, também foi executado o Teste *t-student* bicaudal para os conjuntos de dados analisados, assumindo que a variância de ambos os grupos seja igual, com um nível de significância de 0,05 ($\alpha = 5\%$).

Com relação ao turbidímetro HANNA e à sonda MPMS, não houve diferença significativa da média dos valores obtidos para o parâmetro da Turbidez (*t-student*,

$p > 0,05$). O teste retornou um p-valor de 0,99792, que é maior do que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), o que significa que a hipótese nula não foi rejeitada, de que as duas médias são iguais. Isto significa que podemos afirmar com 95% de confiança que a capacidade de aferir valores de concentração de Turbidez (uT), tanto da sonda quanto do turbidímetro, é igual. Este resultado pesa a favor da validação da sonda MPMS em relação à Turbidez, por meio da análise via sensor, já que estatisticamente a diferença entre a média dois grupos não foi significativamente diferente de zero.

A distribuição dos dados também foi apresentada por meio de gráficos de *boxplot*, gerados no software *OriginPro 2023* (Figura 49). O *boxplot* em cinza claro, representa o conjunto de dados obtidos pelo turbidímetro, enquanto que o em verde representa os dados obtidos pela sonda MPMS. Os gráficos em questão foram formados pelo primeiro (25%) e terceiro quartil (75%), pela média e pela mediana (50%) dos conjuntos de dados. As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor, e do quartil superior até o valor máximo do conjunto de dados. Os valores de 197,15667 e 197,45223, para as médias do Fluorímetro e do MPMS, respectivamente, evidenciaram a proximidade dos valores, que não apresentaram diferença significativa ($\alpha = 5\%$).

Figura 49 - Gráficos Boxplot representando a concentração de Turbidez (uT) para o Turbidímetro HANNA HI93703 e a Sonda MPMS.



Elaborado pelo autor no Software OriginPro (2023).

Avaliando os dados apresentados na figura supracitada, e analisando-se a simetria do conjunto de dados, nota-se que a linha da mediana está mais próxima ao 1º quartil, indicando que ambos os conjuntos possuem dados assimétricos positivos. O intervalo interquartil dos dados do turbidímetro HANNA e da sonda MPMS foram, respectivamente 345,71 uT e 355,72 uT, assinalando que os dados obtidos pelo sensor estão mais dispersos em torno da medida de centralidade. Em relação às distâncias entre os pontos mínimos até o *boxplot* e da caixa até o ponto máximo, para o turbidímetro, as caudas superior e inferior foram de 349 uT e de 11,26 uT, enquanto que para o sensor, a cauda superior foi de 315,19 uT e a cauda inferior, de 9,79 uT, apontando que os valores mais altos da distribuição estão mais distantes entre si e os valores menores estão mais próximos. Por fim, não foi verificada a ocorrência de valores extremos, os denominados *outliers*, indicando que o conjunto de dados não possuem valores discrepantes.

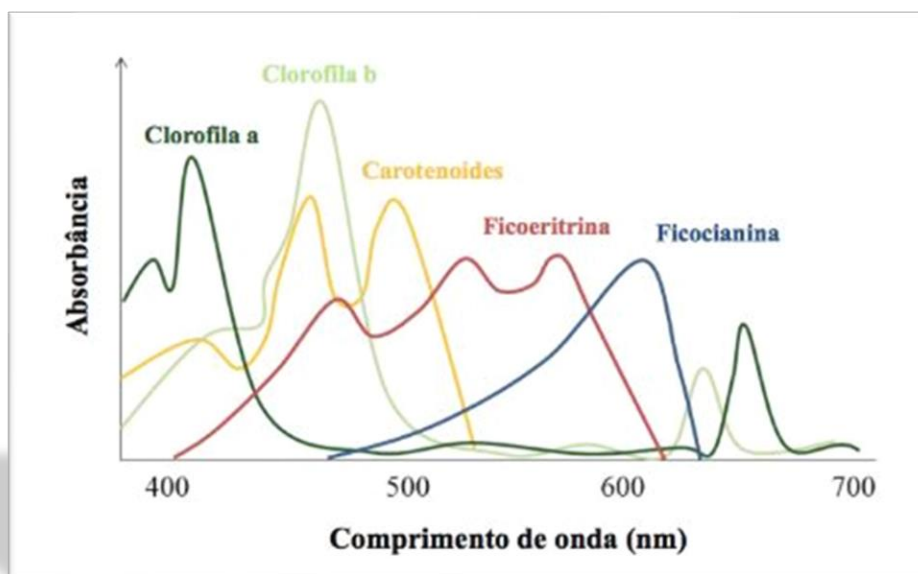
Na literatura, há relatos de trabalhos que desenvolveram protótipos capazes de quantificar a turbidez presente na água. Ao compará-los com outros sensores de campo e de laboratório que são referência no mercado, os pesquisadores encontraram boas correlações entre os dados, gerando resultados positivos, similares aos deste estudo, que validam o potencial de uso desses equipamentos (PUTRA; ROCELLINE; SYAHPUTRA, 2022); (GILLET; MARCHIORI, 2019) e (KOYDEMIR *et al.*, 2019). Enquanto que (KOVAČIĆ; AŠPERGER, 2019) desenvolveram um turbidímetro que se configura interessante e viável para ser usado em laboratórios para facilitar o aprendizado de forma didática.

5.3 Concentração das Variáveis Via métodos Analíticos Laboratoriais

A análise Laboratorial se baseou na aferição das variáveis de qualidade da água, por meio do procedimento técnico, método e instrumentação analítica que se faz presente dentro do laboratório. Nesta etapa, a Clorofila-a foi aferida por meio da espectrofotometria e por meio da fluorimetria, tomando-se como referência os procedimentos descritos na seção 10200H do Standard Methods (APHA; AWWA; WEF, 2017). A Matéria Orgânica Dissolvida Colorida (CDOM), foi analisada por meio do escaneamento de faixa de comprimentos de onda, por meio da fluorimetria. Enquanto que a Turbidez não foi analisada via métodos analíticos laboratoriais.

Todos os métodos ópticos podem subestimar ou sobrestimar a concentração de Clorofila-a, devido, em parte, à sobreposição das bandas de absorção e de fluorescência de pigmentos acessórios e de produtos da degradação da clorofila, coexistentes no momento de análise da amostra. Tanto a feofitina-a, quanto a feoforbidina-a são produtos comuns gerados na degradação da Clorofila-a. Estes produtos podem chegar a interferir na quantificação da clorofila, porque estes absorvem luz e fluorescência na mesma região do espectro que a Chl-a, como pode ser visto na Figura 50.

Figura 50 – Absorbância relativa dos pigmentos fotossintéticos em função do comprimento de onda da luz no espectro eletromagnético.



Fonte: (GOULART, 2019).

Segundo a literatura padrão, a espectrofotometria é executada antes da fluorimetria, pois se faz necessário calibrar a fluorimetria via espectrofotometria com uma amostra proveniente de uma mesma fonte, possibilitando, assim, atingir resultados aceitáveis no método fluorimétrico (APHA; AWWA; WEF, 2017).

5.3.1 Clorofila-a

Em relação ao preparo do parâmetro Clorofila-a, após realizar a coleta e a preservação da amostra, procede-se com a aferição prévia da concentração de Chl-a, por meio do sensor TriLux, para verificar os limites de detecção para o parâmetro desejado. A amostra de 3 L resultante desta primeira diluição prévia, que atendeu à faixa de detecção do sensor, foi considerada o novo 1000% de concentração, e a partir daí deu-se prosseguimento às diluições seriadas.

A análise via métodos analíticos laboratoriais para o parâmetro Clorofila-a foi realizada comparando-se os valores obtidos pelo Espectrofotômetro BEL SP 2000 UV, pelo Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse e pela sonda MPMS. A amostra utilizada para realizar a análise foi proveniente do Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA-USP) da cidade de Cubatão/SP.

Da amostra original, foi possível executar diluições seriadas que estabeleceram diferentes concentrações de Chl-a variando de 0 – 100%, o que permitiu que a sonda MPMS fosse comparada com o espectrofotômetro e com o fluorímetro, para a mesma amostra e para a mesma concentração. Os valores médios obtidos pelos dispositivos, para cada faixa de concentração, para as variáveis Clorofila-a e Feofitina-a, estão expostos na Tabela 18, a seguir. Ambos os equipamentos foram zerados com acetona (90%), que foi colocada em uma cubeta e depois inserida no equipamento para leitura e controle das amostras. Em cada faixa de concentração, no método espectrofotométrico foram realizadas três leituras (triplicata), para daí se extraírem as médias de cada concentração, enquanto que no fluorimétrico, foram realizadas 5 leituras (quintuplicata) para cada extrato de concentração de Chl-a.

Tabela 18 - Valores de Clorofila-a obtidas pelos métodos de espectrofotometria e por fluorimetria em ($\mu\text{g/L}$) para cada concentração de Chl-a em (%).

Técnica Aplicada	Espectrofotometria		Fluorimetria	
Equipamento Utilizado (réplicas)	Espectrofotômetro BEL SP 2000 UV ($\mu\text{g/L}$) (média das triplicatas)		Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse ($\mu\text{g/L}$) (média das quintuplicatas)	
Concentração de Clorofila-a (%)	Concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$)	Concentração de Feofitina-a ($\mu\text{g/L}$)	Concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$)	Concentração de Feofitina-a ($\mu\text{g/L}$)
0,00	0,000	0,000	0,072	0,184
0,26	-0,137*	1,000	0,019	0,148
0,52	-2,465*	3,519	0,287	1,093
1,04	1,506	-0,164*	0,696	2,463
2,08	2,151	0,185	1,440	5,261
6,25	5,340	1,305	5,665	16,814
12,50	15,686	-2,370*	12,352	33,187
25,00	18,913	4,762	15,129	49,291
50,00	37,380	16,198	37,041	104,748
100,00	80,545	31,284	15,770	123,486

(*) Valores negativos foram convertidos para o valor zero (0). Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

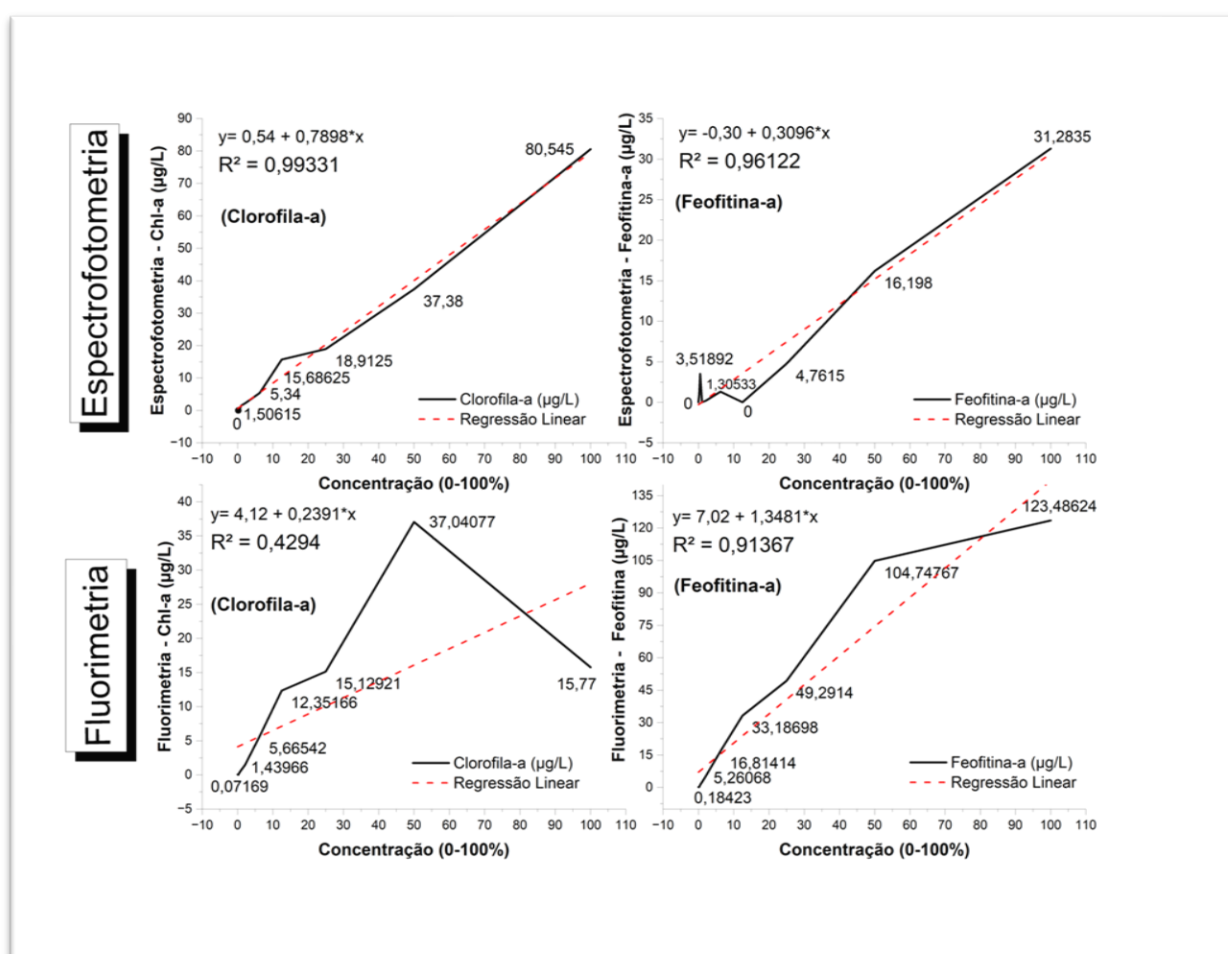
Para analisar os resultados apresentados foi necessário considerar todos dados produzidos entre 0 – 100%, para ter um panorama geral sobre o comportamento das amostras, independente da presença de *outliers*. Para os valores mais baixos de Chl-a (em %), o espectrofotômetro da empresa BEL Engineering, não foi capaz de aferir corretamente a absorbância da amostra antes e depois da acidificação, o que resultou em valores negativos de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) e Feofitina-a ($\mu\text{g/L}$). Para efeitos de análise, os valores negativos apresentados na pesquisa foram, para fins de simplificação, tratados como sendo nulos (0), que foi o caso dos valores obtidos nas concentrações de 0,26% e de 0,52% para a Chl-a ($\mu\text{g/L}$) e nas concentrações de 1,04% e de 12,50% para Feofitina-a ($\mu\text{g/L}$).

A espectrofotometria e a fluorimetria, apesar de serem técnicas amplamente difundidas no ambiente laboratorial, sofrem com a possibilidade de haver interferências nas amostras durante suas leituras. Por exemplo, na leitura do parâmetro Chl-a, a espectrofotometria e a fluorimetria estão ambas sujeitas à interferência de pigmentos como clorofila b e c, além dos feopigmentos, que são subprodutos da degradação da Chl-a, como é o caso da Feofitina-a. O produto da degradação da Clorofila-a pode interferir na determinação do parâmetro ao absorver luz e fluorescer na mesma região do espectro que a Chl-a. A existência de feopigmentos na amostra de água pode contribuir na propagação de erros significativos na concentração de Clorofila-a. Além disso, a presença de outras comunidades fitoplanctônica tem elevado potencial de influenciar nas medições de Chl-a, da mesma forma como a presença de turbidez e partículas em suspensão na amostra que é aferida nos equipamentos (SANTOS *et al.*, 2003).

Os valores de Clorofila-a e de Feofitina-a mensurados pelos dois equipamentos analíticos laboratoriais, variando entre 0 – 100% de concentração, foram todos condensados em um único gráfico com 4 painéis, que foram plotados para facilitar a comparação visual e gráfica, Figura 51. Em cada painel está sendo representada a curva de valores obtidos para cada parâmetro e para cada método de aferição, além da reta de regressão linear, da equação da reta e do coeficiente de determinação (R^2). Para evitar que os painéis ficassem poluídos com muita informação, alguns valores obtidos não estão sendo representados numericamente, porém estão agregando a curva de valores para Chl-a e Feofitina-a.

A regressão linear dos dados de Chl-a determinados por espectrofotometria apresentou um elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99331$), indicando que o modelo linear se ajustou bem à amostra. Em contrapartida, a relação entre os valores de Chl-a obtidos por meio da fluorimetria apresentou uma correlação moderada ($R^2 = 0,4294$), assinalando que apenas 42,94% da variação dos valores obtidos para a Chl-a ($\mu\text{g/L}$) pode ser explicada pela relação entre a concentração em %, eixo x, e em $\mu\text{g/L}$, eixo y.

Figura 51 - Valores de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) e de Feofitina-a ($\mu\text{g/L}$) obtidos pelos métodos de espectrofotometria e de fluorimetria, em relação à variação de concentração da amostra entre (0-100%).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A partir da análise dos dados apresentados na figura acima, fica perceptível a elevada presença de Feofitina-a nas amostras, especialmente, a que foi analisada por intermédio da fluorimetria, sendo capaz de mensurar a concentração de 123,49 $\mu\text{g/L}$ de Feofitina-a. Este valor é considerado elevado, já que, para a mesma concentração (100%), para o parâmetro Clorofila-a, foi mensurado somente 15,77

$\mu\text{g/L}$. Sendo o valor maior, inclusive, do que o observado para Chl-a no método espectrofotométrico, que foi de $80,55 \mu\text{g/L}$. Um possível motivo para tamanha degradação da amostra foi a variação de temperatura que as amostras de Clorofila-a sofreram entre as leituras sem acidificação e com acidificação. Durante esse período, as amostras saíram da temperatura ambiente e foram alocadas sob refrigeração, na geladeira do laboratório, cobertos com papel laminado e expostos a uma baixa iluminação, permanecendo por cerca de 3h até a próxima medida, com a adição do ácido, novamente em temperatura ambiente. Este fato, associado a mudanças de intensidade de luz que atinge as amostras e o tempo prolongado de inatividade de leitura de absorvância, prejudicou as medidas obtidas pelo aparelho.

De acordo com Smith *et al.*, (2007), não existem padrões comercialmente disponíveis para a quantificação da Feofitina-a, de tal modo que, na pesquisa, não foi possível gerar dados de validação separados para esse parâmetro. Além disso, foram gerados dados demasiadamente incongruentes para a Feofitina-a, apoiando-se nas equações fluorimétricas, apresentando concentrações negativas e, em alguns casos, coeficientes de variação tão elevados quanto 300%. Isto, para eles, se deve a erros associados ao método analítico e às equações fluorimétricas.

Para Arar e Collins, (1997) a fluorescência é relacionada à temperatura, com maior sensibilidade ocorrendo em temperaturas mais baixas. Segundo está exposto no método, a temperatura ambiente não deve flutuar mais do que $\pm 3^\circ\text{C}$ entre calibrações, ou será necessário recalibrar o fluorímetro. Este preceito não foi evitado, ao variar tão bruscamente da temperatura ambiente para uma temperatura de resfriamento, variando mais de 3°C , sem a realização de uma recalibração.

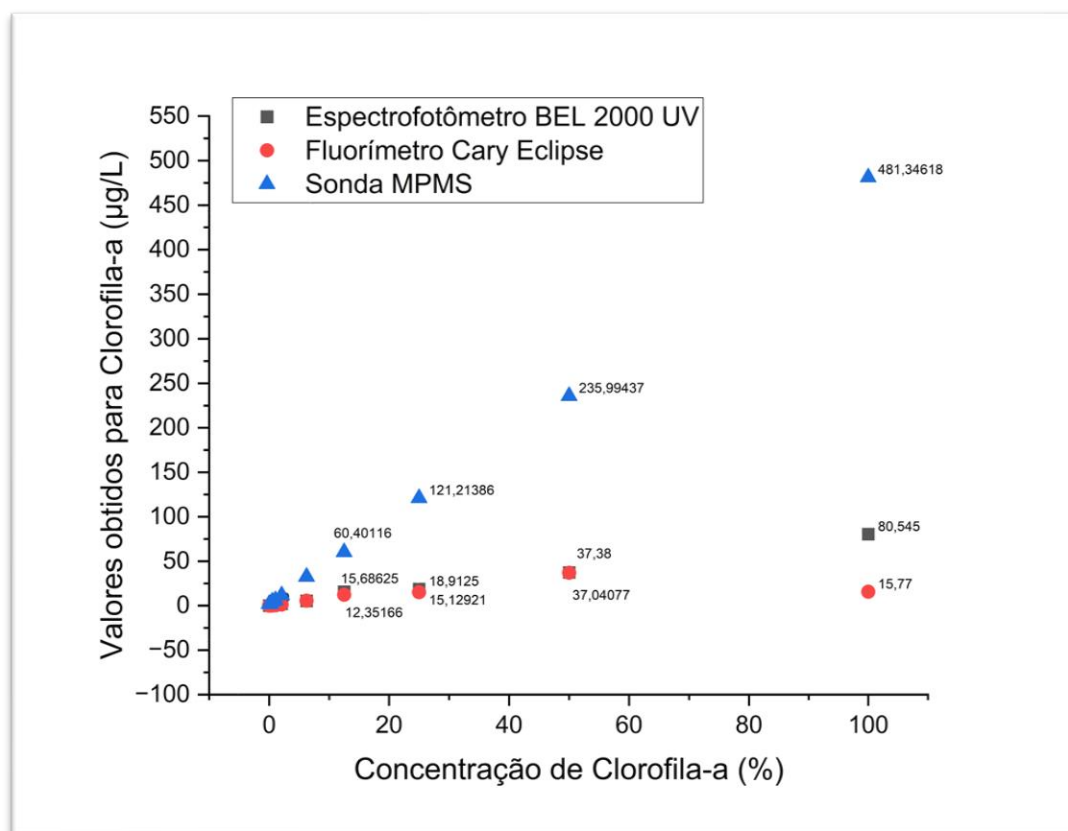
Outro fator que contribuiu bastante para a propagação de erros foi a não utilização do reagente padrão de Clorofila-a, que não estava disponível para a equipe do projeto utilizar, além do fato de ser muito caro para aquisição de um sachê com 10 mg, que seria utilizado apenas uma vez na pesquisa. De acordo com a literatura de referência, o padrão de Clorofila-a é utilizado na calibração do espectrofotômetro e do fluorímetro para garantir resultados mais precisos (APHA; AWWA; WEF, 2017).

É amplamente relatado na literatura que as equações fluorimétricas utilizadas para calcular a Clorofila-a e a Feofitina-a apresentam acurácia quando estes são os dois únicos componentes presentes na amostra, o que foi o caso das amostras de

Chl-a provenientes do CEPEMA–USP, que foi produzido em biorreator. A razão de resposta antes para depois da acidificação (r) também influencia a precisão das determinações da Chl-a corrigida e da Feofitina-a. É sugerido na literatura que a acidificação para corrigir a Feofitina-a prejudica a detecção da Clorofila-a, em vez de melhorá-la, além de ser recomendado que esta etapa seja abandonada. O uso do método de fluorescência sem acidificação ou do método cromatográfico deve ser considerado, pois estes conferem resultados mais precisos para a determinação da Clorofila-a (SMITH *et al.*, 2007).

Os dados obtidos pela sonda MPMS, listados na Tabela 13, para a concentração de Chl-a, além dos dados obtidos por meio da fluorimetria e da espectrofotometria, Tabela 18, foram plotados para servir de comparação visual e gráfica (Figura 52). Novamente, levando-se em conta a finalidade do enquadramento dos corpos de água em classes, o limite de interesse é de no máximo 100 $\mu\text{g/L}$ de Chl-a presentes na amostra.

Figura 52 - Concentração de Clorofila-a em $\mu\text{g/L}$ obtida pela sonda MPMS, pelo fluorímetro Cary Eclipse e pelo Espectrofotômetro BEL 2000 UV, em relação à concentração de Clorofila-a variando de 0 – 100%.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Do gráfico acima, é possível visualizar o comportamento dos três equipamentos em relação às mesmas concentrações em (%). A sonda MPMS, nitidamente apresentou resultados de Chl-a mais elevados em relação aos apresentados pelos outros dois métodos. Essa diferença de valores tão grandes entre a sonda MPMS e os métodos analíticos pode ser explicada pela ausência do reagente padrão de Clorofila-a, que seria utilizado no primeiro passo da calibração analítica. Contudo, foi necessário a utilização de testes estatísticos, pois não há como inferir e tomar decisões, somente com a análise gráfica dos dados plotados.

Em sequência, prosseguiu-se com a comparação estatística das médias por meio do Teste *t-Student* bicaudal, para duas amostras independentes, assumindo variâncias iguais. Neste caso, tem-se as seguintes hipóteses:

H₀ – Hipótese de Nulidade: Para aplicar o teste, o pesquisador começa fazendo a hipótese de que as médias são iguais.

H₁ – Hipótese Alternativa: é o resultado complementar de H₀, em que ao menos uma das médias seja diferente das demais.

Pelo fato de o teste relacionar duas amostras independentes, foi necessário realizá-lo para cada método de comparação, espectrofotométrico e fluorimétrico. A Tabela 19, apresenta os resultados da estatística descritiva da sonda MPMS e do espectrofotômetro BEL 2000 UV, que incluem a média, o desvio padrão, o erro padrão da média e a mediana das amostras, enquanto que a seguinte, Tabela 20, exhibe os valores calculados estatisticamente para o Teste -t, os graus de liberdade, o t estatístico e o valor-p do conjunto para facilitar a tomada de decisões estatísticas sobre as amostras.

Tabela 19 - Estatística descritiva relativa aos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), por meio da aplicação da análise via métodos analíticos laboratoriais com utilização do Espectrofotômetro BEL 2000 UV e da sonda MPMS.

Estatística descritiva dos dados do Espectrofotômetro para Clorofila-a – Análise via métodos analíticos laboratoriais					
Sensores	Nº total	Média ($\mu\text{g/L}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g/L}$)	Erro Padrão da Média	Mediana ($\mu\text{g/L}$)
Espectrofotômetro BEL 2000 UV	10	16,15207	25,63638	8,10694	3,74542
Sonda MPMS	10	95,86848	154,59705	48,88788	22,29821
Diferença	10	-79,7164		49,55549	-18,55279
Geral	20	56,01027	115,34633	25,79222	9,14246

O Erro Padrão da Média da diferença foi calculado assumindo-se a condição de que a variância das amostras é igual. Fonte: Elaborado pelo autor no Software OriginPro (2023).

Tabela 20 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via métodos analíticos laboratoriais para o parâmetro da clorofila-a, por meio da Espectrofotometria.

Estatísticas do Teste-t – Via métodos Analíticos Laboratoriais - Espectrofotometria			
	t_{calculado}	Graus de Liberdade	Prob> t (p-valor)
Assume que as variâncias são iguais	-1,60863	18	0,1251
Não assume que as variâncias são iguais (Correção de Welch)	-1,60863	9,4946	0,1404

Hipótese nula (H0): média 1 – média 2 = 0. Hipótese alternativa: média 1 – média 2 \neq 0.

Fonte: Elaborado pelo Autor no Software OriginPro (2023).

Levando em consideração o Espectrofotômetro BEL 2000 UV e a sonda MPMS, não houve diferença significativa das médias dos valores obtidos para o parâmetro Clorofila-a (*t-student*, $p > 0,05$). O teste retornou um p-valor de 0,1251, que é maior do

que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), significando que a hipótese nula não foi rejeitada, de que as duas médias são iguais. Isto significa que podemos afirmar com 95% de confiança que a capacidade de aferir valores de concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), tanto da sonda quanto do espectrofotômetro, é similar. Este resultado valida a sonda MPMS em relação ao parâmetro de Clorofila-a, por meio da análise via métodos analíticos laboratoriais, com aplicação da espectrofotometria, já que estatisticamente a diferença entre a média das duas amostras não foi significativamente diferente de zero.

Enquanto que, se for considerado o método Fluorimétrico, tem-se os resultados da Tabela 21, que apresenta a estatística descritiva da sonda MPMS e do espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse, que incluem a média, o desvio padrão, o erro padrão da média e a mediana das amostras. Dando continuidade, a Tabela 22 exibe os valores calculados estatisticamente para o Teste-t, os graus de liberdade, o t estatístico e o valor-p do conjunto para facilitar a tomada de decisões estatísticas sobre as amostras.

Tabela 21 - Estatística descritiva relativa aos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), por meio da aplicação da análise via métodos analíticos laboratoriais com utilização do Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse e da sonda MPMS.

Estatística descritiva dos dados do Fluorímetro para a Clorofila-a – Análise via métodos analíticos laboratoriais					
Sensores	Nº total	Média ($\mu\text{g/L}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g/L}$)	Erro Padrão da Média	Mediana ($\mu\text{g/L}$)
Espectro- fotômetro de Fluorescência Cary Eclipse	10	8,84692	11,80503	3,73308	3,55254
Sonda MPMS	10	95,86848	154,59705	48,88788	22,29821
Diferença	10	-87,02156		49,0302	-18,74567
Geral	20	52,3577	115,672	25,86504	9,14246

O Erro Padrão da Média da diferença, foi calculado assumindo-se a condição de que a variância das amostras é igual. Fonte: Elaborado pelo autor no Software OriginPro (2023).

Tabela 22 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via métodos analíticos laboratoriais para o parâmetro Clorofila-a, por meio da Fluorimetria.

Estatísticas do Teste-t – Via métodos Analíticos Laboratoriais - Fluorimetria			
	t_{calculado}	Graus de Liberdade	Prob> t (p-valor)
Assume que as variâncias são iguais	-1,77486	18	0,09283
Não assume que as variâncias são iguais (Correção de Welch)	-1,77486	9,10495	0,10928

Hipótese nula (H0): média 1 – média 2 = 0. Hipótese alternativa: média 1 – média 2 ≠ 0.

Fonte: Elaborado pelo Autor no Software OriginPro (2023).

Levando em consideração o Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse da Agilent Technologies e a Sonda MPMS, não houve diferença significativa das médias dos valores obtidos para o parâmetro da Clorofila-a (*t-student*, $p > 0,05$). Assumindo que as variâncias são iguais, o teste retornou um p-valor de 0,09283, que é maior do que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), significando que não se rejeita a hipótese nula, de que as duas médias são iguais. Isto significa que, podemos afirmar com 95% de confiança que a capacidade de aferir valores de concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), tanto da sonda quanto do espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse, é similar. Este resultado conta a favor da validação da sonda MPMS em relação ao parâmetro Clorofila-a, por meio da análise via métodos analíticos laboratoriais, com aplicação da fluorimetria, já que estatisticamente a diferença entre a média das duas amostras não foi significativamente diferente de zero.

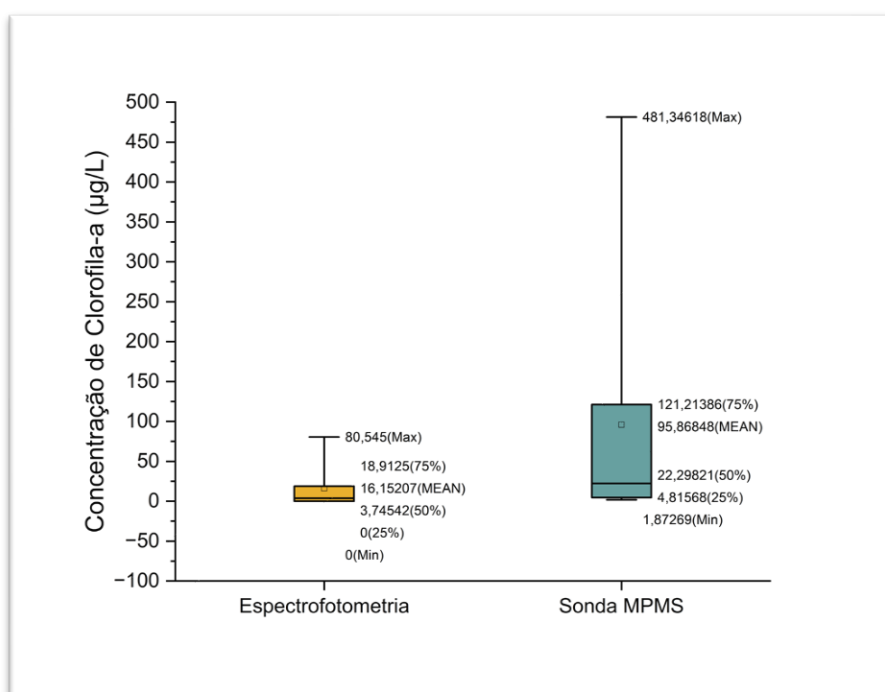
O fluorímetro Cary Eclipse contou com uma coleta rápida de dados, com uma taxa de varredura de até 24.000 nm/min, em que se pode fazer a varredura de todo o intervalo de comprimentos de onda em menos de 3 segundos e coletar 80 pontos por segundo. A rápida coleta de dados permitiu medições cinéticas, enquanto a fibra ótica permitiu medições remotas de amostras.

A medição fluorimétrica da Clorofila-a é até 50 vezes mais sensível que a espectrofotometria, permitindo a análise de amostras muito menores de água e a detecção em níveis mais baixos (ARAR; COLLINS, 1997). Portanto, esta técnica é

amplamente utilizada já que a concentração de Clorofila-a varia consideravelmente entre locais e com a estação do ano, e em geral é baixa ($< 0,1 \mu\text{g/L}$). As medições do fluorímetro estão sendo rotineiramente feitas por instrumentos, sondas, implantadas no campo ao lado de *data loggers* digitais e outros sensores ambientais. As medições de Clorofila-a e outros pigmentos também estão sendo cada vez mais utilizadas para validar observações e estimativas deste parâmetro, feitas por satélite, para aferir a biomassa fitoplanctônica e suas distribuições espaço temporais (SMITH *et al.*, 2007).

A distribuição dos dados também foi apresentada por meio de gráficos de *boxplot*, gerados no software *OriginPro 2023*, Figura 53. O *boxplot* em laranja, representa o conjunto de dados obtidos pelo Espectrofotômetro BEL 2000 UV, enquanto que o em verde representa os dados obtidos pela sonda MPMS, como descrito anteriormente na Figura 47. Os valores de $16,15 \mu\text{g/L}$ e $95,87 \mu\text{g/L}$, para as médias do espectrofotômetro BEL 2000 UV e da sonda MPMS, respectivamente, evidenciaram a grande diferença dos valores das médias, enquanto que o Teste-t, não apresentou diferença significativa entre as médias ($\alpha = 5\%$).

Figura 53 - Gráfico *Boxplot* representando a concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) para o Espectrofotômetro BEL 2000 UV e a Sonda MPMS.

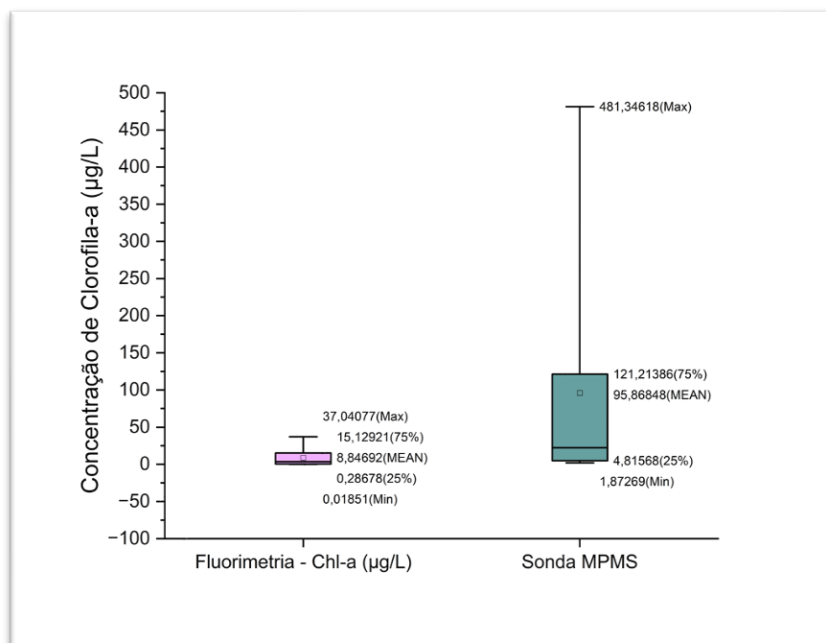


Fonte: elaborado pelo autor no Software *OriginPro* (2023).

Analisando-se a simetria do conjunto de dados, apresentados na figura acima, nota-se que a linha da mediana está mais próxima ao 1º quartil, indicando que ambos os conjuntos possuem dados assimétricos positivos. Os intervalos interquartílicos dos dados do espectrofotômetro BEL 2000 UV e da sonda MPMS foram, respectivamente 18,91 µg/L e 116,40 µg/L, assinalando que os dados obtidos pela sonda MPMS estão mais dispersos em torno da medida de centralidade. Em relação às distâncias entre os pontos mínimos até a caixa e da caixa até o ponto máximo, para o espectrofotômetro, as caudas inferior e superior foram de 0,0 µg/L e de 61,63 µg/L, enquanto que para o sensor, a cauda inferior foi de 2,94 µg/L e a cauda superior, de 360,13 µg/L, apontando que os valores mais altos da distribuição estão muito mais distantes entre si do que os valores menores. Por fim, considerando a concentração de Clorofila-a de 0 – 100%, não foi verificada a ocorrência de valores extremos, os denominados *outliers*, indicando que, para esta análise, o conjunto de dados não apresentaram valores discrepantes.

O *boxplot* em rosa, representa o conjunto de dados obtidos pelo Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse da Agilent Technologies, enquanto que o em verde representa os dados obtidos pela sonda MPMS, Figura 54. Os valores de 8,85 µg/L e 95,87 µg/L, para as médias do fluorímetro (espectrofotômetro de fluorescência) e da sonda MPMS, respectivamente, evidenciaram uma diferença ainda maior dos valores das médias. Porém, ao realizar o Teste-t, não houve diferença significativa entre as médias ($\alpha = 5\%$).

Figura 54 - Gráfico Boxplot representando a concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) para o Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse e a Sonda MPMS.



Elaborado pelo Autor no Software OriginPro (2023).

Ao analisar a simetria do conjunto de dados, apresentados na figura acima, nota-se que a linha da mediana está mais próxima ao 1º quartil, indicando que ambos os conjuntos possuem dados assimétricos positivos. O intervalo interquartil dos dados do fluorímetro e da sonda MPMS foram, respectivamente $14,84 \mu\text{g/L}$ e $116,40 \mu\text{g/L}$, assinalando que os dados obtidos pela sonda MPMS estão mais dispersos em torno da medida de centralidade. Em relação às distâncias entre os pontos mínimos até a caixa e da caixa até o ponto máximo, para o fluorímetro, as caudas inferior e superior foram de $0,27 \mu\text{g/L}$ e de $21,91 \mu\text{g/L}$, enquanto que para o sensor, a cauda inferior foi de $2,94 \mu\text{g/L}$ e a cauda superior, de $360,13 \mu\text{g/L}$, apontando que os valores mais altos da distribuição estão muito mais distantes entre si do que os valores menores. Por último, considerando a concentração de Clorofila-a de 0 – 100%, não foi verificada a ocorrência de valores extremos, os denominados *outliers*, indicando que, para esta análise, o conjunto de dados não apresentou valores discrepantes.

Na literatura, encontram-se outras pesquisas que se apoiaram em estudos espectrofotométricos para obter dados e informações de qualidade da água, em especial, de Clorofila-a (NARDY *et al.*, 2020; PÉREZ, 2021; SANTOS *et al.*, 2003, 2016; TRINDADE; SÁ-OLIVEIRA; SILVA, 2015; USUAGA, 2022).

5.3.2 CDOM

A Matéria Orgânica Dissolvida Cromófora (CDOM) é a combinação do subproduto da decomposição de plantas e animais, além de ser o componente opticamente ativo da Matéria Orgânica Dissolvida (DOM) na água. A CDOM tende a apresentar mudanças notáveis em sua quantidade e qualidade, durante os variados processos biogeoquímicos (MACFARLAND; SCHIEBEL, 2019; ZHOU *et al.*, 2019).

O espectro de absorção fornece informações tanto quantitativas quanto qualitativas de CDOM. A intensidade do coeficiente de absorção, a_λ , em um comprimento de onda específico (λ) é usada como expressão da concentração do CDOM. A forma do espectro de absorção indica mudanças na composição do CDOM. A diluição de uma amostra de CDOM concentrada resulta em uma diminuição da intensidade a_λ , mas sem alterações significativas na forma do espectro de absorção (STEDMON; NELSON, 2015).

Após a absorção da luz (energia), uma fração dos compostos orgânicos da CDOM emitirá luz como fluorescência. Este processo devolve as moléculas do estado excitado eletronicamente ao estado original, após a perda de energia para a vibração molecular e conversão interna. Embora a CDOM possa ter várias faixas de absorção correspondentes à transição do estado de natural para os estados excitados, o espectro de fluorescência (emissão) de um determinado fluoróforo geralmente tem apenas um pico. Esta singularidade se deve ao fato de que a fluorescência ocorre apenas na transição do estado de maior excitação para o estado natural (STEDMON; NELSON, 2015).

Para se fazer a leitura de CDOM nas amostras, foram preparadas diluições de uma solução padrão para CDOM. A Tabela 23, a seguir, detalha o volume da solução de Sulfato de Quinina em mL e da solução fraca de Ácido Sulfúrico (0,05 Molar de H_2SO_4) usadas na preparação das amostras nas concentrações entre 0 – 1000 $\mu g/L$, em balões volumétricos de 500ml.

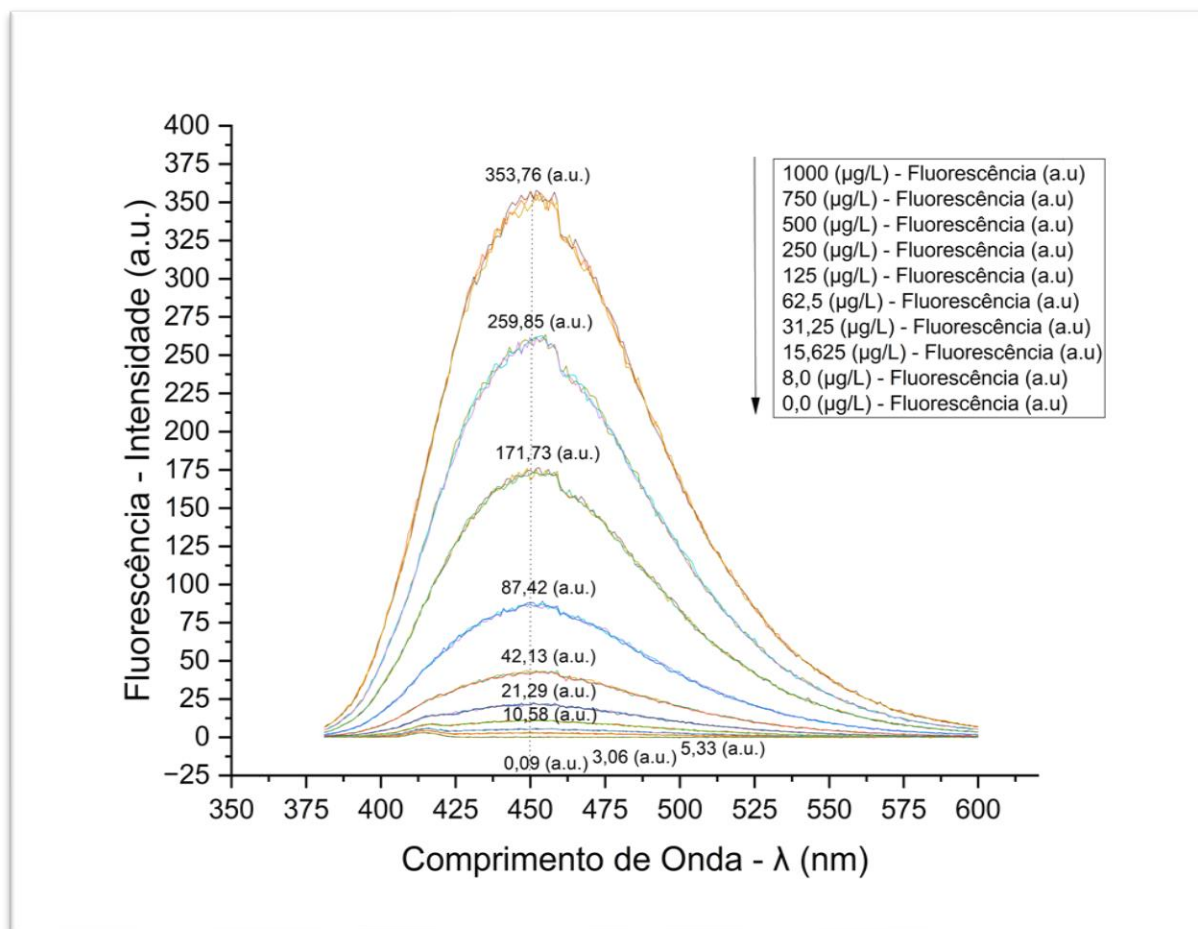
Tabela 23 – Relação de volume de Sulfato de Quinina (ml) e de Ácido Sulfúrico (ml) em relação à cada faixa de concentração ($\mu\text{g/L}$).

Concentração ($\mu\text{g/L}$)	Vol. de Sulfato de Quinina (1000 $\mu\text{g/L}$) em ml	Vol. de Ácido Sulfúrico (0.05 Mol de H_2SO_4) em ml
0 (branco)	0	500
8	4	496
15.625	8	492
31.25	15,62	484,38
62.5	31,25	468,75
125	62,5	437,5
250	125	375
500	250	250
750	375	125
1000	500	0

Fonte: Autoria Própria (2023).

A partir da leitura de absorvância para cada concentração de CDOM: 0; 8; 15,625; 31,25; 62,5; 125; 250; 500; 750 e 1000 $\mu\text{g/L}$, em que as amostras foram excitadas em 365 nm e com o *scan* varrendo a faixa de 380 a 600nm. Os resultados do programa foram exportados e apresentaram excelentes espectros de fluorescência da Matéria Orgânica Dissolvida Colorida com o pico em 450nm (Figura 55).

Figura 55 – Análise das amostras de CDOM entre 0 e 1000 µg/L lidas pelo Fluorímetro Cary Eclipse, em medidas de intensidade por comprimento de onda.

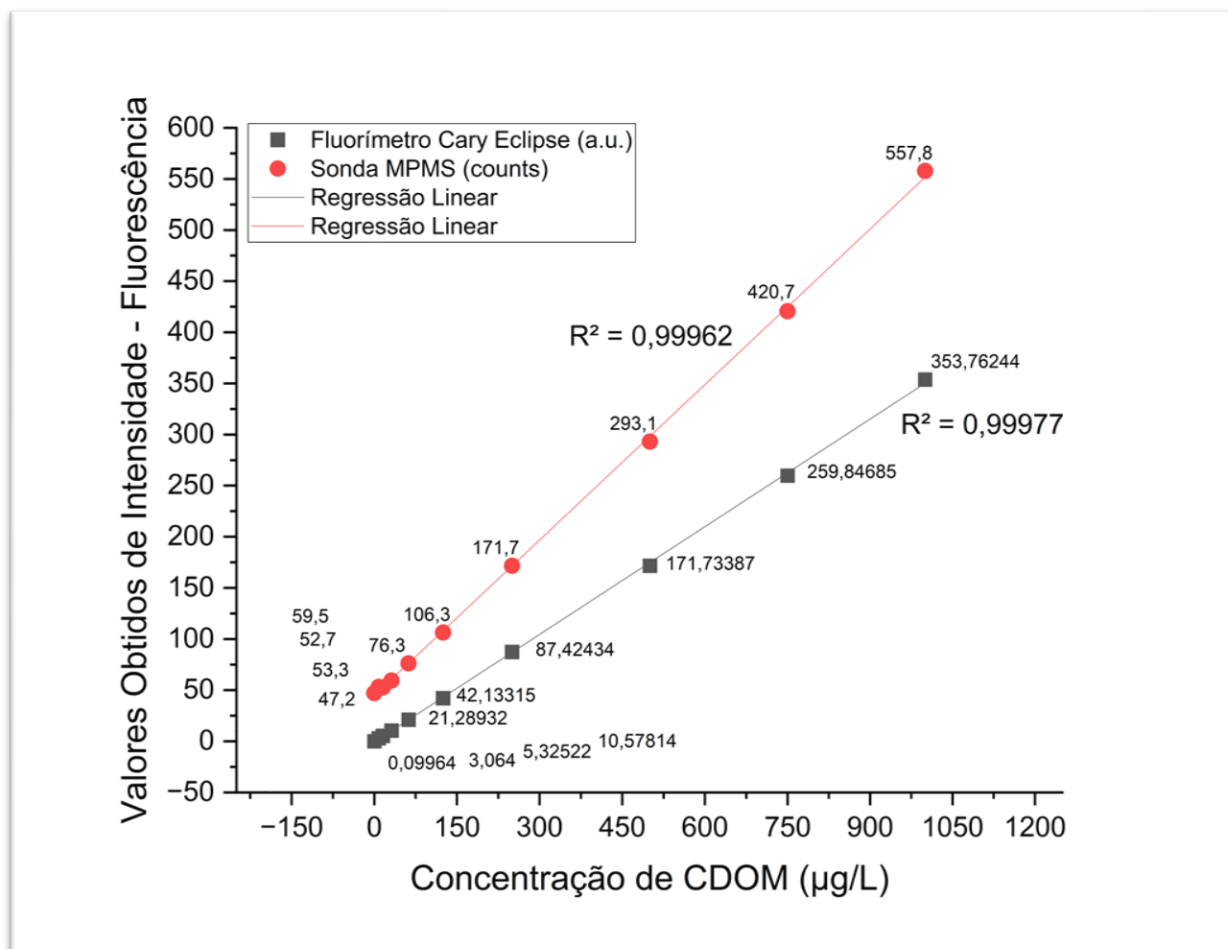


Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A partir da análise dos dados da figura acima, nota-se que o comportamento espectral do CDOM em todas as faixas de concentração apresentou curvas muito semelhantes entre si, com o pico sempre próximo ou igual a 450nm. O valor de intensidade mais baixo aferido pelo fluorímetro foi de 0,09 (a.u.) para a concentração de 0,0 (µg/L) e o valor mais alto aferido foi de 353,76 (a.u.) para a concentração de, aproximadamente, 1.050,0 (µg/L) de Sulfato de Quinina.

Os valores de intensidade registrados em cada pico, para cada concentração, no Fluorímetro Cary Eclipse foram plotados juntos com os valores obtidos pelo Sonda MPMS (Figura 56). Para ambos os conjuntos de dados, foram traçadas regressões lineares os relacionados aos fluorímetro apresentaram uma forte correlação linear que apresentaram fortes correlações lineares, para o Fluorímetro ($R^2 = 0,99977$) e para o Sensor ($R^2 = 0,99962$).

Figura 56 – Valores de Intensidade – Fluorescência obtidos pelo Fluorímetro Cary Eclipse (a.u.) e pela Sonda MPMS (counts) para cada faixa de concentração de CDOM ($\mu\text{g/L}$).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Do modo como foi executado com o parâmetro anterior, prosseguiu-se para a comparação estatística das médias por meio do Teste *t-Student* bicaudal, para duas amostras independentes, assumindo que as variâncias são iguais. Os dados foram processados e calculados no OriginPro 2023, considerando a hipótese nula (H_0) de que as médias são iguais e a hipótese alternativa (H_1) de que as médias são distintas. As análises foram feitas para aceitar ou rejeitar a hipótese de nulidade. A Tabela 24 apresenta os resultados da estatística descritiva de comparação entre o fluorímetro Cary Eclipse e a sonda MPMS, incluindo a média, o desvio padrão, o erro padrão da média e a mediana das amostras. Para isso foi considerado que ambos os valores obtidos pelas duas metodologias estavam em unidades aleatórias, da sigla em inglês (a.u.). A Tabela 25 exhibe os valores calculados estatisticamente para o Teste *t*, os graus de liberdade (n), o *t* estatístico (*t* calculado) e o valor-*p* do conjunto para facilitar

a tomada de decisões estatísticas sobre as amostras, considerando o nível de significância ($\alpha=0,05$).

Tabela 24 - Estatística descritiva relativa aos dados de CDOM (a.u.) obtidos por meio da análise via métodos analíticos laboratoriais com utilização do Fluorímetro Cary Eclipse e da sonda MPMS.

Estatística descritiva dos dados do Fluorímetro Cary Eclipse e da sonda MPMS para Clorofila-a – Análise via métodos analíticos laboratoriais					
Sensores	Nº total	Média (a.u.)	Desvio Padrão ($\mu\text{g/L}$)	Erro Padrão da Média	Mediana ($\mu\text{g/L}$)
Fluorímetro Cary Eclipse	10	95,5257	125,13561	39,57135	31,71123
Sonda MPMS	10	183,86	180,73322	57,15286	91,3
Diferença	10	-88,3343		69,51505	-59,58877
Geral	20	139,69285	157,93495	35,31533	67,9

O Erro Padrão da Média da diferença, foi calculado assumindo-se a condição de que a variância das amostras é igual. Fonte: Elaborado pelo autor no Software OriginPro (2023).

Tabela 25 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via métodos analíticos laboratoriais para o parâmetro da CDOM, por meio da Fluorimetria.

Estatísticas do Teste-t – Via métodos Analíticos Laboratoriais - Fluorimetria			
	t_{calculado}	Graus de Liberdade	Prob> t (p-valor)
Assume que as variâncias são iguais	-1,27072	18	0,22001
Não assume que as variâncias são iguais (Correção de Welch)	-1,27072	16,01649	0,22198

Hipótese nula (H₀): média 1 – média 2 = 0. Hipótese alternativa: média 1 – média 2 \neq 0.

Fonte: Elaborado pelo Autor no Software OriginPro (2023).

Levando em consideração o Fluorímetro Cary Eclipse da Agilent Technologies e a sonda MPMS, não houve diferença significativa das médias dos valores obtidos para o parâmetro da CDOM (*t-student*, $p>0,05$). O teste retornou um p-valor de 0,22001 que é maior do que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), significando que a

hipótese nula não foi rejeitada, de que as duas médias são iguais. Isto significa que podemos afirmar, com 95% de confiança, que a capacidade de aferir valores de concentração de CDOM (a.u.), tanto da sonda quanto do fluorímetro, é similar. Este resultado valida a sonda MPMS em relação ao parâmetro CDOM, na hipótese de considerar que os valores obtidos pelos dois métodos estão na mesma unidade de medida, já que estatisticamente a diferença entre a média das duas amostras não foi significativamente diferente de zero.

Na literatura, (MACFARLAND; SCHIEBEL, 2019) testaram a precisão de um espectrômetro de campo (StellarNet) em relação a um espectrofotômetro tradicional no mercado (*Photon Technologies International*) em relação ao parâmetro CDOM. A correlação linear foi bastante forte ($R^2 = 0,9278$), além disso, os dois grupos de dados não apresentaram diferença significativa ($p\text{-valor} > 0,05$), indicando que o StellarNet, equipamento bem mais acessível financeiramente, é confiável para aplicações em campo, apesar do StellarNet necessitar de análises adicionais para converter os resultados em photons para concentração em QSU.

5.4 Estudo de Caso na Bacia Hidrográfica do Córrego Barnabé

O Córrego Barnabé, inserido na Zona Hidrográfica 37 da Sub-Bacia do Rio Jundiá que, por sua vez está inserida na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (UGRHI 5). Este córrego, que atravessa a cidade de Indaiatuba, no sentido norte-sul em uma extensão de 11 km, é protegido pelo Parque Ecológico Municipal, que segue todo o traçado do corpo hídrico.

A microbacia do Córrego Barnabé está totalmente inserida na área urbanizada da cidade, Figura 57, onde grande parte da população se concentrou e estabeleceu moradia, fazendo do córrego um importante manancial da cidade, que também exerce a função de corpo d'água receptor de águas residuárias urbanas do município. Cabe enfatizar que o Parque Ecológico de Indaiatuba, projetado em 1992, apresenta, ainda, o objetivo de regular e orientar a ocupação no entorno do Córrego Barnabé, que até o ano em questão, se constituía de um conjunto de cursos d'água insalubres, de acordo com o Plano Municipal de Saneamento Básico de Indaiatuba (ENGENHARIA, 2013).

Atualmente, após 30 anos da inauguração do parque, a população municipal colhe os frutos dos investimentos dos últimos anos com várias ações concluídas e

regularidade nos serviços públicos prestados pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE). Os investimentos permearam a implantação de novas adutoras de água bruta, novos emissários de esgoto, obras de desassoreamento dos lagos que compõe o parque ecológico, serviços de manutenção, preservação e recuperação de nascentes, além de combate às perdas de água tratada (INDAIATUBA, 2023a).

Figura 57 - Foto aérea do Parque Ecológico de Indaiatuba/SP.



Fonte: (INDAIATUBA, 2023a).

A análise da concentração dos parâmetros em campo (estudo de caso) foi a última etapa de comparação da sonda MPMS. O corpo hídrico escolhido para o estudo de caso foi o Córrego Barnabé, no município de Indaiatuba/SP. O córrego foi escolhido por ser o eixo principal do parque ecológico de Indaiatuba, que está intrinsecamente conectado com a vida cotidiana da população e que serve de manancial de abastecimento hídrico para uma parcela da população municipal. Nesta etapa, foram aferidos dados de Clorofila-a, CDOM e de Turbidez em situações reais *in situ*, com a presença de outras substâncias nas amostras de água, que podem interferir nas leituras dos sensores.

O Rio Jundiáí, corpo receptor das águas do córrego em estudo é enquadrado como sendo de Classe 3 e por esse motivo, apresenta, ao longo de seu curso, pontos de monitoramento da qualidade da água (Figura 58).

Figura 58 - Pontos de monitoramento da qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí.



Fonte: (CRH-SP et al., 2021).

As duas Estações de Monitoramento de qualidade da água, presentes no município de Indaiatuba e localizadas na Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí estão apresentadas na Figura 58, uma de automonitoramento e uma da rede básica da concessionária (Tabela 26). Contudo, ambas estão localizadas no Rio Jundiaí, não sendo identificada estação de monitoramento de qualidade da água no Córrego Barnabé.

Tabela 26 - Descrição dos pontos de monitoramento da qualidade da água localizados no município de Indaiatuba.

Ponto	Município	Localização	Responsável pela amostra.
JUNA03270	Indaiatuba	Na ponte de concreto, logo após a estrada de ferro, no distrito de Itaici (junto à régua do DAEE 4E-017).	CETESB
JUNA03650	Indaiatuba JUNA03650	Ponte na Av. Comendador Santoro Mirone Concessionária	Concessionária

Fonte: (CRH-SP et al., 2021).

Nos pontos de monitoramento JUNA03270 e JUNA03650, foram comparados os valores médios relativos às variáveis Clorofila-a e Turbidez ao longo do rio Jundiaí, para os anos de 2018, 2019 e 2020, além da média dos valores obtidos nos anos de 2011 a 2017, estes últimos, para fins de comparação e referentes, apenas, aos dados de monitoramento da qualidade da água produzidos pela CETESB. Diante disso, por não haver estações de qualidade da água no Córrego Barnabé, e pelas variáveis escolhidas pelo Conselho Estadual de Recursos Hídricos de SP para monitorar a qualidade da água do Rio Jundiaí, não foi possível traçar um paralelo com as três variáveis analisadas nesta pesquisa. Desse modo, após a comparação dos dados com os limites preconizados na legislação, foi possível identificar os dados desconformes e revelar os locais que precisarão de um cuidado especial para controlar o aumento de produtividade primária no ecossistema aquático.

O Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Espírito Santo indica que há uma tendência de elaboração dos diagnósticos hídricos com base apenas em dados secundários, os quais são avaliados mediante estatísticas simplificadas, tais como médias, mínimas, e máximas apresentadas em um único gráfico. Enquanto que os estudos que se utilizam de técnicas mais avançadas de análise de dados, tais como gráficos boxplot, são raramente usados, como foram no Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Benevente (IEMA, 2015), assim como nesta pesquisa.

Em razão da logística do projeto, a saída de campo para realizar o estudo de caso só pode ocorrer após as análises em ambiente laboratorial, onde foram calibrados os sensores para serem aplicados *in situ*. A visita a campo ocorreu no dia 16 de dezembro de 2022, período de verão quente e chuvoso na região, favorecendo a formação de zonas de eutrofização no decorrer do córrego Barnabé. As coletas de água se deram entre as 12h30 e 15h30, durante um dia de tempo aberto, poucas nuvens e sol intenso, em 20 pontos amostrais distribuídos ao longo de um trecho de cerca de 7 km do córrego. O acesso aos pontos amostrais foi facilitado, pois o corpo hídrico é o eixo principal do parque ecológico de Indaiatuba e seu projeto arquitetônico foi idealizado para favorecer o lazer e a recreação dos habitantes do município. Desse modo, o parque/córrego apresenta diversas praias, enseadas e pontos de acesso ao corpo d'água.

Levando em conta o escopo do projeto e a logística para se realizar todas as atividades, só foi necessário realizar a coleta de amostras de água no ambiente de

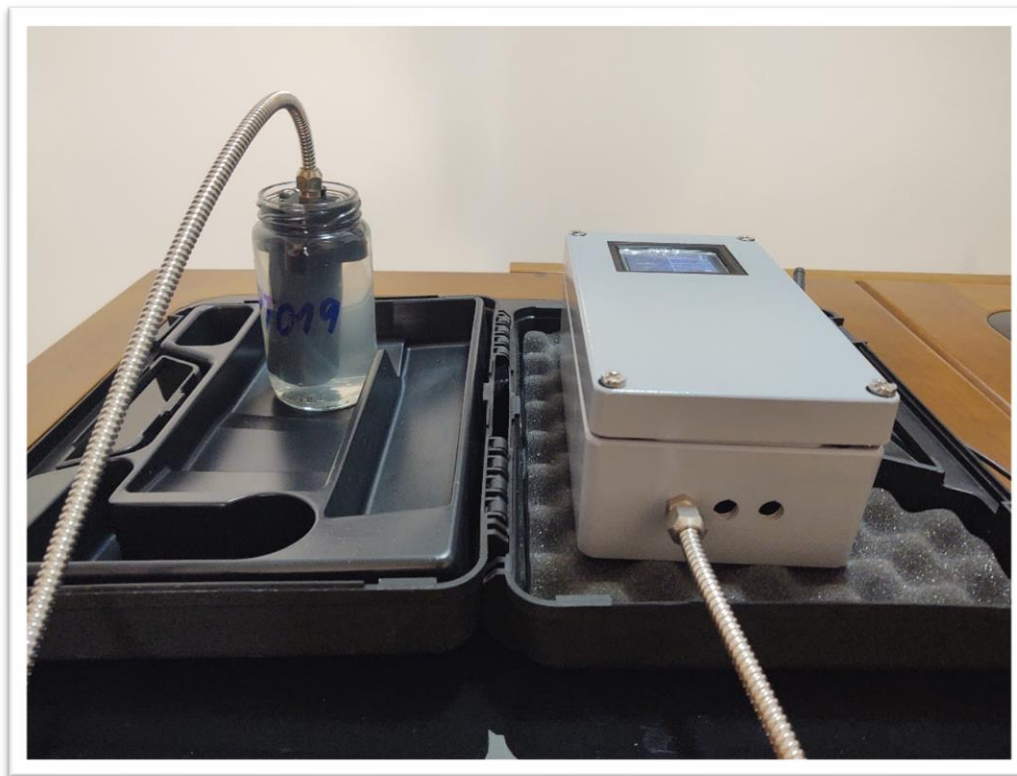
campo, no córrego Barnabé em Indaiatuba/SP, já que as atividades que ocorreram no ambiente de laboratório contaram com amostras de água cedidas pelo CEPEMA-USP, não sendo necessário, portanto, a coleta das mesmas. Diante disso, a pesquisa focou em discriminar os detalhes da coleta de água que ocorreu no Córrego Barnabé.

A coleta de amostras de água seguiu os procedimentos preconizados na parte 10200 C do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 23rd Ed.* (APHA; AWWA; WEF, 2017), porém de forma mais simplificada, pois os dados foram aferidos pelos sensores, *in situ*, ao invés de as amostras serem levadas para o laboratório para serem aferidas via espectrofotometria ou fluorimetria, que necessitariam de cuidados maiores de coleta e preservação. Ao final das coletas em campo, nos 20 pontos amostrais, a caixa com todos os frascos foi levada para o ponto de apoio em campo, de onde foram feitas as leituras de concentração de Clorofila-a, CDOM e Turbidez por meio dos três sensores.

Este volume de 300 ml captado por ponto amostral possibilitou a análise de cada amostra em quintuplicata, já que os sensores possibilitam a realização de mais leituras em um curto espaço de tempo. Além disso, por meio do uso do aplicativo AgroTag, foi registrada a coordenada geográfica da amostra; a profundidade; o código da amostra; o tipo de amostra; o parâmetro a ser quantificado; o horário da coleta; as condições meteorológicas; no momento de coleta de água em cada ponto.

A Figura 59, a seguir, mostra o sensor funcionando no ponto de apoio de campo, com o sensor imerso no frasco de vidro da amostra de água referente ao ponto 19, com os resultados aparecendo no display, sem estar acoplado a um notebook.

Figura 59 – Sonda MPMS funcionando no ponto de apoio de campo, Indaiatuba/SP.



Fonte: Autoria Própria (2022).

Para contribuir e facilitar a dinâmica das leituras de campo com a sonda MPMS nos 20 pontos amostrais do Córrego Barnabé, ele foi conectado a uma base de dados online, na nuvem, para organização e disponibilização de informações geoespaciais primárias e outras bases compiladas, denominado Web GIS AgroTag¹⁴. Essa foi a plataforma escolhida para a inserção dos dados brutos coletados *in situ*, como a geolocalização das amostras, a foto do local de captação, o tipo de amostra coletada, que permitiram a análise espacial, em tempo real, apoiando-se nas ferramentas que integram esse ambiente virtual (Figura 60).

¹⁴ Fonte: <https://www.agrotag.cnptia.embrapa.br/#/>

Figura 60 - Utilização do APP AgroTag em campo no Córrego Barnabé, Indaiatuba/SP.



Fonte: Autoria Própria (2022).

O funcionamento do Sistema AgroTag, neste projeto, consistiu na coleta dos dados pela equipe técnica do projeto, *in situ*, por via do aplicativo, onde foram enviados automaticamente para a base de dados disponível no aplicativo, por meio da internet das coisas (IoT), no qual foi gerado um relatório em tempo real. De modo que os dados geoespaciais coletados, as imagens de satélites e os mapas ficam disponíveis na plataforma para acesso e análise, *a posteriori*, pela equipe do projeto.

A tecnologia, que é fruto de uma das ações de pesquisa do BRS Aqua, o maior projeto científico em aquicultura do Brasil, com mais de 50 parceiros públicos e 11 empresas privadas, tem o objetivo, em um futuro próximo, de se tornar uma ferramenta útil para o sistema de informações sobre recursos hídricos, por integrar o usuário no campo com um banco de dados em nuvem, que utiliza mecanismos de redes colaborativas aplicadas ao monitoramento multiescala. O sensor deste estudo está inserido neste contexto e vai além do seu uso individual em um corpo d'água (EMBRAPA, 2021).

5.4.1 Clorofila-a

O parâmetro serviu de objeto de comparação da sonda MPMS e do Fluorímetro TriLux. Para cada um dos dois instrumentos empregados, foram realizadas 5 leituras para se estabelecer a média, para cada um dos 20 pontos amostrais. Os pontos estão divididos em três trechos no mesmo corpo d'água, em ordem numérica crescente, desde o ponto 1 ao 7, próximo à nascente, à montante, passando pelo segundo trecho, entre os pontos 8 e 15, na parte central do córrego, chegando no terceiro trecho, do ponto 16 até o ponto 20, que se localiza no bairro Jardim Morada do Sol, próximo à estação de tratamento e do ponto de captação de água para abastecimento público do bairro em questão.

As concentrações de Clorofila-a no Córrego Barnabé variaram bastante entre os 20 pontos amostrados, e entre os dois sensores, conforme a Figura 61. O fluorímetro TriLux, apresentou sua concentração mínima, de 3,56 µg/L, no ponto 5, no primeiro trecho do córrego, e máxima no ponto 12, igual a 37,77 µg/L, no trecho 2 do corpo d'água.

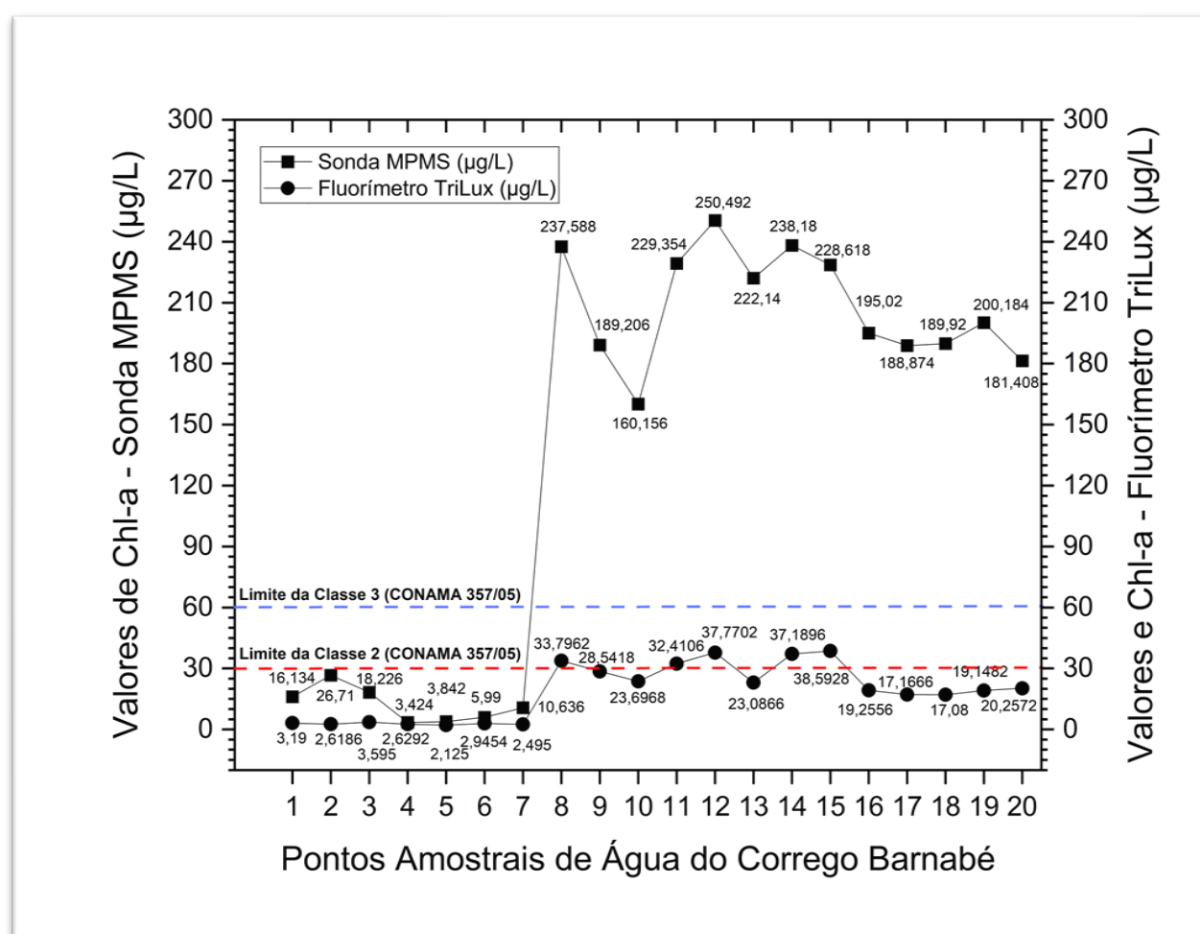
A sonda MPMS apresentou sua menor concentração no ponto 4, de 3,42 µg/L, e sua maior concentração, assim como o TriLux, no ponto 12, de 250,49 µg/L. Essa variação na concentração, entre a própria sonda/fluorímetro, pode ser explicada pela espacialização dos trechos 1 e 20, resultando em concentrações distintas devido às diferenças entre as características do entorno de cada um dos pontos coletados.

O primeiro trecho está próximo à nascente, portanto, apresenta uma menor quantidade de Chl-a nas amostras, em oposição ao ponto 12, localizado na zona central do córrego, próximo à prefeitura municipal de Indaiatuba, após suas águas receberem o aporte de matéria orgânica, por meio da poluição difusa e pontual dessa zona urbana da cidade.

O fluorímetro TriLux apresentou a média de 18,38 µg/L, e somente cinco pontos (8, 11, 12, 14 e 15) apresentaram valores desconformes com o limite permitido pela CONAMA 357/2005, que aceita para corpos de água de classe 2, como é o caso do córrego Barnabé, no máximo 30 µg/L de Clorofila-a. A sonda MPMS, diferentemente do fluorímetro, apresentou uma média elevada, 139,81 µg/L, com 13 pontos (8 a 20) em desconformidade com o limite máximo estabelecido para o parâmetro da Clorofila-a, na sua classe 2 (Figura 61). Nestes pontos amostrais, o valor mais baixo e mais

alto, respectivamente, 160,16 $\mu\text{g/L}$ (ponto 10) e 250,49 $\mu\text{g/L}$ (ponto 12), representam concentrações muito elevadas de Clorofila-a, indicando que a sonda MPMS pode ter superestimado o valor da concentração de Chl-a. Essa superestimação pode ser causada por vários motivos, a exemplo da variação de luz e temperatura, da presença de bolhas, de matéria orgânica dissolvida, de turbidez (CHOO *et al.*, 2018).

Figura 61 – Valores de Clorofila-a obtidos pela Sonda MPMS e pelo Fluorímetro TriLux para cada ponto amostral do Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.



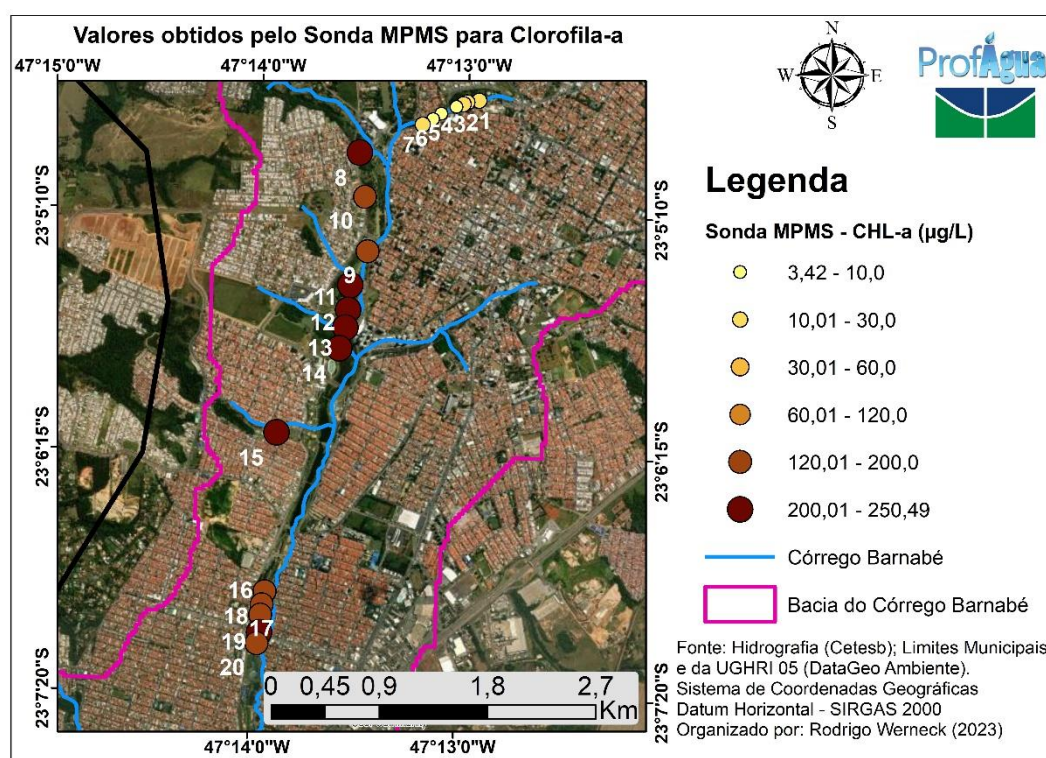
Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Os valores encontrados para cada equipamento foram, também, sobrepostos com imagens de satélite, para facilitar a espacialização dos dados e favorecer a compreensão da dinâmica do Córrego Barnabé para o parâmetro da Chl-a. O gráfico com a sobreposição da imagem (*raster*) do local, com os arquivos (*shapefiles*) do Córrego Barnabé, dos limites da bacia hidrográfica e dos valores encontrados em campo, foi elaborado no ArcGIS (ArcMAP 10.8).

O App AgroTAG se mostrou muito útil para aplicações de campo, pois o aplicativo móvel realizou a captura das coordenadas geográficas de cada ponto amostral, a captura de uma ou mais imagens do local, registrou a data e horário da coleta, além de ter servido como um banco de dados dos valores de Chl-a, CDOM e Turbidez coletados em campo, que ficaram automaticamente salvos na plataforma WebGIS. A plataforma integrou todos os dados adicionados manualmente no App com a base de imagens orbitais disponível e atualizada pelo sistema. A planilha de dados coletados em campo, que foram disponibilizados no AgroTAG se encontra no ANEXO B

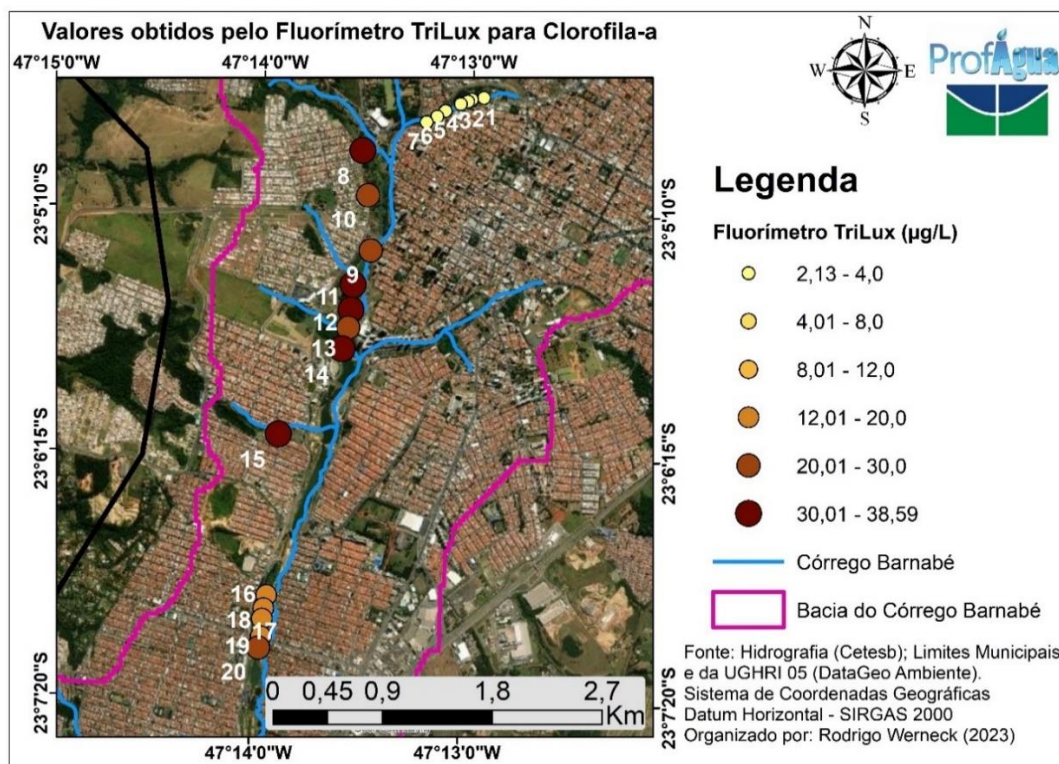
Na sequência, são apresentados os mapas de localização dos valores de Chl-a obtidos pela sonda MPMS (Figura 62) e pelo fluorímetro TriLux (Figura 63). Para simplificar a leitura das informações, os valores foram divididos em faixas de Chl-a, onde fica mais fácil identificar em quais pontos amostrais os valores ficaram acima do limite de 30 $\mu\text{g/L}$, para corpos d'água de classe 2, pela Resolução CONAMA 357/05.

Figura 62 – Mapa de localização dos valores de Clorofila-a obtidos pela sonda MPMS no Córrego Barnabé em Indaiatuba-SP.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Figura 63 - Mapa de localização dos valores de Clorofila-a obtidos pelo fluorímetro TriLux no Córrego Barnabé em Indaiatuba-SP.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Prosseguiu-se com a comparação estatística das médias por meio do Teste *t-Student* bicaudal, para duas amostras independentes, assumindo variâncias iguais. Neste caso, tem-se as seguintes hipóteses:

H₀ – Hipótese de Nulidade: Para aplicar o teste, o pesquisador começa fazendo a hipótese de que as médias são iguais.

H₁ – Hipótese Alternativa: é o resultado complementar de H₀, em que ao menos uma das médias seja diferente das demais.

A

Tabela 27 apresenta os resultados da estatística descritiva da sonda MPMS e do fluorímetro TriLux, enquanto que a Tabela 28, exhibe os valores calculados estatisticamente para o Teste *t*, os graus de liberdade, o *t* estatístico e o valor-*p* do conjunto para facilitar a tomada de decisões estatísticas sobre as amostras.

Tabela 27 - Estatística descritiva relativa aos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), por meio da aplicação da análise via sensor em campo, com utilização da sonda MPMS e do fluorímetro TriLux.

Estatística descritiva dos dados de campo para Clorofila-a – Análise via Sensor					
Sensores	Nº total	Média ($\mu\text{g/L}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g/L}$)	Erro Padrão da Média	Mediana ($\mu\text{g/L}$)
Sonda MPMS	20	139,8051	98,6538	22,05966	189,04
Fluorímetro TriLux	20	18,37952	13,4462	3,00666	19,2019
Diferença	20	121,42558		22,26362	166,4291
Geral	40	79,09231	92,79089	14,67153	25,2034

O Erro Padrão da Média da diferença foi calculado assumindo-se a condição de que a variância das amostras é igual. Fonte: Elaborado pelo autor no Software OriginPro (2023).

Tabela 28 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via sensor, in situ, para o parâmetro da Clorofila-a, no Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.

Estatísticas do Teste-t – Via Sensor – Em Campo			
	t_{calculado}	Graus de Liberdade	Prob> t (p-valor)
Assume que as variâncias são iguais	5,45399	38	3,19201E-6
Não assume que as variâncias são iguais (Correção de Welch)	5,45399	19,70568	2,57025E-5

Hipótese nula (H0): média 1 – média 2 = 0. Hipótese alternativa: média 1 – média 2 \neq 0.

Fonte: Elaborado pelo Autor no Software OriginPro (2023).

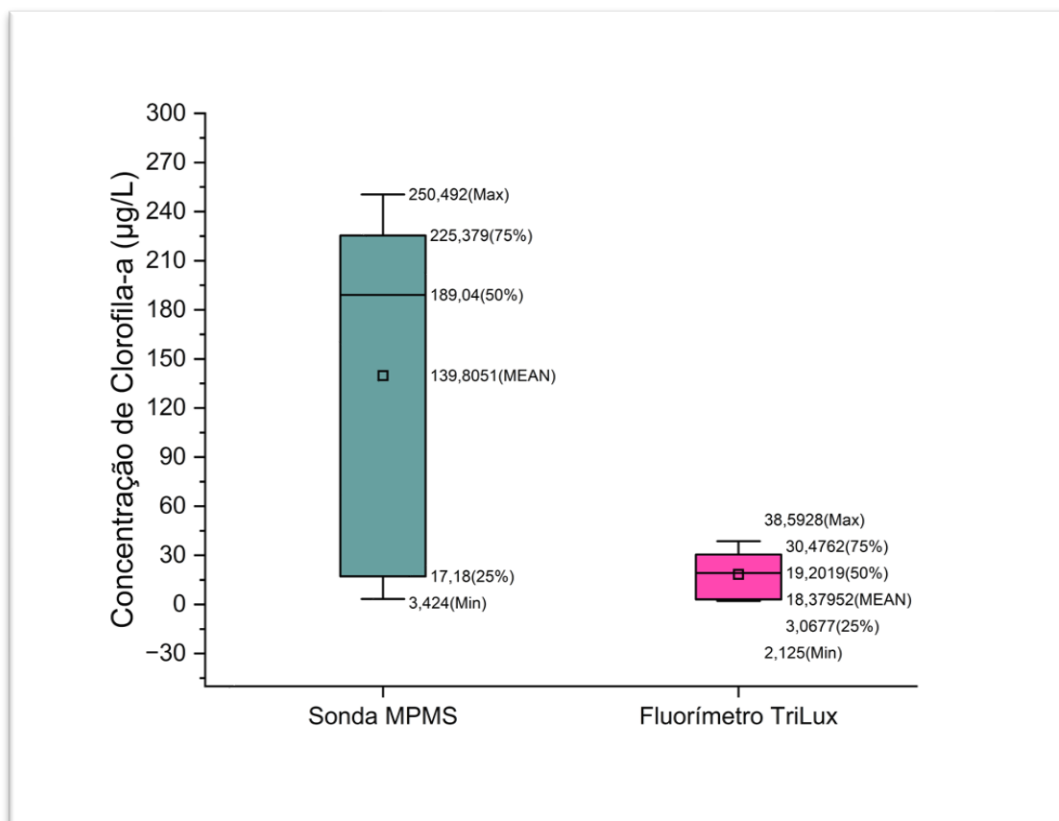
Em posse do nível descritivo (p-valor) é possível concluir sobre as hipóteses nulas sem precisar recorrer a uma tabela de valores críticos da distribuição F. Isto é, se o p-valor for menor que o nível de significância escolhido (5%), a hipótese nula é

rejeitada. Caso contrário aceita-se a hipótese de que as médias são iguais, ao nível de significância de 5% (SANTOS, 2016).

Levando em consideração a sonda MPMS e o fluorímetro TriLux, houve diferença significativa em relação às médias dos valores obtidos para o parâmetro da Clorofila-a (*t-student*, $p=0,05$). O teste retornou um p-valor de $3,19 \text{ E-}6$, que é bem menor do que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), significando que a hipótese nula foi rejeitada, e que a hipótese alternativa foi aceita, de que as duas médias são diferentes. Isto significa que, podemos afirmar com 95% de confiança que a capacidade de aferir valores de concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), em campo, da sonda e do fluorímetro é diferente. Este resultado não valida a sonda MPMS em relação ao parâmetro de Clorofila-a, por meio da análise via sensor, *in situ*, já que, estatisticamente, a diferença entre a média das duas amostras foi significativamente maior de zero.

A distribuição dos dados foi representada por meio do gráfico de *boxplot*, gerado no software *OriginPro*, Figura 64. O *boxplot* em rosa representa o conjunto de dados obtidos pelo fluorímetro TriLux, enquanto que o *boxplot* em verde representa os dados obtidos pela sonda MPMS. Os valores de $139,81 \mu\text{g/L}$ e $19,20 \mu\text{g/L}$, para as médias do sensor e do fluorímetro, respectivamente, evidenciaram a grande diferença dos valores das médias, e que, ao realizar o Teste-t, apresentou diferença significativa entre elas ($\alpha = 5\%$).

Figura 64 - Gráfico Boxplot dos respectivos dados de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) para a Sonda MPMS e o Fluorímetro TriLux.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

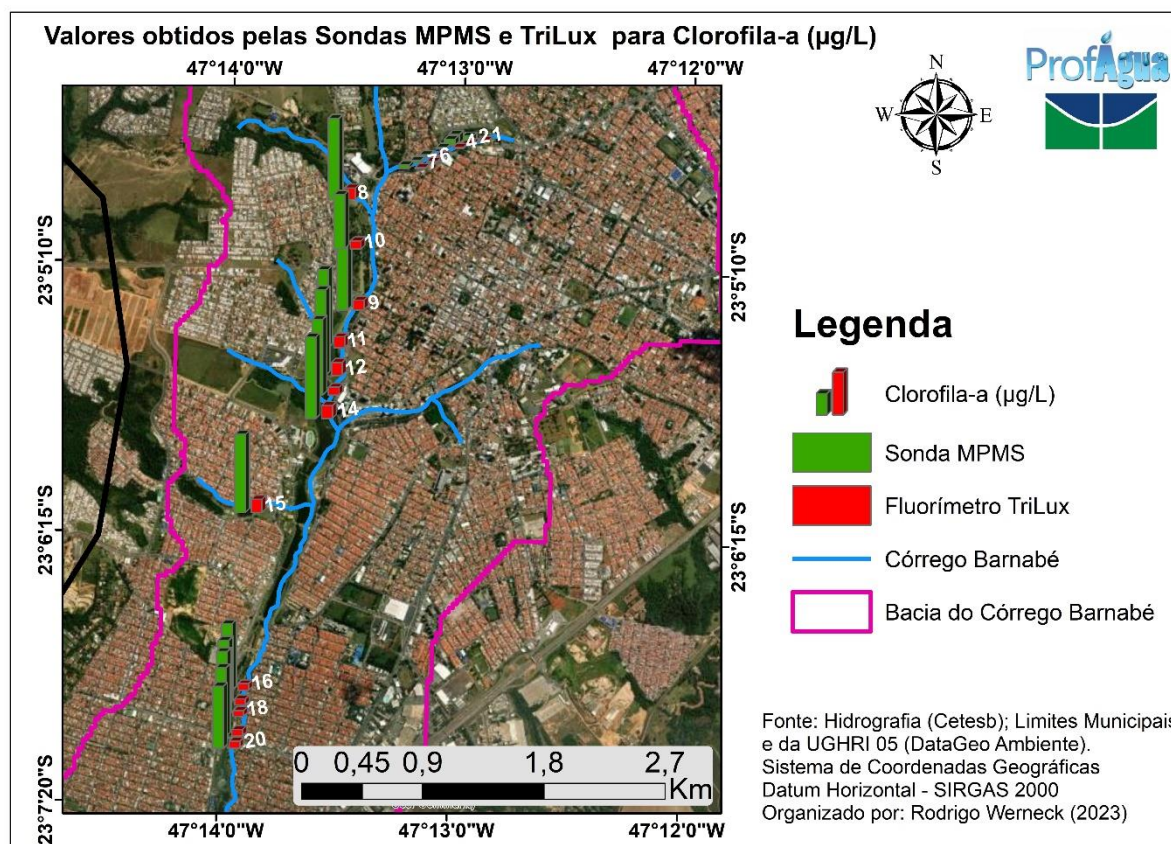
Analisando-se a simetria do conjunto de dados da figura acima, nota-se que a linha da mediana do sensor está mais próxima ao 3º quartil, indicando que o conjunto possui dados assimétricos negativos. O intervalo interquartil dos dados da sonda MPMS e do fluorímetro TriLux foram, respectivamente $208,20 \mu\text{g/L}$ e $27,41 \mu\text{g/L}$, assinalando que os dados obtidos pela sonda MPMS estão bastante dispersos em torno da medida de centralidade. Em relação às distâncias entre os pontos mínimos até a caixa e da caixa até o ponto máximo, para o fluorímetro, as caudas inferior e superior foram de $0,9427 \mu\text{g/L}$ e de $8,12 \mu\text{g/L}$, respectivamente, enquanto que para o sensor, a cauda inferior foi de $13,76 \mu\text{g/L}$ e a cauda superior de $25,11 \mu\text{g/L}$, apontando que os valores mais altos da distribuição estão muito mais distantes entre si do que os valores menores. Por fim, considerando a concentração de Clorofila-a no córrego, foi verificada a ocorrência de valores extremos, os denominados *outliers*, indicando que, para esta análise, o conjunto de dados apresentou valores discrepantes.

Por fim, as médias de Chl-a obtidas pelos dois equipamentos estão sendo representadas por gráficos de barras, sobre a imagem de satélite, ao fundo. Os dados

da sonda MPMS estão em verde e o do fluorímetro em vermelho, para permitir a comparação visual entre o conjunto de dados, para cada ponto amostral, de montante à jusante do córrego Barnabé, Figura 65. A partir da análise da figura, é possível identificar em quais locais do corpo hídrico estão presentes as maiores diferenças entre as médias e em quais elas se mostram similares. Entre os pontos 8 e 20, a discrepância entre as médias se torna muito acentuada, chegando a ter uma diferença de 212,72 $\mu\text{g/L}$, no ponto amostral 12.

Esta diferença entre os valores obtidos pelo MPMS e pelo TriLux pode ser devida à característica de fabricação do fluorímetro portátil, que apresenta baixa suscetibilidade à turbidez e à presença de bolhas na amostra, além de não sofrer interferência da luz ambiente (AGSOLVE, 2021). A sonda MPMS não conta com essas especificações em seu protótipo, o que pode ter induzido a superestimação dos dados aferidos nos pontos de elevada diferença entre os valores.

Figura 65 – Mapa de localização dos pontos amostrais com a sobreposição do gráfico de barras para a concentração de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$).

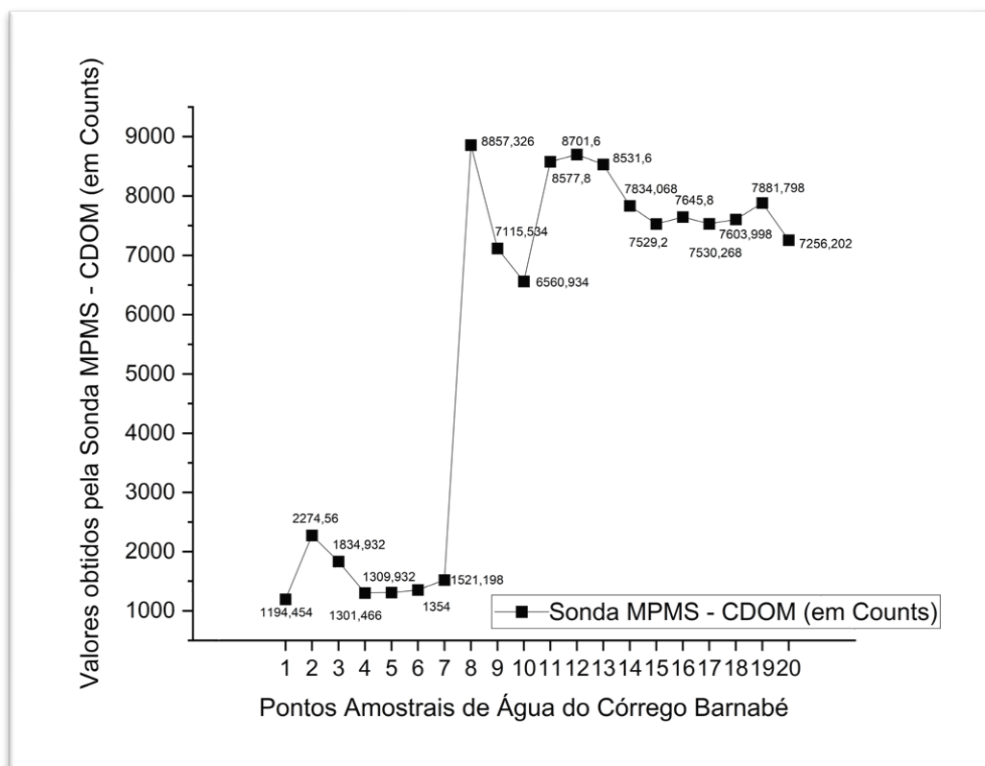


Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

5.4.2 CDOM

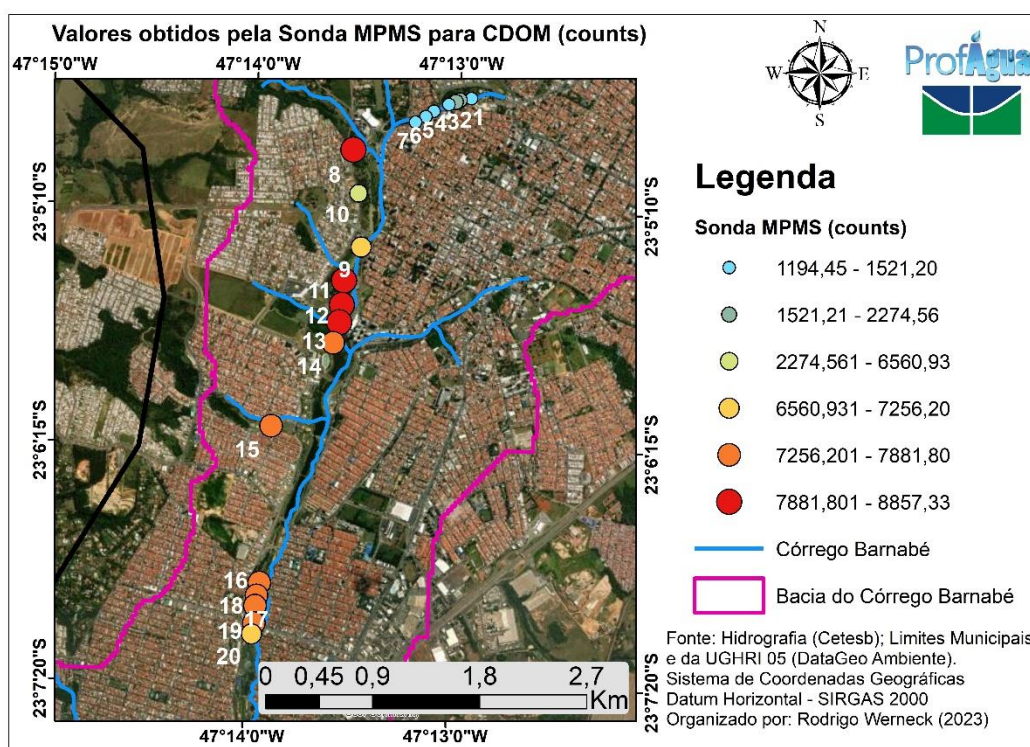
Com a análise dos dados obtidos para a variável CDOM não foi possível comparar os valores com outro equipamento de referência no mercado, tampouco confrontar sua concentração ($\mu\text{g/L}$) com os limites máximos estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05, pois o mesmo não compõe diretamente a vasta lista de parâmetros base estabelecidos na legislação, somente indiretamente, por meio dos limites estabelecidos para sólidos dissolvidos totais, de 500 mg/L para a classe 2. Apesar disso, em cada um dos 20 pontos amostrais, a sonda MPMS aferiu os valores de CDOM obtidos (em *counts*), o que permite apenas uma comparação numérica da alteração da variável em relação a cada ponto amostral, contudo, sem indicar quanto o valor representaria em $\mu\text{g/L}$ ou em partes por bilhão (ppb). Os valores de CDOM obtidos pela sonda MPMS (*counts*), para cada ponto amostral do Córrego Barnabé, estão retratados na Figura 66. Os valores encontrados nos pontos 8 a 20 confirmam a tendência, também apresentada para Clorofila-a, de um aumento considerável de matéria orgânica dissolvida nas amostras de água nestes pontos em questão. Na Figura 67, buscou-se retratar as médias encontradas para CDOM de forma a mesclar a imagem de satélite para a Bacia do Córrego Barnabé com as diferentes faixas de concentração que o sensor aferiu.

Figura 66 – Valores de CDOM obtidos pela Sonda MPMS (counts), para cada ponto amostral do Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Figura 67 - Mapa de Localização dos valores de CDOM obtidos para cada ponto amostral do Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

5.4.3 Turbidez

A Turbidez serviu de objeto de comparação da sonda MPMS e do Turbidímetro HANNA. Para cada um dos instrumentos empregados, foram realizadas 5 leituras para se estabelecer a média, para cada um dos 20 pontos amostrais. Os pontos estão divididos em três trechos, anteriormente explicitados na análise da variável Clorofila-a.

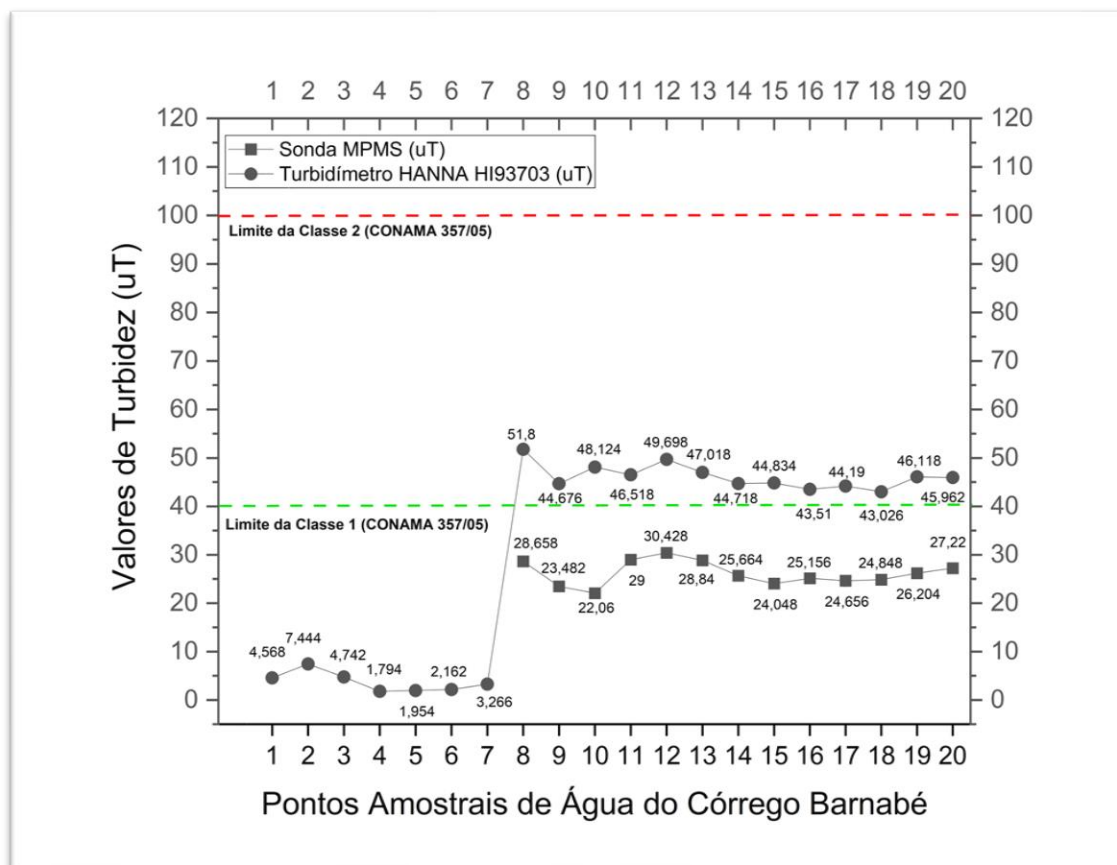
As concentrações de Turbidez no Córrego Barnabé variaram bastante entre os 20 pontos amostrados, e entre os equipamentos, conforme a Figura 68. O turbidímetro HANNA, apresentou sua concentração mínima, de 1,95 uT (ponto 5), no primeiro trecho do córrego, e máxima igual a 51,8 uT (ponto 8), no segundo trecho do corpo d'água. A sonda MPMS, vale destacar, não conseguiu aferir os valores de turbidez dos pontos 1 a 7, sendo todos indicados como 0,0 uT, devido ao fato de estar abaixo do limite de detecção estimado na curva de calibração do sensor. Nos outros treze pontos, apresentou sua menor concentração no ponto 10, de 22,06 uT, e sua maior concentração no ponto 12, de 30,43 uT. Essa variação na concentração, entre o próprio turbidímetro, pode ser explicada pela espacialização dos trechos 1, próximo à nascente, para os trechos 2 e 3, no centro urbano da cidade, resultando em concentrações distintas, devido às diferenças entre as características do entorno de cada um dos trechos coletados.

A média apresentada pelo turbidímetro HANNA HI93703 foi de 31,31 uT, e da sonda MPMS foi de 26,17 uT, bem próximas entre si. Nenhuma das amostras, em nenhum dos pontos amostrais apresentou valor desconforme com o limite permitido para turbidez pela Resolução CONAMA 357/2005, que estabelece que para corpos de água de classe 2 é tolerado no máximo 100 uT. Inclusive, se for considerado o limite máximo para a classe 1, de 40 uT, o turbidímetro apresentou 13 amostras (pontos 8 a 20) em desconformidade com o limite estabelecido para a variável turbidez.

Nos pontos de 1 a 7, a sonda MPMS não conseguiu detectar os valores por estarem em uma faixa muito baixa de uT (<10 uT), indicando que o sensor subestimou o valor da concentração de turbidez nestes pontos. Essa subestimação pode ser causada pelo fato do turbidímetro HANNA adotar duas escalas de concentração para aferir a turbidez. A primeira escala para valores baixos (<50 uT) e a segunda para o a faixa entre 50 – 1000 uT, sendo que a faixa correta para a medição é definida de forma

automática (HANNA INSTRUMENTS, 2020a), podendo ter sido o fator que ocasionou a diferença de valores entre os trechos analisados (1, 2 e 3) do Córrego Barnabé.

Figura 68 - Valores de Turbidez obtidos pela Sonda MPMS e pelo Turbidímetro HANNA para cada ponto amostral do Córrego Barnabé, Indaiatuba-SP.

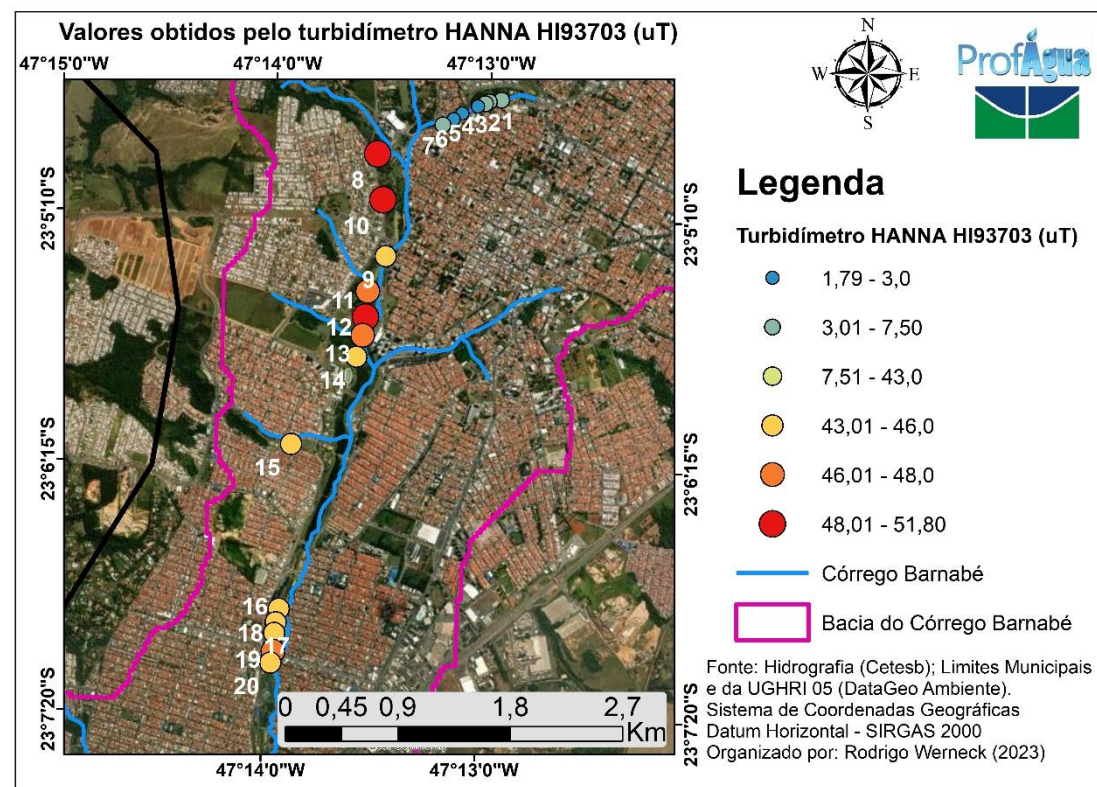


Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Os valores encontrados para cada equipamento foram, também, sobrepostos com imagens de satélite, para facilitar a espacialização dos dados e favorecer a compreensão da dinâmica do Córrego Barnabé para a variável Turbidez. O gráfico com a sobreposição da imagem (*raster*) do local, com os arquivos (*shapefiles*) do Córrego Barnabé, dos limites da bacia hidrográfica e dos valores encontrados em campo foi elaborado no programa *ArcGIS* (*ArcMAP 10.8*).

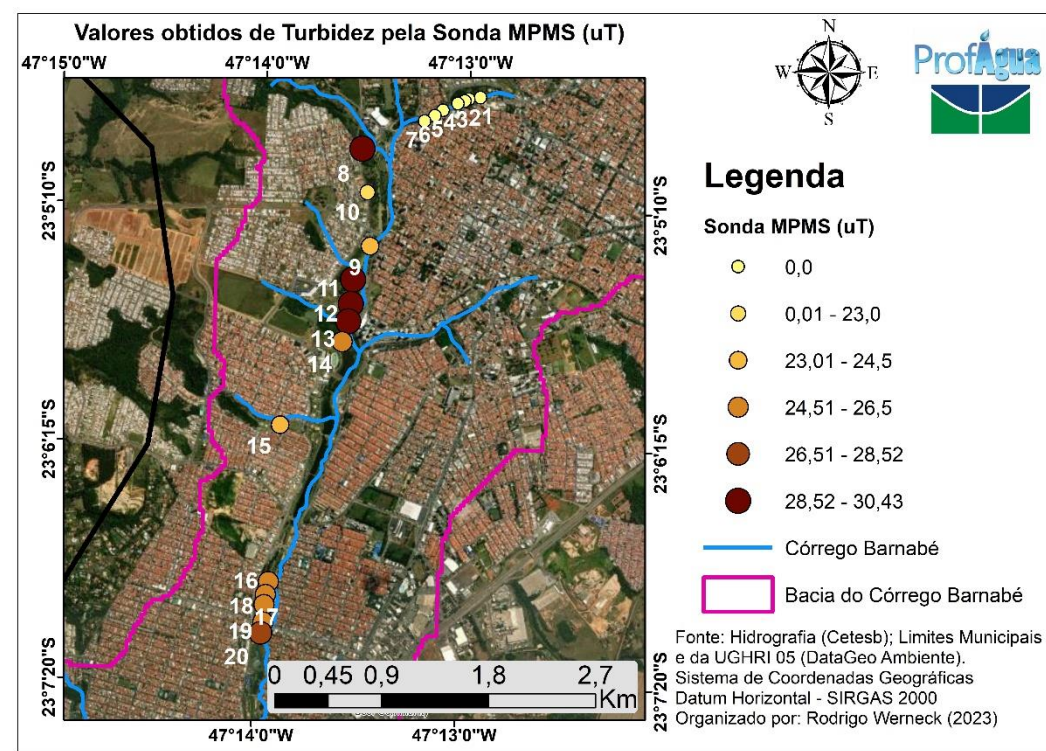
Na sequência, são apresentados os mapas de localização dos valores de Turbidez obtidos pelo turbidímetro HANNA (Figura 69) e pela sonda MPMS (Figura 70). Para simplificar a leitura das informações, os valores foram divididos em faixas de Turbidez, onde fica mais fácil identificar em quais pontos amostrais os valores ficaram mais concentrados (em uT).

Figura 69 - Mapa de localização dos valores de Turbidez obtidos pelo Turbidímetro HANNA HI93703 no Córrego Barnabé em Indaiatuba-SP.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Figura 70 - Mapa de localização dos valores de Turbidez obtidos pela Sonda MPMS no Córrego Barnabé em Indaiatuba-SP.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Em sequência, prosseguiu-se com a comparação estatística das médias por meio do Teste *t-Student* bicaudal, para duas amostras independentes, assumindo variâncias iguais. Neste caso, tem-se as seguintes hipóteses:

H₀ – Hipótese de Nulidade: Para aplicar o teste, o pesquisador começa fazendo a hipótese de que as médias são iguais.

H₁ – Hipótese Alternativa: é o resultado complementar de H₀, em que ao menos uma das médias seja diferente das demais.

A Tabela 29, apresenta os resultados da estatística descritiva de comparação dos dados da sonda MPMS e do turbidímetro HANNA, enquanto que a Tabela 30, exhibe os valores calculados estatisticamente para o Teste -t, os graus de liberdade, o t estatístico e o valor-p do conjunto para facilitar a tomada de decisões estatísticas sobre as amostras.

Tabela 29 - Estatística descritiva relativa aos dados de Turbidez (uT), por meio da aplicação da análise via sensor em campo, com utilização do Turbidímetro HANNA e da sonda MPMS.

Estatística descritiva dos dados de Campo para Clorofila-a – Análise via Sensor					
Sensores	Nº total	Média (uT)	Desvio Padrão (uT)	Erro Padrão da Média	Mediana (uT)
Turbidímetro HANNA	20	31,3061	20,90781	4,67513	44,433
Sonda MPMS	13	26,17415	2,49176	0,69109	25,664
Diferença		5,13195		5,85752	
Geral	33	29,28442	16,38178	2,8517	28,658

O Erro Padrão da Média da diferença, foi calculado assumindo-se a condição de que a variância das amostras é igual. Fonte: Elaborado pelo autor no Software OriginPro (2023).

Tabela 30 - Estatística do Teste-t aplicado na análise via sensor, *in situ*, para a variável Turbidez, no Córrego Barnabé Indaiatuba-SP.

Estatísticas do Teste-t – Via Sensor – Em Campo			
	t _{calculado}	Graus de Liberdade	Prob> t (p-valor)
Assume que as variâncias são iguais	0,87613	31	0,3877
Não assume que as variâncias são iguais (Correção de Welch)	1,08591	19,82444	0,29055

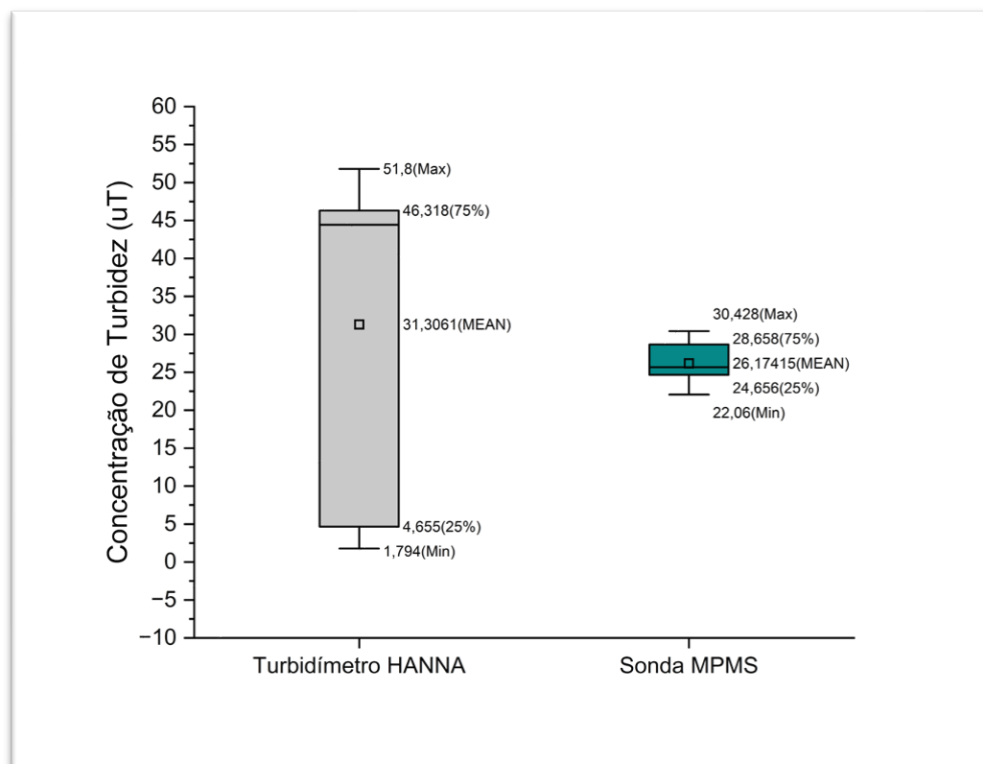
Hipótese nula (H0): média 1 – média 2 = 0. Hipótese alternativa: média 1 – média 2 \neq 0.

Fonte: Elaborado pelo Autor no Software OriginPro (2023).

Comparando a estatística descritiva para o turbidímetro HANNA e para a sonda MPMS, não houve diferença significativa das médias dos valores obtidos para a variável Turbidez (*t-student*, $p > 0,05$). O teste retornou um p-valor de 0,3877 que é maior do que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), o que significa que a hipótese nula não foi rejeitada, de que as duas médias são iguais. Isto significa que, podemos afirmar com 95% de confiança que a capacidade de aferir valores de concentração de turbidez (uT), *in situ*, tanto da sonda quanto do turbidímetro são iguais. Este resultado valida a sonda MPMS em relação à Turbidez, por meio da análise via sensor, já que estatisticamente a diferença entre a média das duas amostras não foi significativamente diferente de zero.

A distribuição dos dados também foi apresentada por meio do gráfico de *boxplot*, gerados no software OriginPro 2023 (Figura 71). O *boxplot* em cinza, representa o conjunto de dados obtidos pelo turbidímetro HANNA, enquanto que o em verde representa os dados obtidos pela sonda MPMS. Os valores de 31,30 N uT e 26,17 uT, para as médias do HANNA e do MPMS, respectivamente, evidenciaram a proximidade dos valores, que não apresentou diferença significativa ($\alpha = 5\%$).

Figura 71 - Gráfico Boxplot dos respectivos dados de Turbidez (uT) para o Turbidímetro HANNA e para a Sonda MPMS.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

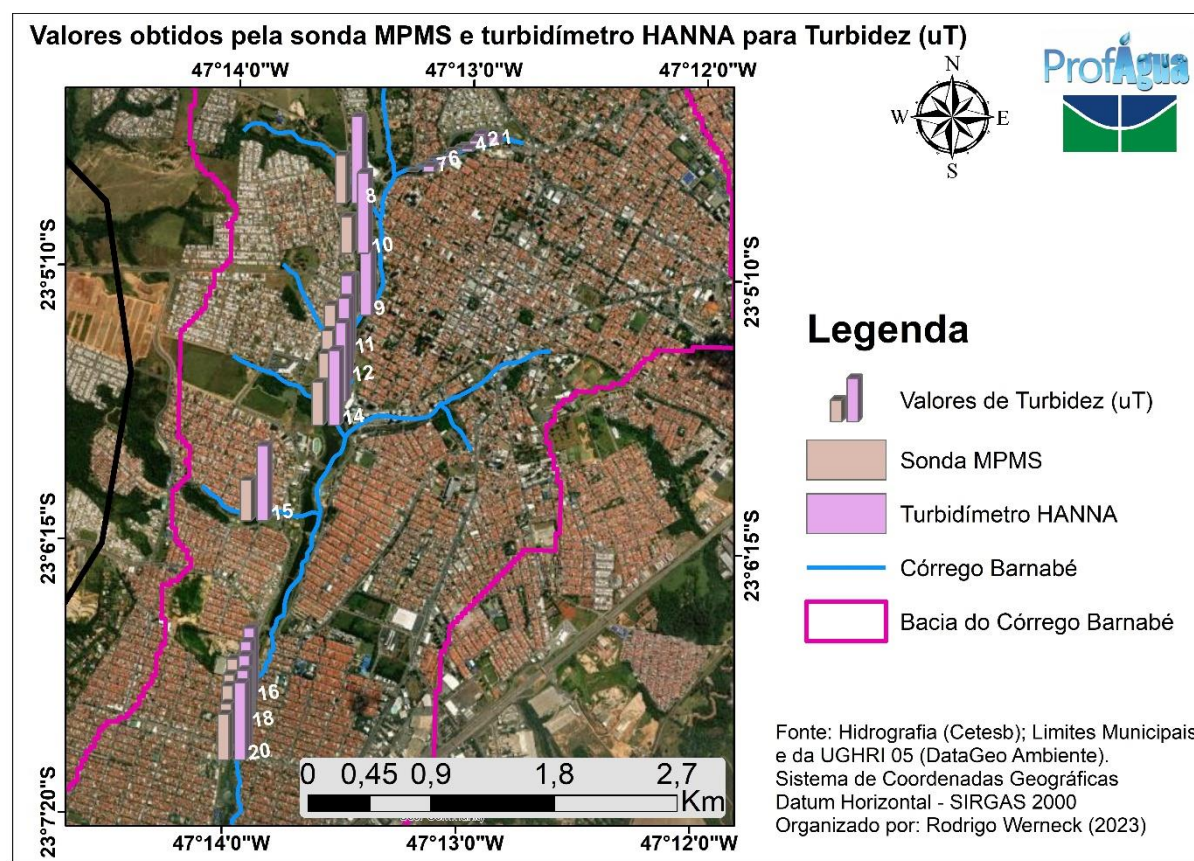
Analisando-se a simetria do conjunto de dados da figura acima, nota-se que a linha da mediana para o turbidímetro está mais próxima ao 3º quartil, indicando que o conjunto possui dados assimétricos negativos, enquanto que o sensor possui dados assimétricos positivos. O intervalo interquartil dos dados do turbidímetro e da sonda MPMS foram, respectivamente, 41,66 uT e 4,00 uT, assinalando que os dados obtidos pelo turbidímetro estão bastante dispersos em torno da medida de centralidade. Para o turbidímetro, as caudas inferior e superior foram de 2,861 uT e de 5,48 uT, enquanto que para o sensor, a cauda inferior foi de 2,59 uT e a cauda superior de 1,77 uT, apontando que os valores mais altos da distribuição estão somente um pouco mais distantes entre si do que os valores menores, que estão mais concentrados. Por fim, considerando a concentração de turbidez no córrego, não foi verificada a ocorrência de valores extremos, os denominados *outliers*, indicando que, para esta análise, o conjunto de dados não apresentou valores discrepantes.

Por fim, as médias de turbidez obtidas pelos dois equipamentos estão sendo representados por gráficos de barras, sobre a imagem de satélite, ao fundo. Os dados da sonda MPMS estão em bege e o do fluorímetro em roxo, para permitir a

comparação visual entre o conjunto de dados, para cada ponto amostral, de montante à jusante do córrego Barnabé, Figura 72. A partir da análise da figura, é possível identificar que as médias foram próximas entre os conjuntos de dados, validando a hipótese H_0 (*t-student*, $\alpha = 0,05$). A distribuição dos gráficos em barra em cima de cada ponto amostral permite uma rápida identificação dos locais que apresentaram as maiores concentrações de turbidez e em que trecho estão localizados.

A sonda MPMS apresentou, em todos os pontos, valores abaixo das médias apresentadas pelo turbidímetro HANNA. Este fato se deve pois as amostras de turbidez podem sofrer interferências, como a presença de sólidos em suspensão que se assentam rápido, presença de bolhas de ar e efeitos de vibrações que perturbam a superfície da amostra, frascaria sujas e arranhadas farão com que as leituras sejam errôneas (HANNA INSTRUMENTS, 2020b). De acordo com o manual do medidor de turbidez, mesmo que o HI93703 cubra uma larga faixa de valores, para medições mais precisas de amostras que excedam 40 uT, o método requer diluição.

Figura 72 - Mapa de localização dos pontos amostrais com a sobreposição do gráfico de barras para a concentração de Turbidez (FTU).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Para se ter uma visão holística e realista do local, buscou-se na literatura dados de qualidade da água, obtidos pela CETESB em corpos hídricos do município de Indaiatuba. A única estação de monitoramento qualitativo com dados disponíveis foi o ponto localizado sobre a ponte de concreto, logo após a estrada de ferro, no distrito de Itaiaci, em Indaiatuba-SP, código JUNA 03 270. A Estação está situada à jusante na UGRHI 05, no trecho do Rio Jundiáí, a 4 km de distância do Córrego Barnabé. Foi realizada uma sistematização dos dados de Turbidez (uT) e de Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) encontrados entre 2014 e 2020 pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Tabela 31. Na tabela abaixo estão indicados a fonte de dados, o código do ponto, o sistema hídrico, a localização do ponto, o ano de amostragem, a descrição da variável comparada, a unidade de medida, o limite estabelecido e a classe de acordo com a Resolução CONAMA 357/05, os valores coletados nos meses de fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, além da média da variável para cada ano analisado.

Tabela 31 – Valores de Turbidez e de Clorofila-a coletados pela CETESB no ponto JUNA 03 270 no Rio Jundiáí, Indaiatuba São Paulo.

Resultado das Variáveis e Indicadores de Qualidade das Águas											
Fonte: Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo - Cetesb (2014 a 2020)											
Código do Ponto: 76 - 0 0 SP 05 353 JUNA 03 270											
Sistema Hídrico: Rio Jundiáí - UGRHI 05											
Localização: a ponte de concreto, logo após a estrada de ferro, no distrito de Itaiaci, em Indaiatuba - SP											
Ano	Variável	Und.	Limite do Padrão	Classe CONAMA	Fev.	Abr.	Jun.	Ago.	Out.	Dez.	Média
2014	Turbidez	uT		4	28	116	14	11	7	12	31,33
	Clorofila-a	$\mu\text{g/L}$			329,7		6,7	8,9		76,6	105,48
2015	Turbidez	uT	< 100	3	107	9	12	6	8	363	84,17
	Clorofila-a	$\mu\text{g/L}$	<60		6,7		2,7	4,8		3,3	4,38
2016	Turbidez	uT	< 100	3	144	15	19	13	8	358	92,83
	Clorofila-a	$\mu\text{g/L}$	<60		< 1		2,1	4,9		2,7	2,43
2017	Turbidez	uT	< 100	3	19	10	16	38	189	12	47,33
	Clorofila-a	$\mu\text{g/L}$	<60		14		< 1	3,9		51,7	17,40
2018	Turbidez	uT	< 100	3	9	12	9	14	100	20	27,33
	Clorofila-a	$\mu\text{g/L}$	<60		24,6		13,9	1,1		19,9	14,88
2019	Turbidez	uT	< 100	3	42	160	45	15	10	31	50,50
	Clorofila-a	$\mu\text{g/L}$	<60		< 1		2	2,1		46,6	12,68
2020	Turbidez	uT	< 100	3	66		15		11	4	24,00
	Clorofila-a	$\mu\text{g/L}$	<60		5,9		2,7		9,8	8,2	6,65

Und.: Unidade de Medida. Fonte: Adaptado de (CETESB, 2015, 2019).

Por último, esta tabela com os dados obtidos pela CETESB no Rio Jundiá, no município de Indaiatuba-SP, serve de baliza para a faixa de valores possíveis de serem aferidos pela sonda MPMS, que é um instrumento capaz de contribuir com o processo de enquadramento dos corpos, em especial no diagnóstico da qualidade da água, para analisar a condição atual dos corpos d'água, classes e usos atendidos.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste estudo, foi realizada a validação da sonda MPMS, usado no monitoramento de Clorofila-a, CDOM e Turbidez, para verificar sua eficiência e aplicabilidade como forma de contribuir para o processo de enquadramento dos corpos d'água. O monitoramento da qualidade da água, geralmente, é feito com amostras coletadas em campo que são analisadas no laboratório com equipamentos analíticos de bancada e que utilizam reagentes químicos na análise, ou por meio de sondas paramétricas com alta tecnologia embarcada e que podem ser aplicadas tanto em campo quanto no laboratório. Contudo, esses equipamentos, via de regra, são caros para adquirir, necessitam de manutenções periódicas e, por vezes, necessitam de pessoal qualificado para manusear os equipamentos. O que fez com que o desenvolvimento de novos sensores de baixo custo, que não utilizem reagentes químicos e que quantifiquem o maior número de variáveis possíveis, como a sonda MPMS em questão, se tornasse um campo promissor de pesquisa e desenvolvimento, além de ser uma alternativa interessante frente aos sensores tradicionais.

A validação da sonda MPMS foi dividida em frentes, a análise via sensor e a análise via métodos analíticos laboratoriais para servir de comparação para os parâmetros escolhidos na pesquisa. A primeira frente foi dividida em ambiente de laboratório que permitiu que o MPMS fosse calibrado e comparado com sensores tradicionais no mercado, e em ambiente de campo (estudo de caso) que proporcionou a comparação dos sensores em situações concretas, *in situ*, com a utilização do Aplicativo AgroTAG para a espacialização dos dados. Enquanto que a segunda frente de análise foi realizada em laboratório, utilizando reagentes químicos e seguindo os procedimentos analíticos, que proporcionou a comparação dos dados obtidos pelo sensor com os do espectrofotômetro e do fluorímetro.

A partir da análise via sensor em ambiente de laboratório, após comparação estatística das médias do conjunto de dados obtidos pela sonda MPMS em relação

ao fluorímetro digital TriLux (*t-student*; p-valor=0,99974; $\alpha=0,05$) e em relação ao turbidímetro HANNA (*t-student*; p-valor=0,99792; $\alpha=0,05$), foi possível concluir que a sonda MPMS apresenta a mesma capacidade de monitorar a Clorofila-a e a Turbidez que os sensores considerados referência no mercado. Os resultados apresentados nesta via de análise proporcionaram a validação do sensor em condições ideais de laboratório, com amostras livres da interferência de outros compostos, como é o caso de amostras retiradas dos corpos d'água.

Com relação à análise via métodos analíticos laboratoriais, após comparação estatística das médias do conjunto de dados obtidos pela sonda MPMS em relação ao Espectrofotômetro BEL SP 2000 UV (*t-student*; p-valor=0,1251; $\alpha=0,05$) e em relação ao Fluorímetro Cary Eclipse (*t-student*; p-valor=0,0928; $\alpha=0,05$), aceitando-se a hipótese de nulidade, de que as médias são iguais, foi possível concluir que a sonda MPMS apresenta a mesma capacidade de mensurar a Clorofila-a que os equipamentos analíticos tradicionais no mercado.. Verificou-se a necessidade da utilização do padrão de Chl-a que faria com que os equipamentos analíticos fossem calibrados, garantindo maior precisão à análise comparativa.

Na análise de CDOM, assumiu-se que os valores de intensidade obtidos pelo fluorímetro estão na mesma unidade de medida que os obtidos pela sonda MPMS. Após comparação estatística entre os dados do sensor e do fluorímetro Cary Eclipse (*t-student*; p-valor=0,2200; $\alpha=0,05$), foi possível confirmar com 95% de precisão que ambos os equipamentos possuem capacidades similares de aferir a CDOM em condições analíticas laboratoriais, validando o sensor para esta variável de qualidade da água.

Quanto ao Estudo de Caso na Bacia Hidrográfica do Córrego Barnabé, os mesmos sensores utilizados anteriormente foram empregados em condições reais de campo, em que cada amostra possui todos os componentes, opticamente ativos ou não, que estão presentes na água e que acabam influenciando as leituras dos equipamentos. Em relação à variável Chl-a, os valores médios obtidos pela sonda MPMS foram muito discrepantes em relação aos do fluorímetro TriLux e, após comparação estatística (*t-student*; p-valor = $3,19201E^{-6}$; $\alpha=0,05$), a hipótese H_0 foi rejeitada, indicando que a sonda MPMS não apresentou a mesma capacidade técnica de mensurar as concentrações de Chl-a *in situ*, indicando que o sensor necessita realizar mais análises com amostras de campo, para que apresente uma calibração

mais adequada, sem que a leitura de Chl-a sofra interferência de outras variáveis como a Turbidez, os Sólidos em Suspensão e a Matéria Orgânica Dissolvida.

No Estudo de Caso, ainda foram levados em consideração as variáveis CDOM e Turbidez. Para o primeiro, as análises de CDOM em campo não foram representativas, pelo fato de não ter tido um sensor referência no mercado para calibrar o sensor e converter as unidades de medida, que estão em *counts* para $\mu\text{g/L}$ ou ppb, passo essencial para interpretar os dados *in situ*. Para a segunda variável, Turbidez, a comparação dos dados em campo foi bem sucedida e permitiu a comparação dos equipamentos. A sonda MPMS não foi capaz de aferir valores de Turbidez considerados baixos ($< 20 \text{ uT}$), o que prejudicou a leitura em 7 dos 20 pontos amostrais do córrego. A partir da comparação estatística do conjunto de dados obtidos pelo turbidímetro HANNA e pela sonda MPMS (*t-student*; p-valor = 0,3877; $\alpha=0,05$) foi possível concluir que o MPMS possui a mesma competência para aferir concentrações de Turbidez em situações de campo. Depreende-se que o sensor em questão está válido para ser aplicado no monitoramento da Turbidez, para valores acima de 20 uT , assinalando a necessidade de mais ensaios de campo, com amostras de água mais límpidas, próximas às nascentes para garantir maior precisão na calibração do sensor para essa faixa de valores de Turbidez.

Continuando no Estudo de Caso, os dados obtidos para Clorofila-a e Turbidez foram confrontados com os limites exigidos pela Resolução CONAMA 357/05 para as duas variáveis. O fluorímetro TriLux excedeu o limite em 5 locais, enquanto que a sonda MPMS excedeu em 13 pontos amostrais, e de forma muito acentuada, apresentando valores muito elevados de Chl-a ($> 200 \mu\text{g/L}$), que ultrapassaram bastante o limite estabelecido para corpos hídricos de Classe 2, como é caso do Córrego Barnabé, indicando que o MPMS necessita de mais ajustes técnicos para corpos hídricos mesotróficos e eutróficos. Já em relação à Turbidez, como o limite da Classe 2 para essa variável é de 100 uT , um valor considerado elevado, nenhum dos dois equipamentos chegou perto deste limite, evidenciando que a sonda MPMS serviu bem para confrontar os dados de campo com os limites padrões, mostrando ser uma ferramenta de suporte ao processo de enquadramento dos corpos d'água em Classes de uso, em especial na etapa de diagnóstico da qualidade da água e na fase de consulta às condições atuais dos corpos d'água, suas classes e usos atendidos.

Tendo em vista os resultados apresentados, conclui-se que a sonda MPMS é capaz de monitorar a qualidade da água para as variáveis Chl-a e de Turbidez, tanto em campo quanto no laboratório, sendo seus dados compatíveis ($\alpha = 5\%$) com sensores referência no mercado e equipamentos analíticos tradicionais, mostrando ser um sensor com bastante aplicabilidade *in situ*, facilitando a leitura feita por técnicos e pesquisadores, por estações de monitoramento e estações telemétricas. Apesar de serem compatíveis, é notório a necessidade de ajustes para ambas as variáveis. Quando a sonda é utilizada em conjunto com a Plataforma WebGIS AgroTAG, a experiência do usuário é realçada, fazendo com que os dados coletados sejam salvos na nuvem (IoT), com a localização, a data, o horário e fotos do local, antes mesmo de chegar ao laboratório para fazer as análises comparativas com métodos analíticos. A sonda MPMS propicia, em termos de inovação, além dos fatores exaltados anteriormente, sua facilidade de operação, sua portabilidade, a quantidade de variáveis analisadas ao mesmo tempo, seu custo mais competitivo que os equipamentos de bancada e sensores tradicionais, tudo isso, sem utilizar reagentes químicos, mostrando-se uma ferramenta promissora para o monitoramento em tempo real da dinâmica de variáveis de qualidade da água.

Sugere-se para os próximos passos a serem tomados nesta linha de pesquisa, que sejam feitas mais medidas, com mais dados, em especial com concentrações extremas, próximas de zero, para aprimorar a calibração do sensor. Recomenda-se que a curva de calibração de Chl-a, via sensor e via métodos analíticos laboratoriais, seja feita com o padrão de Clorofila-a para aumentar a precisão dos equipamentos. Propõe-se que seja utilizado um sensor considerado referência no mercado para a Matéria Orgânica Dissolvida Colorida (CDOM), a fim de calibrar o sensor e para converter os resultados para unidades de concentração que sejam empregados na literatura e na legislação ambiental. Em relação aos dados de campo, aconselha-se que sejam realizadas mais análises, com mais amostras, com corpos de água de diferentes trofias, de preferência próximo ao ponto de monitoramento da CETESB, código JUNA 03270, com o intuito de contribuir com o monitoramento da qualidade da água nesse ponto que já é realizado pela companhia ambiental, além de aumentar a comparabilidade de amostras, melhorar a precisão e remover as incertezas da sonda MPMS, para que ela continue sua evolução para um dia se tornar referência no mercado.

REFERÊNCIAS

- ADU-MANU, K. S.; TAPPARELLO, C.; HEINZELMAN, W.; KATSRIKU, F. A.; ABDULAI, J. D. Water Quality Monitoring Using Wireless Sensor Networks. **ACM Transactions on Sensor Networks**, v. 13, n. 1, p. 1–41, 2017.
- AGILENT. **Cary Eclipse Fluorescence Spectrometer**. Disponível em: <https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/fluorescence-spectroscopy/fluorescence-systems/cary-eclipse-fluorescence-spectrophotometer#zoomELIBRARY_1030025>. Acesso em: 5 jan. 2023.
- AGSOLVE. **TriLux: monitoramento da qualidade de água, algas e cianobactérias**. Disponível em: <<https://www.agsolve.com.br/produto/1080/trilux-monitoramento-de-algas-clorofila-a-turbidez-e-cianobacterias>>. Acesso em: 9 mar. 2021.
- ALESP. **Decreto nº 10.755, de 22 de novembro de 1977: Dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água receptores na classificação prevista no Decreto nº; 8.468, de 8 de setembro de 1976 e dá providências correlatas**. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/1977/decreto-10755-22.11.1977.html>>. Acesso em: 2 jul. 2021.
- ALVES, M. C. **Teste t de Student: Proc Step.Seção Técnica de Informática**. Piracicaba-SP: Universidade de São Paulo, 2017.
- ANA. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Variáveis e Parâmetros de Qualidade de Água em Rios e Reservatórios**. Brasília: Agência Nacional de Água e Saneamento Básico, 2020. Disponível em: <https://capacitacao2.ana.gov.br/conhecerh/bitstream/ana/2227/3/Unidade_3.pdf>.
- _____. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**. Brasília: Agência Nacional de Águas, 2017.
- _____. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Outorga de Direito de Uso de Recursos Hídricos**. Brasília: 2011.
- _____. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Planos de recursos hídricos e enquadramento dos corpos de água**. Brasília: 2013. Disponível em: <<https://capacitacao.ana.gov.br/conhecerh/handle/ana/8>>. Acesso em: 26 jan. 2023.
- _____. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Resolução nº 643, de 27 de junho de 2016**. Disponível em: <<https://arquivos.ana.gov.br/resolucoes/2016/643-2016.pdf?122436#:~:text=Altera o Programa de Estímulo,que lhe confere o art.>>. Acesso em: 9 fev. 2021.

ANDRADE, C.; ALCÂNTARA, E.; BERNARDO, N.; KAMPEL, M. An assessment of semi-analytical models based on the absorption coefficient in retrieving the chlorophyll-a concentration from a reservoir. **Advances in Space Research**, v. 63, n. 7, p. 2175–2188, 2019.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd. ed. Washington DC: American Public Health Association, 2017.

AQUAREAD. **Water Monitoring Parameters: Chlorophyll**. Disponível em: <<https://www.aquaread.com/parameters/chlorophyll>>. Acesso em: 10 fev. 2021.

AQUAREAD. **CDOM and fDOM Water Sensors**. Disponível em: <<https://www.aquaread.com/sensors/cdom-fdom>>. Acesso em: 7 jan. 2023.

ARAR, E. J.; COLLINS, G. B. **Method 445.0 In Vitro Determination of Chlorophyll a and Pheophytin in Marine and Freshwater Algae by Fluorescence**. Washington, DC: 1997. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&dirEntryId=309417>. Acesso em: 10 fev. 2023.

ASTM. **Standard Test Method for In-situ Determination of Turbidity Above 1 Turbidity Unit (TU) in Surface Water**. Disponível em: <<https://www.astm.org/d7937-15.html>>. Acesso em: 16 jan. 2023.

BALDUINO, A. R. **Análise dos impactos da agricultura na qualidade da água do reservatório de abastecimento de água no município de Porto Nacional - Tocantins**. Palmas: Universidade Federal do Tocantins, 2019.

BARBOSA, C. C. F.; NOVO, E. M. L. M.; MARTINS, V. S. **Introdução ao Sensoriamento Remoto de Sistemas Aquáticos - Princípios e aplicações**. 1ª ed. São José dos Campos: INPE, 2019. v. 1ª Ed.

BAUMGARTEN, M. DA G. Z. **Qualidade de águas: descrição de parâmetros referidos na Legislação Ambiental**. 2. ed. Rio Grande, RS: Editora da FURG, 2021.

BENNION, D. H.; WARNER, D. M.; ESSELMAN, P. C.; HOBSON, B.; KIEFT, B. A comparison of chlorophyll a values obtained from an autonomous underwater vehicle to satellite-based measures for Lake Michigan. **Journal of Great Lakes Research**, v. 45, n. 4, p. 726–734, 2019.

BIOVERA. **Espectrofotômetro BEL SP 2000**. Disponível em: <<https://www.biovera.com.br/espectrofotometro-bel-sf-200dm/>>. Acesso em: 5 jan. 2023.

BORATO, C. E. **Desenvolvimento de sensores poliméricos para detecção de metais pesados e avaliação da qualidade da água**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2007.

BORISSEVITCH, I. E.; GONÇALVES, P. J.; SCHABERLE, F. A. **Fundamentos da Espectroscopia de Absorção Óptica**. São Paulo: Editora livraria da fisica, 2016.

BRAGA, M. S.; JAIMES, R. F. V. V.; BORYSOW, W.; GOMES, O. F. Portable multispectral colorimeter for metallic ion detection and classification. **Sensors (Switzerland)**, v. 17, n. 8, 1 ago. 2017.

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**. São Paulo: CETESB; Brasília: CAESB: ANA, 2011.

BRASIL. **Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997**. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm>. Acesso em: 22 jan. 2023.

_____. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 19 nov. 2020.

_____. **Planos de recursos hídricos e enquadramento dos corpos de água**. Brasília: ANA, 2013. v. 5

_____. **Sistemas de Informação na gestão de águas: conhecer para decidir. Cadernos de Capacitação**. Brasília: ANA, 2016.

_____. **Atlas Esgotos: despolição de bacias hidrográficas**. Brasília: ANA, 2017.

_____. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2018: informe anual**. Brasília: ANA, 2018.

_____. **Recomendações de Prevenção à COVID-19**. Disponível em: <<https://coronavirus.saude.gov.br/sobre-a-doenca#como-se-proteger>>. Acesso em: 5 fev. 2021.

_____. CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Resolução nº 91, de 05 de novembro de 2008**. Disponível em: <[http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUÇÃO_CNRH nº 91.pdf](http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUÇÃO_CNRH_nº_91.pdf)>. Acesso em: 25 jan. 2023.

BRITO, S. B. P.; BRAGA, I. O.; CUNHA, C. C.; PALÁCIO, M. A. V.; TAKENAMI, I. Pandemia da COVID-19: o maior desafio do século XXI. **Vigilância Sanitária em Debate**, v. 8, n. 2, p. 54–63, 29 maio 2020.

BROGLIO, E. F.; SILVA, J. M. P. Localização de Investimentos Públicos em áreas urbanas: Uma investigação sobre a realidade dos municípios de Valinhos Vinhedo, Itatiba, Indaiatuba e Monte Mor. **Anais do XVIII Encontro de Iniciação Científica**, v. 1, p. 1–6, 2013.

CARIOCA, L. J. **Sensor colorimétrico à base de polidiacetileno para detecção de agrotóxicos em água**. Viçosa - MG: Unviersidade Federal de Viçosa, 2017.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Determinação de Clorofila a e Feofitina a: método espectrofotométrico. Norma Técnica L5.306**. São Paulo: CETESB, 2014.

_____. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo 2014**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 19 nov. 2020.

_____. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2018. Série Relatórios**. São Paulo: CETESB, 2019.

_____. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Apêndice - E: significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**.

CHELSEA TECHNOLOGIES. **Serviços e Calibração**. Disponível em: <<https://chelsea.co.uk/applications/service-and-calibration/>>. Acesso em: 7 jan. 2023.

_____. **Trilux Algae**. Disponível em: <<https://chelsea.co.uk/products/trilux-algae/#features-applications>>. Acesso em: 7 fev. 2023.

CHOO, F.; ZAMYADI, A.; NEWTON, K.; NEWCOMBE, G.; BOWLING, L.; STUETZ, R.; HENDERSON, R. K. **Performance evaluation of in situ fluorometers for real-time cyanobacterial monitoring H2Open Journal IWA Publishing**, , 1 jul. 2018.

CHOWDHURY, R. I.; WAHID, K. A.; NUGENT, K.; BAULCH, H. Design and Development of Low-Cost, Portable, and Smart Chlorophyll-A Sensor. **IEEE Sensors Journal**, v. 20, n. 13, p. 10, 2020.

COMITÊ DAS BACIAS DO PCJ. **Relatório de situação dos recursos hídricos: versão simplificada; ano base 2019. Fundação Agência das Bacias PCJ**. Fundação Agência das Bacias PCJ, 2019. Disponível em: <

2019/relatorio-situacao-2019.pdf>.

_____. **Relatório Final- Plano de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí, 2020-2035**. Piracicaba-SP: Rhama Consultoria, Pesquisa e Treinamento - Engenharia e Ambiente S.A., 2020. Disponível em: <www.comitespcj.org.br>.

_____. **Deliberação dos Comitês PCJ nº 206/14, de 08/08/2014**. Piracicaba: 2014.

CONCEIÇÃO, M. M. M.; SOUZA, R. R. N.; SILVA, A. C. S.; MACHADO, N. I. G.; CARNEIRO, C. C. A.; GUEDES, F. L.; SILVA, A. S. F.; SILVA, N. S.; SILVA, M. P.; SILVA, M. O.; LIMA, A. C. S.; TAVARES, L. S.; SOUZA, G. B.; MARTINS, I. V. M.; RIBEIRO, T. S. A lógica fuzzy no estudo da qualidade da água do rio Uraim Paragominas-PA. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 38575–38588, 2020.

CRH-SP. CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS; CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO; DAAE. DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA; PCJ. FUNDAÇÃO AGÊNCIA DAS BACIAS PCJ. **Relatório Técnico: Acompanhamento do atendimento às metas de atualização do enquadramento em trechos do Rio Jundiáí - 2021**. São Paulo: 2021. Disponível em: <<https://sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents//CRH/21021/9-relatorio-tecnico-atendimento-enquadramento-rio-jundiai.pdf>>. Acesso em: 9 jan. 2023.

CUNHA, R. A.; SILVA, A. G.; NASCIMENTO, L. D.; LIMA, L. S.; BANDEIRA, M. L. F. S. Polypus: Sonda de Baixo Custo para Análise de Parâmetros Físico-Químicos em Águas Superficiais. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 653–671, 2020.

D'SA, E. J.; DIMARCO, S. F. Seasonal variability and controls on chromophoric dissolved organic matter in a large river-dominated coastal margin. **Limnology and Oceanography**, v. 54, n. 6, p. 2233–2242, 2009.

DAVIES, P. M.; BUNN, S. E.; HAMILTON, S. K. Primary Production in Tropical Streams and Rivers. **Tropical Stream Ecology**, n. Elsevier, p. 22–42, 2007.

DUTRA, T. O. **Análise Multiescala do Potencial Hídrico Subterrâneo na Bacia Hidrográfica Taquari-Antas (RS)**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.

ELGA. **Ultrapurificador de Água Purelab Option-Q**. Disponível em:

<<https://br.elgalabwater.com/products/purelab>>. Acesso em: 8 jan. 2023.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sensor de última geração mede qualidade da água sem usar químicos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/47649148/sensor-de-ultima-geracao-mede-qualidade-da-agua-sem-usar-quimicos>>. Acesso em: 6 jun. 2021.

_____. **APP AGROTAG AQUA**. Disponível em: <<https://play.google.com/store/apps/details?id=br.org.eldorado.dse.embrapa.agrotag.aqua&hl=pt&gl=US>>. Acesso em: 4 jan. 2023.

EMPINOTTI, V. L.; JACOBI, P. R.; FRACALANZA, A. P. Transparência e a governança das águas. **Estudos Avançados**, v. 30, n. 88, p. 63–75, 2016.

ENGEORPS ENGENHARIA. **Elaboração do Plano Municipal de Saneamento Básico (PMSB) do Município de Indaiatuba, Produto 2 - Diagnóstico da Situação da Prestação dos Serviços de Saneamento Básico**. Barueri-SP: Engecorps Engenharia S.A., 2013. Disponível em: <www.infraestruturaurbana.com.br>.

FAZAI, R.; MANSOURI, M.; ABODAYEH, K.; PUIG, V.; SELMI, M.; NOUNOU, H.; NOUNOU, M. Multiscale Gaussian Process Regression-Based GLRT for Water Quality Monitoring. **4th Conference on Control and Fault Tolerant Systems (SysTol)**, p. 44–49, 2019.

FERREIRA, M. A. C. **Desenvolvimento de sensores de oxigênio dissolvido utilizando métodos eletroquímicos e ópticos para monitoramento em tempo real da qualidade da água**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

FIM, B. M. **Análises quantitativas e qualitativas das águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Rodeador/DF para avaliação das cargas de poluição**. Brasília: Universidade de Brasília, 2018.

FONSECA, E. R.; MODESTO, F. A.; CARNEIRO, G. C. A.; LIMA, N. F. S.; MONTE-MOR, R. C. A. Conflitos pelo uso da água na Bacia Hidrográfica do rio São Francisco - Estudos de caso no Estado da Bahia. **Research, Society and Dvelopment**, v. 9, n. 9, p. 19, 2020.

FRAGA, R. S. **Modelagem empírica e mapeamento de parâmetros de qualidade de água em uma lagoa subtropical utilizando dados de sensoriamento remoto**. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2020.

- FRANCO, M. L.; CASTRO, M. A. B.; GUIMARÃES, M. A. A.; OLIVEIRA, G. H. B.; SILVA, R. S. Proposta de dispositivo de baixo custo para monitoramento da qualidade da água de baixo custo. **Revista ComInG -Communications and Innovations Gazette**, v. 5, n. 1, p. 44–55, 2021.
- FRIEDRICH, A.; BUSCH, J. A.; VAN DER WOERD, H. J.; ZIELINSKI, O. SmartFluo: A method and affordable adapter to measure chlorophyll a fluorescence with smartphones. **Sensors (Switzerland)**, v. 17, n. 4, p. 1–14, 2017.
- FURTADO, E. W. R. **Sensor eletrônico para análise de qualidade da água**. Araranguá: Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.
- GHOLIZADEH, M. H.; MELESSE, A. M.; REDDI, L. **A comprehensive review on water quality parameters estimation using remote sensing techniques** **Sensors (Switzerland)** MDPI AG, , 16 ago. 2016.
- GILLET, D.; MARCHIORI, A. A low-cost continuous turbidity monitor. **Sensors (Switzerland)**, v. 19, n. 14, p. 1–18, 2019.
- GOMES, A. C. C.; PENTEAN, R.; PORTINHO, J. L.; VICENTE, L. E.; SPINELLI-ARAÚJO, L.; MANZATTO, C.; GOMES, D.; ALCÂNTARA, E. Short-Term Retrieval of Water Transparency From a Caged-Fish Farm Using Landsat-8/OLI Images. **Anais do XIX Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, v. 19, p. 1100–1103, 2019.
- GOULART, N. M. **Avaliação Metodológica por sonda fluorimétrica para análise de biomassa de cianobactérias**. Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2019.
- GRAY, J. R.; GARTNER, J. W.; ANDERSON, C. W.; FISK, G. G.; GLYSSIN, G. D.; GOODING, D. J.; HORNEWER, N. J.; LARSEN, M. C.; MACY, J. P.; RASMUSSEN, P. P.; WRIGHT, S. A.; ZIEGLER, A. C. Surrogate technologies for monitoring suspended-sediment transport in rivers. In: POLETO, C.; CHARLESWORTH, S. (Eds.). **Sedimentology of Aqueous Systems**. Blackwell Publishing Ltd., 2010. v. 1p. 3–45.
- GROETSCH, P. M. M.; GEGER, P.; SIMIS, S. G. H.; ELEVELD, M. A.; PETERS, S. W. M. Validation of a spectral correction procedure for sun and sky reflections in above-water reflectance measurements. **Optics Express**, v. 25, n. 16, p. A742, 7 ago. 2017.
- GUERREIRO, T. B.; FARIA, R. C. Desenvolvimento de um fluorímetro microcontrolado para determinação de clorofila a em águas superficiais. p. 87, 2010.
- GUIMARÃES, B. O.; REIS, J. A. T.; MENDONÇA, A. S. F.; AKABASSI, L. Análise probabilística de parâmetros de qualidade da água para suporte ao processo de

enquadramento de cursos d'água. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 4, p. 807–815, 2016.

HANISCH, W.; NORDI, C. S. F. Monitoramento remoto em tempo real de mananciais visando às florações de cianobactérias. **Ecologia de reservatórios e interfaces**, p. 190–211, 2015.

HANNA INSTRUMENTS. **Medidor de Turbidez HI 93703**. Disponível em: <<https://hannainst.com.br/produto/hi93703-medidor-turbidez-com-maleta-para-transporte/>>. Acesso em: 4 jan. 2023.

_____. **Manual de Instruções HI93703**. Barueri-SP: [s.n.]. Disponível em: <www.hannainst.com.br>.

_____. **Manual de Instruções HI93703**. Disponível em: <www.hannainst.com.br>.

HELLWEGER, F. L.; SCHLOSSER, P.; LALL, U.; WEISSEL, J. K. Use of satellite imagery for water quality studies in New York Harbor. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 61, n. 3, p. 437–448, 2004.

HERNÁNDEZ-ALPIZAR, L.; CARRASQUILLA-BATISTA, A.; SANCHO-CHAVARRÍA, L. IoT Application for Water Quality Monitoring: Nitrates. **2020 IEEE 11th Latin American Symposium on Circuits & Systems (LASCAS)**, p. 1–4, 2020.

HIDROSAT. **HidroSat - Monitoramento Hidrológico por Satélite**. Disponível em: <<http://hidrosat.ana.gov.br/SaibaMais/Sobre>>. Acesso em: 6 maio. 2021.

HINNAH, R. **Composição da ictiofauna de três afluentes do rio Urubu, médio Amazonas, Brasil**. Itacoatiara/AM: Universidade Federal do Amazonas, 2020.

HOFSTE, R. W.; KUZMA, S.; WALKER, S.; SUTANUDJAJA, E. H.; BIERKENS, M. F. P.; KUIJPER, M. J. M.; SANCHEZ, M. F.; VAN BEEK, R.; WADA, Y.; GALVIS, S.; REIG, P. **Aqueduct 3.0: Updated Decision-Relevant Global Water Risk Indicators Technical Note**. Washington DC: World Resources Institute, 2019. Disponível em: <https://files.wri.org/s3fs-public/aqueduct-30-updated-decision-relevant-global-water-risk-indicators_1.pdf>.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **População Estimada do Município de Indaiatuba**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/sp/indaiatuba.html>>. Acesso em: 3 jan. 2023.

INDAIATUBA. PREFEITURA DE INDAIATUBA. **SAAE faz balanço positivo do ano de 2022**. Disponível em: <<https://www.indaiatuba.sp.gov.br/relacoes>>.

institucionais/imprensa/noticias/31842/>. Acesso em: 9 jan. 2023a.

INDAIATUBA. PARQUE ECOLÓGICO DE INDAIATUBA. **Parque Ecológico de Indaiatuba 30 anos.** Disponível em: <https://www.indaiatuba.sp.gov.br/parque_ecologico_30_anos/>. Acesso em: 3 jan. 2023b.

ITU. PREFEITURA DE ITU. **Reenquadramento do Rio Jundiá é aprovado por Conselho Estadual.** Disponível em: <[https://www.itu.com.br/regiao/noticia/reenquadramento-do-rio-jundiai-e-aprovado-por-conselho-estadual-20140910#:~:text=Em reunião do Conselho Estadual,foz do córrego do Barnabé.](https://www.itu.com.br/regiao/noticia/reenquadramento-do-rio-jundiai-e-aprovado-por-conselho-estadual-20140910#:~:text=Em%20reuni%C3%A3o%20do%20Conselho%20Estadual,foz%20do%20c%C3%B3rrego%20do%20Barnab%C3%A9.>)>. Acesso em: 31 jan. 2023.

JENSEN, J. R.; EPIPHANIO, J. C. N. **Sensoriamento Remoto do ambiente: uma perspectiva em recursos terrestres.** 2ª Edição ed. São José dos Campos, SP: Editora Parentese, 2009.

KIRK, J. T. O. **Light and photosynthesis in aquatic ecosystems.** 3rd Edition ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.

KOVAČIĆ, M.; AŠPERGER, D. Low-Cost Turbidimeter, Colorimeter, and Nephelometer for the *Student* Laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 96, n. 11, p. 2649–2654, 12 nov. 2019.

KOYDEMIR, H. C.; RAJPAL, S.; GUMUSTEKIN, E.; KARINCA, D.; LIANG, K.; GÖRÖCS, Z.; TSENG, D.; OZCAN, A. Smartphone-based turbidity reader. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 1 dez. 2019.

LARANJEIRAS, O. S.; FERRÃO, A. M. A. Relações Socioambientais entre Sociedade e o Córrego Barnabé no Município de Indaiatuba, SP: uma questão de Resiliência Urbana. In: CARNEIRO, I. C. D. R.; SOUZA, A.; MACHADO F.; IMBERNON, R.; GONÇALVES P.; BASILICI, G. (Eds.). **Simpósio de Pesquisa em Ensino e História de Ciências da Terra.** EnsinoGEO 2019 ed. Campinas: Unicamp/IG, 2019a. v. 9p. 95–102.

_____. Integração Sistêmica entre Sociedade e Ambiente: um Estudo do Baixo Rio Jundiá no Município de Indaiatuba, SP. In: CARNEIRO, I. C. D. R.; SOUZA, A.; MACHADO F.; IMBERNON, R.; GONÇALVES P.; BASILICI, G. (Eds.). **Simpósio de Pesquisa em Ensino e História de Ciências da Terra.** EnsinoGEO 2019 ed. Campinas: Unicamp/IG, 2019b. v. 9p. 50–56.

LEAL JUNIOR, W. B.; ARAÚJO, H. X.; TAVARES, F. M. Monitoramento da qualidade

da água utilizando plataforma de internet das coisas. **Revista Humanidades e Inovação**, v. 7, n. 9, p. 8, 2020.

LIMA, D. L.; MOTTA, J. S.; SOUZA, C. A.; GUIRRA, A. P. M. Bibliometric review about turbidity and suspended solids by remote sensing. **Anuario do Instituto de Geociências**, v. 42, n. 1, p. 107–116, 2019.

LIMA, E. L. **Módulo de sensores para monitoramento da qualidade da água com transmissão sem fio utilizando plataforma de prototipagem**. Feira de Santana: Universidade Estadual de Feira de Santana, 2018.

LUIS, K. M. A.; RHEUBAN, J. E.; KAVANAUGH, M. T.; GLOVER, D. M.; WEI, J.; LEE, Z. DONEY, S. C. Capturing coastal water clarity variability with Landsat 8. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, p. 96–104, 1 ago. 2019.

MACFARLAND, A. B.; SCHIEBEL, H. N. **Comparing chromophoric dissolved organic matter methodologies**. Houston: 2019. Disponível em: <www.jofsr.org>.

MACHADO, E. S.; KNAPIK, H. G.; BITENCOURT, C. C. A. Comments on the water quality classification of water bodies. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 2, p. 261–269, 1 mar. 2019.

MELO, Y. C.; MONTES, A. M.; OLIVEIRA, E. J. A. Avaliação da qualidade de “água mineral natural” e a relevância da análise de bactérias heterotróficas. **Revista CIENTEC**, v. 9, n. 1, p. 181–189, 2017.

MOLNAR, P.; DROUJKO, J.; FLORIANCIC, M. A Low-Cost Turbidity Sensor for Deployment in Rivers. **EGU General Assembly 2021**, p. 1–2, 19 abr. 2021.

NARDY, J. F.; PEREIRA, J. G.; RAGHIANTE, F.; PINTO, J. P. A. N.; BIONDI, G. F.; MARTINS, O. A. Spectrophotometric study of water turbidity for the beverage and food industries of animal origin. **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal**, v. 14, n. 3, 2020.

OGASHAWARA, I.; MISHRA, D. R.; GITELSON, A. A. Remote Sensing of Inland Waters: Background and Current State-of-the-Art. In: **Bio-optical Modeling and Remote Sensing of Inland Waters**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 1–24.

OHAUS. **Balança de Precisão Adventurer**. Disponível em: <https://br.ohaus.com/pt-BR/AdventurerPrecision-4>. Acesso em: 8 jan. 2023.

ORIENTAR. CENTRO EDUCACIONAL ORIENTAR. **Provérbio Indígena**. Disponível em: <https://www.orientarcentroeducacional.com.br/noticias/somente-quando-for-cortada-a-ultima-arvore-pescado-o-ultimo-peixe-poluido-o-ultimo-rio-que-as-pessoas-

vao-perceber-que-nao-podem-comer-dinheiro-proverbio-indigena.html>. Acesso em: 23 set. 2021.

OTT. **Water Quality Sondes: Chlorophyll a sensor from Hydrolab**. Disponível em: <<https://www.ott.com/products/sensors-108/chlorophyll-a-sensor-159/>>. Acesso em: 10 fev. 2021.

PANT, D.; BHATT, A.; KHAN, M.; NAUTIYAL, O. P.; ADHIKARI, P. Automated IoT based Smart Water Quality Assessment System. **Proceedings of the 2019 8th International Conference on System Modeling and Advancement in Research Trends, SMART 2019**, p. 98–104, 2020.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia: Tradução da 4ª edição norte-americana**. 4. ed. Bellingham - Washington: Cengage Learning, 2010.

PÉREZ, J. D. A. **Determinación de clorofila a como indicador de polución en los embalses de las hidroeléctricas Agoyán y Pisayambo por el método espectrofotométrico UV visible**. Ambato - Equador: Universidad Técnica de Ambato, 2021.

PNQA. PROGRAMA NACIONAL DE QUALIDADE DA ÁGUA. **Índice de Qualidade das Águas (IQA)**. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx#_ftn8>. Acesso em: 11 jan. 2023a.

_____. PROGRAMA NACIONAL DE QUALIDADE DA ÁGUA. **Enquadramento - Bases Conceituais**. Disponível em: <<http://pnqa.ana.gov.br/enquadramento-bases-conceituais.aspx>>. Acesso em: 25 jan. 2023b.

POPPIEL, R. R. **Mapeamento Pedológico por meio de Série Histórica Landsat-5 TM e Biblioteca Espectral na Bacia do Rio Jardim (DF)**. Brasília: Universidade de Brasília, 2016.

PORTINHO, J. L.; GOMES, A. C. C.; VICENTE, A. K.; SILVA, M. S. G. M.; ARAUJO, L. S.; LOSEKANN, M. E.; SAULIN, H. H. L.; MANZATTO, C. V.; VICENTE, L. E. Desenvolvimento e Validação de Metodologias Multissensor/Multiescala para coleta, análise e disponibilização de dados de qualidade de água em áreas aquícolas: o caso de Ilha Solteira no contexto projeto componente manejo e gestão ambiental da aquicultura. In: **O Matraquear das Águas no Cerrado**. Goiânia: SAMA/UEG, 2019. p. 179–198.

- PORTINHO, J. L.; GOMES, A. C. C.; VICENTE, A. K.; MILANI, F. C. C.; PENTEAN, R. B.; MANZATTO, C. V.; SPINELLI-ARAÚJO, L.; VICENTE, L. E. The pathways influence of agricultural expansion on water quality of fish farming in Ilha Solteira reservoir, São Paulo, Brazil. **Aquaculture**, v. 536, n. April 2021, p. 12, 2021.
- PUIU, A.; FIORANI, L.; MENICUCCI, I.; PISTILLI, M.; LAI, A. Submersible spectrofluorometer for real-time sensing of water quality. **Sensors (Switzerland)**, v. 15, n. 6, p. 14415–14434, 2015.
- PUTRA, B. T. W.; ROCELLINE, L. A.; SYAHPUTRA, W. N. H. Embedded system in handheld water turbidity meter for smallholders. **Microprocessors and Microsystems**, v. 93, 1 set. 2022.
- RAMIRES, S. P.; NEVES, S. S.; RUIZ, M. S.; GALLARDO, A. L. C. F.; CÔRTEZ, P. L.; CERÂNTOLA, A. P. C. Governança colaborativa aplicada à gestão de conflitos socioambientais na despoluição de córregos na cidade de São Paulo. **Revista Brasileira de Gestao e Desenvolvimento Regional**, v. 11, n. 1, p. 113–134, 2015.
- RÊGO, I. S. **Variabilidade das Propriedades Óticas Aparentes de Águas Continentais por Meio de Sensores Hiperespectrais para o Monitoramento Da Qualidade das Águas**. Brasília: Universidade de Brasília, 2017.
- RIBEIRO, P. E. A. M.; HORA, M. A. G. M. Perspectiva dos 20 anos da Lei N° 9.433/97: Percepções dos Comitês de Bacia Hidrográfica e dos Órgãos Gestores de Recursos Hídricos acerca do Enquadramento de Corpos D'água. In: **Demandas Essenciais para o Avanço da Engenharia Sanitária e Ambiental 4**. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2020. p. 228–237.
- RIBEIRO, W. C.; SANTOS, C. L. S.; SILVA, L. P. B. Conflito pela água, entre a escassez e a abundância: Marcos teóricos. **Ambientes Revista de Geografia e Ecologia Política**, v. 1, n. 2, p. 11–37, 2019.
- ROCHA, C. H. B.; PEREIRA, A. M. Análise multivariada para seleção de parâmetros de monitoramento em manancial de Juiz de Fora, Minas Gerais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 11, n. 1, p. 176–187, 2016.
- RODRIGUES, F. C.; PEREIRA, S. E. M.; MANZATTO, C. V.; ARAÚJO, L. S. Aquisição e Organização de Dados Geoespaciais para uso no Projeto Aqua-Bndes: Registro de Metadados e Atributos. **Anais do XIX Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, p. 1–4, 2019.
- ROLEDO, C. **Governança da água: um estudo sbre a gestão e a qualidade da água**

da Sub-Bacia Hidrográfica do rio Una (São Paulo). São Paulo: Universidade de São Paulo, 2016.

ROTTA, L.; ALCÂNTARA, E.; PARK, E.; BERNARDO, N.; WATANABE, F. A single semi-analytical algorithm to retrieve chlorophyll-a concentration in oligo-to-hypereutrophic waters of a tropical reservoir cascade. **Ecological Indicators**, v. 120, n. 106913, p. 11, 2021.

SAAE. SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO. **Mananciais e Estações de Tratamento de Água.** Disponível em: <<https://saae.sp.gov.br/mananciais-e-estacoes-de-tratamento-de-agua/>>. Acesso em: 3 jan. 2023.

SADAR, M. J. Turbidity Revealed. **Opflow**, v. 33, n. 1, p. 24–26, jan. 2007.

SALES, L. M. S.; PRADO, R. B.; GONÇALVES, A. O. Análise comparativa entre sondas multiparamétricas para avaliação da qualidade da água para fins agroambientais. **Simpósio Nacional De Instrumentação Agropecuária**, n. 1, p. 4, 2014.

SALGADO, A. A. **Modelagem da dinâmica de Algas e Cianobactérias em um reservatório de abastecimento.** Goiânia: Universidade Federal de Goiás, 2018.

SALIH, N. A. J.; HASAN, I. J.; ABDULKHALEQ, N. I. Design and implementation of a smart monitoring system for water quality of fish farms. **Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science**, v. 14, n. 1, p. 45–52, 2019.

SANTOS, A. C. A et al. Comparison of three methods for Chlorophyll determination: Spectrophotometry and Fluorimetry in samples containing pigment mixtures and spectrophotometry in samples with separate pigments through High Performance Liquid. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 15, n. 3, p. 7–18, 2003.

SANTOS, A. K. F.; FACCO, D. S.; CABRAL, J. B. P.; PEREIRA FILHO, W. Técnicas de Remoção do Contínuo por meio de uma Biblioteca Espectral nas Águas do Reservatório da Usina Hidrelétrica Barra Dos Coqueiros (GO). **Geoambiente Online**, n. 30, p. 115–134, 2018a.

SANTOS, F. M. **Aplicações na análise estatística no estudo da qualidade da água do olho d'água da bica - Cuité - PB.** Cuité - PB: Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

SANTOS, J. J.; CHAVES, J. M.; SOUZA, D. T. M.; FRANCA-ROCHA, W. J. S. Estudo Edafológico das Algarobas utilizando Espectroscopia de Reflectância no município de Curaçá-BA. **Anais do Seminário de Iniciação Científica da UEFS**, n.

20, p. 4, 2016.

SANTOS, M. V. B.; DOMICIANO, C. A. R.; ROCHA, F. G.; LIMA, C. J. B.; JESUS, L. A.; MOURA, J. R. F. Desenvolvimento de Sistema Automático de Análise de pH e Temperatura da Água para Aquicultura. **IX Computer on the Beach**, n. March, p. 325–333, 2018b.

SANTOS, T. P. **Testes de Significância bayesianos para comparação de duas populações independentes**. Brasília: Universidade de Brasília, 2018.

SCHNEIDER, V. E.; MARQUES, R. V.; BORTOLIN, T. A.; CEMIN, G.; SANTOS, G. M. Monitoring and assessment of surface water quality in Taquari-Antas Watershed, South Brazil—region with intensive pig farming. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 11, 2016.

SEPPÄLÄ, J.; YLÖSTALO, P.; KAITALA, S.; HÄLLFORS, S.; RAATEOJA, M.; MAUNULA, P. Ship-of-opportunity based phycocyanin fluorescence monitoring of the filamentous cyanobacteria bloom dynamics in the Baltic Sea. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 73, n. 3–4, p. 489–500, 2007.

SEYMOUR, J. R.; AMIN, S. A.; RAINA, J. B.; STOCKER, R. **Zooming in on the phycosphere: The ecological interface for phytoplankton-bacteria relationships** *Nature Microbiology* Nature Publishing Group, , 30 maio 2017.

SILVA, A. M. C.; CUNHA, M. C. C.; LOPES, D. V. Qualidade da água como reflexo de atividades antrópicas em bacias hidrográficas do Nordeste, Brasil. **Geosul**, v. 34, n. 72, p. 102–123, 2019.

SILVA, C. D. C. **Desenvolvimento de Circuito de Leitura para Medição de Clorofila in-situ**. Minho: Universidade do Minho, out. 2017.

SILVA, E. M.; FRANCA-ROCHA, W. DE J. S.; SOUZA, D. T. M. Biblioteca espectral como suporte a inventários de ocorrências minerais para conhecimento da Geodiversidade na Bacia de Campinas, estado da Bahia. **XXIII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UEFS SEMANA NACIONAL DE CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA**, p. 4, 2019.

SILVA, J. R. **Desenvolvimento de sensores químicos de baixo custo visando ao monitoramento da qualidade e da potabilidade de águas**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2018a.

SILVA, R. L. L. **Monitoramento da qualidade da água em tempo quase-real: uma alternativa para a gestão de recursos hídricos**. Porto Alegre: Universidade Federal

do Rio Grande do Sul, 2018b.

SKARBØVIK, E.; ROSETH, R. Use of sensor data for turbidity, pH and conductivity as an alternative to conventional water quality monitoring in four Norwegian case studies. **Acta Agriculturae Scandinavica Section B: Soil and Plant Science**, v. 65, n. 1, p. 63–73, 2015.

SMITH, K.; WEBSTER, L.; BRESNAN, E.; FRASER, S.; HAY, S.; MOFFAT, C. **A review of analytical methodology used to determine Phytoplankton pigments in the marine environment and the development of an analytical method to determine uncorrected chlorophyll a, corrected Chlorophyll a and Phaeophytin a in marine Phytoplankton**. Aberdeen: 2007.

SNAZELLE, T. T. **Field Comparison of Five In Situ Turbidity Sensors**. Reston-Virginia: 2020.

SONG, Y.; SONG, X.; SHAO, G.; HU, T. Effects of land Use on Stream Water Quality in the Rapidly Urbanized Areas: A Multiscale Analysis. **Water**, v. 12, n. 1123, p. 1–20, 2020.

SOUZA, J. S.; PEDROSA, P. Chromophoric and non chromophoric dissolved organic matter in tropical fluvial systems. **Oecologia Australis**, v. 23, n. 1, p. 1–15, 2019.

SOUZA, M. E. V.; ELMIRO, M. A. T.; CARVALHO, L. A. S. A Influência da Cortina Retentora de Resíduos na Qualidade da Água da Lagoa da Pampulha – Belo Horizonte/MG. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**, v. 42, n. 4, p. 259–266, 2019.

STEDMON, C. A.; NELSON, N. B. The Optical Properties of DOM in the Ocean. In: **Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter: Second Edition**. Elsevier Inc., 2015. p. 481–508.

STRANG, V. **The Meaning of Water**. New York: Routledge (Taylor & Francis Group), 2020.

TADEU, C. M. O. **O papel da radiação na degradação da matéria orgânica dissolvida: experimentos utilizando a exposição natural e artificial à radiação**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

TAVARES, T. R. **Espectroscopia de reflectância in situ na avaliação da resposta da adubação nitrogenada na cana-de-açúcar**. Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2017.

- TOMPERI, J.; ISOKANGAS, A.; TUUTTILA, T.; PAAVOLA, M. Functionality of turbidity measurement under changing water quality and environmental conditions. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 43, n. 7, p. 1093–1101, 2022.
- TRINDADE, G. D. A.; SÁ-OLIVEIRA, J. C.; SILVA, E. Avaliação da qualidade da água em três Escolas Públicas da Cidade de Macapá , Amapá. **Biota Amazônia**, v. 5, p. 116–122, 2015.
- TUCCI, C. E. M.; HESPANHOL, I.; CORDEIRO NETTO, O. M. **Gestão da Água no Brasil**. Brasília: UNESCO, 2001.
- UNDP. UNITED NATIONS DEVELOPMENT PROGRAMME. **A Guide to World Resources, 2000-2001: People and Ecosystems: The fraying Web of Life**. Washington DC: World Resources Institute, 2001.
- UNEP. UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME. **A Snapshot of the World's Water Quality: Towards a global assessment**. Nairobi, Kenya: United Nations Environmental Programme, 2016.
- USP. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente - CEPEMA**. Disponível em: <<https://www5.usp.br/>>. Acesso em: 20 jan. 2023.
- USUAGA, M. C. C. **Determinación por método espectrofotométrico y tratamiento bioquímico de clorofila A en laboratorio ambiental de CORNARE**. Urabá: Universidad de Antioquia, 2022.
- VARGAS, M. C. O gerenciamento integrado dos recursos hídricos como problema socioambiental. **Ambiente & Sociedade**, v. II, n. 5, p. 109–134, 1999.
- VICENTE, L. E. **Caracterização de Sistemas Ambientais Tropicais Complexos Utilizando Análise Sistêmica e Classificação Hiperespectral de dados do Sensor ASTER (Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer)**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- WAYMAN, J. **Brackish Ground Water Desalination Using Solar Reverse Osmosis**. Birmingham: Aston University, 2015.
- WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the firsts and second addenda**. Geneva: 2022.
- WRI. **Water Stress Level**. Disponível em: <<https://www.wri.org/research/aqueduct-30-updated-decision-relevant-global-water-risk-indicators>>. Acesso em: 4 maio. 2021.

YATES, C. A.; JOHNES, P. J.; OWEN, A. T.; BRAILSFORD, F. L.; GLANVILLE, H. C.; EVANS, C. D.; MARSHALL, M. R.; JONES, D. L.; LLOYD, C. E. M.; JICKELLS, T.; EVERSLED, R. P. Variation in dissolved organic matter (DOM) stoichiometry in U.K. freshwaters: Assessing the influence of land cover and soil C:N ratio on DOM composition. **Limnology and Oceanography**, v. 64, n. 6, p. 2328–2340, 1 nov. 2019.

YSI. **YSI 6025 Chlorophyll Sensor**. Disponível em: <<https://www.y.si.com/accessory/id-6025/6025-chlorophyll-sensor>>. Acesso em: 9 fev. 2021.

_____. **EXO fDOM Smart Sensor**. Disponível em: <<https://www.y.si.com/product/id-599104-01/exo-fdom-smart-sensor>>. Acesso em: 7 jan. 2023a.

_____. **Solução Padrão de Turbidez**. Disponível em: <<https://www.y.si.com/product/id-607200/turbidity-standard>>. Acesso em: 8 jan. 2023b.

ZHANG, S.; ROUGE, V.; GUTIERREZ, L.; CROUE, J. P. Reactivity of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) to sulfate radicals: Reaction kinetics and structural transformation. **Water Research**, v. 163, 15 out. 2019.

ZHOU, L.; ZHOU, Y.; HU, Y.; CAI, J.; LIU, X.; BAI, C.; TANG, X.; ZHANG, Y.; JANG, K. S.; SPENCER, R. G. M.; JEPPESEN, E. Microbial production and consumption of dissolved organic matter in glacial ecosystems on the Tibetan Plateau. **Water Research**, v. 160, p. 18–28, 1 set. 2019.

ANEXO A – Certificado de Calibração da TriLux

Chelsea Technologies Ltd
Certificate Of Calibration

CERTIFICATE OF CALIBRATION

All equipment and standards used are of known accuracy and traceable to national standards. Details of test equipment and standards relevant to this certificate are available upon request.

Chelsea Technologies

55 Central Avenue
West Molesey
Surrey KT8 2QZ
United Kingdom
T +44 (0)20 8481 9000
E sales@chelsea.co.uk
chelsea.co.uk

Date of Issue: 05 July 2022

Job Number: 213278

Description: TriLux (Chlorophyll,Phycocerythrin,Phycocyanin)

Part Number: 2125-022-PL

Serial Number: 2125-022-030

REPORT

The multi-wavelength TriLux fluorometer operates in a different fashion to conventional single wavelength instruments. It has been designed to provide information about the proportion of different light harvesting pigments in the algal sample being interrogated. It operates on the principle that energy absorbed by the light harvesting pigments is rapidly transferred to chlorophyll-a where it is used to initiate a cycle of photosynthesis. A proportion of the energy absorbed by chlorophyll-a, however, is re-emitted as fluorescence at 685nm. Three different excitation wavelengths are offered with chlorophyll-a fluorescence being detected at a single emission wavelength centred on 685nm. There is also the option of replacing one of the non-chlorophyll fluorescence channels with a nephelometer.

In setting-up the instrument the excitation photon flux from each fluorescence channel is normalized against the chlorophyll channel. This means that the reported signal provides a true comparison of the contribution made to chlorophyll-a fluorescence by each of the excitation wavelengths.

A three-point calibration of the chlorophyll channel is provided. To do this, a zero offset is first recorded by immersing the instrument in de-ionised water; the instrument is then placed in front of two different solid standards of known concentrations.

For the Nephelometer (if in use), a cuvette containing a known concentration of Formazin is placed in front of the instrument to provide a signal close to full range.

It should be noted that the dynamic range can be adjusted by setting a different LED current and that the internal referencing will still provide an appropriate scaling of the final result. It is recommended, however, that to achieve the highest accuracy at other LED current settings the user should perform a specific calibration at the chosen LED current. The detection limit will be approximately 0.1% of full range or better.

For the analogue calibration (not required for SDI-12 mode) the output from the digital to analogue converter was scaled to give a full output range of 0-5V or 4-20mA. Assignment of appropriate Digital Gain and Digital Offset values are described on page 2.

Note: the zero offsets have been determined in the laboratory using purified water from a reverse osmosis/ion exchange column. It is possible that purer water may be found in clean deep ocean conditions.

Digitalizado com CamScanner

Chelsea Technologies Ltd
Certificate Of Calibration

DIGITAL CALIBRATION
Ambient temperature 20°C

LED CURRENT SETTING
The LED current for each channel was set-up as outlined in the table below:

Channel	Measurement	Criteria	Current
Ch 0	Chlorophyll	Set to maximum	50.0 mA
Ch 1	Phycoerythrin	Set to give comparable photon flux to CH0	42.0 mA
Ch 2	Phycocyanin	Set to give comparable photon flux to Ch 0.	35.2 mA

ZERO OFFSETS

The signal was recorded from each channel with the TriLux immersed in deionised water and the digital Gains and Offsets set to 1 and 0 respectively on all channels.

Channel	Reading
Chlorophyll	-0.0538852
Phycoerythrin	-0.0539672
Phycocyanin	-0.1368284

NORMALIZED OUTPUT

An external photometer was used to normalize the photon flux at each fluorescence measurement wavelength to the chlorophyll channel.

Channel	Gain Correction	Offset Correction
Chlorophyll	1.00000	0.05389
Phycoerythrin	0.92629	0.04999
Phycocyanin	0.30637	0.04192

CHLOROPHYLL CALIBRATION

A three-point calibration of the chlorophyll channel was determined using the zero offset value above and two solid standards of known concentration placed in contact with the front window of the TriLux.

[Chlorophyll] (ug/l)	Signal
0.00	-0.05389
7.02	-0.15939
72.994	-1.29719

Chelsea Technologies Ltd

Certificate Of Calibration

CALIBRATION FACTORS

A linear calibration is provided for each channel using the following equation:

$$[\text{Channel}] = \text{Reported Signal} \times \text{Gain} + \text{Offset}$$

Based on the data generated above the following digital calibration factors have been derived and stored for each measurement channel:

Channel	Measurement	Gain	Offset
Ch 0	Chlorophyll	-58.41208	-2.73970
Ch 1	Phycoerythrin	-54.10677	-2.91999
Ch 2	Phycocyanin	-17.89590	-2.44867

The chlorophyll channel reports in units of ug/L. The calibrations for the phycocyanin and phycoerythrin channels have been corrected for photon flux so that the reported value provides a true comparison of the contributions made to chlorophyll-a fluorescence by pigments stimulated by the three excitation wavelengths.

The uncertainty of the chlorophyll concentration is estimated to be less than 1%. The uncertainty of digital measurement and rounding errors are estimated to be less than 1%. Resolution is approximately 0.10% of full range on all channels.

Important note:

The user is recommended to carry out a calibration using a known concentration of the plankton species which is most likely to be encountered in situ, and to take a zero reading from pure water containing no plankton.

ANALOGUE CALIBRATION

The output from the analogue calibration was the following:

Output Voltage	Counts
0 V	136
5 V	3895
RANGE	3759

The appropriate Analogue Gain is calculated by dividing the 0 V - 5 V range by the required dynamic range of the measurement and the Analogue Offset is simply the 0 V reading.

The following analogue calibration has been stored for each channel:

Channel	Measurement	Range	Gain	Offset
Ch 0	Chlorophyll	0-100ug/l	37.59	136
Ch 1	Phycoerythrin	na	37.59	136
Ch 2	Phycocyanin	na	37.59	136

The same chlorophyll calibration factors have been applied to the phycoerythrin and phycocyanin channels to maintain the relationship between the reported measurements.

Chelsea Technologies Ltd
Certificate Of Calibration

DATA OUTPUT MODE

The Trilux can be set in two output modes, verbose or nonverbose. Verbose mode is when the sensor is set to output data from all available channels and information stored on the sensor. Nonverbose mode is when the sensor is set to output only the data from the three measurement channels (Ch0, Ch1, Ch2).

Set Output Mode
Nonverbose

Name: JA Attridge

Signed:



Date : 05 July 2022

Chelsea Technologies Ltd
Reg in England No. 00832429
A Sonardyne Company

Digitalizado com CamScanner

Fonte: (CHELSEA TECHNOLOGIES, 2022)

ANEXO B – Planilha de dados coletados em Campo – Córrego Barnabé

Planilha de Dados Coletados em Campo - Córrego Barnabé - Indaiatuba/SP - 16/12/22									
Ponto	Latitude	Longitude	Data	MPMS - CDOM (counts)	MPMS - Chl-a (µg/L)	TRILUX Chl-a (µg/L)	MPMS - Turbidez (FTU)	HANA - Turbidez (FTU)	
1	-23,07749092	-47,21593615	16/12/2022 11:47	1194,45	16,13	3,19			4,57
2	-23,07763404	-47,216888	16/12/2022 12:00	2274,56	26,71	2,62			7,44
3	-23,07778148	-47,21720986	16/12/2022 12:05	1834,93	18,23	3,60			4,74
4	-23,07798598	-47,21777044	16/12/2022 12:11	1301,47	3,42	2,63			1,79
5	-23,07852606	-47,21898515	16/12/2022 12:17	1309,93	3,84	2,13			1,95
6	-23,07895511	-47,21964061	16/12/2022 12:20	1354,00	5,99	2,95			2,16
7	-23,07938878	-47,2204721	16/12/2022 12:25	1521,20	10,64	2,50			3,27
8	-23,08159165	-47,22549789	16/12/2022 12:49	8857,33	237,59	33,80	28,66		51,80
9	-23,08896554	-47,22467076	16/12/2022 13:00	7115,53	189,21	28,54	23,48		44,68
10	-23,0848949	-47,22499747	16/12/2022 13:05	6560,93	160,16	23,70	22,06		48,12
11	-23,09153311	-47,22600449	16/12/2022 13:11	8577,80	229,35	32,41	29,00		46,52
12	-23,0933842	-47,22612519	16/12/2022 13:18	8701,60	250,49	37,77	30,43		49,70
13	-23,09470634	-47,22630892	16/12/2022 13:23	8531,60	222,14	23,09	28,84		47,02
14	-23,09626934	-47,22675249	16/12/2022 13:32	7834,07	238,18	37,19	25,66		44,72
15	-23,10268488	-47,23167133	16/12/2022 14:07	7529,20	228,62	38,59	24,05		44,83
16	-23,11460664	-47,2323117	16/12/2022 14:30	7645,80	195,02	19,26	25,16		43,51
17	-23,1155829	-47,23251522	16/12/2022 14:35	7530,27	188,87	17,17	24,66		44,19
18	-23,11635996	-47,23261245	16/12/2022 14:39	7604,00	189,92	17,08	24,85		43,03
19	-23,11767942	-47,23266542	16/12/2022 14:45	7881,80	200,18	19,15	26,20		46,12
20	-23,11850303	-47,23284446	16/12/2022 14:52	7256,20	181,41	20,26	27,22		45,96