

Confiabilidade dos parâmetros monitorados em águas por sonda multiparâmetros

Reliability of parameters monitored in water with multiparameter probe

Submetido em: 22/09/16

Revisado em: 04/01/17

Aprovado em: 25/05/17

Angela Maria Mendonça
Francisco Rossarolla Forgiarini
Geraldo Lopes da Silveira
Jussara Cabral Cruz

RESUMO

A deterioração da qualidade da água no território brasileiro está sendo muito debatida atualmente. Com o objetivo de obter informações sobre a qualidade da água no âmbito nacional, criou-se o Programa Nacional de Avaliação da Qualidade das Águas (PNQA). Esse programa é o principal eixo da Rede Nacional de Monitoramento de Qualidade das Águas (RNQA). Para obter os dados da qualidade da água e para que houvesse uma padronização metodológica, foram entregues às federações estaduais sondas multiparâmetros, as quais permitem determinar a qualidade da água em tempo real. Objetivou-se neste trabalho avaliar a confiabilidade dos dados apresentados pela sonda multiparâmetros para o monitoramento de águas superficiais. Para tanto, determinou-se e comparou-se estatisticamente os resultados apresentados pela sonda multiparâmetros em relação os equipamentos e metodologias utilizados por laboratórios. Foram determinados: o tempo de submersão da sonda para a estabilização dos parâmetros e ainda o tempo de transporte para que não ocorresse alteração dos valores das amostras determinadas a campo, compararam-se suas leituras com os métodos tradicionais e criou-se um protocolo de operação da sonda. Os resultados apresentados na pesquisa mostraram que o tempo médio indicado para a estabilização dos parâmetros é de 20 minutos. Em relação à conservação das amostras de águas coletadas a campo, não se observou diferença significativa com as leituras no decorrer do tempo. A sonda multiparâmetros não apresentou valores confiáveis a fim de afirmar a qualidade da água, pois ocorreu uma alta discrepância entre os equipamentos individuais e as análises de laboratório em relação à sonda, sendo necessária uma correção de cada parâmetro.

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

ABSTRACT

The deterioration of water quality in Brazil is currently debated. In order to obtain information about the water quality at national level, it was created the National Program for Assessment of Water Quality (PNQA). This program is the main axis of the National Network for Water Quality Monitoring (RNQA) . To obtain water quality data and create a methodological standardization, were delivered to the state federations multiparameter probes , which allow to determine the water quality in real time. This work aimed to evaluate the reliability of the data submitted to the multiparameter probe for monitoring of surface waters . Therefore, we determined and compared if statistically the results presented by multiparameter probe in relation with the equipment and methodologies used by laboratories . Were determined: the pace of probe submersion for stabilization of parameters and the pace of transportation for what occurred did not change the values of the samples determined in field; were compared the readings with traditional methods and created an operating protocol probe. The results presented in research showed that the average time recommended for stabilization of parameters is 20 minutes. Regarding the conservation of water samples collected in the field , there was no significant difference in the readings over time . The multiparameter probe showed no reliable values in order to assert the quality of water, as there was a high discrepancy between the individual devices and laboratory analyzes of the probe , requiring a correction of each parameter.

Keywords: Multiparameter probe; water quality; monitoring.

INTRODUÇÃO

A problemática em relação à qualidade da água no Brasil vem sendo apresentada diariamente em telejornais, colocando a sociedade a par das dificuldades de gestão deste recurso natural. Neste contexto, torna-se necessária a implantação de estratégias para a melhoria da qualidade da água. Porém sempre haverá

opiniões divergentes dificultando ou prejudicando a tomada de decisões pelos gestores em relação ao planejamento dos recursos hídricos.

Para cumprir a Lei 9.433/1997 torna-se necessário a aplicação de tecnologias para o monitoramento da qualidade dos recursos hídricos brasileiros. Segundo Tundisi (2006), o suporte tecnológico inicia-se com o aperfeiçoamento e a modernização de redes de

monitoramento para montar um banco de dados sobre a oferta e a qualidade da água. Neste contexto, a variabilidade espacial da oferta de águas atmosféricas superficiais e subterrâneas deve ser determinada por meio de redes adequadas de monitoramento (BRAGA et al., 2002).

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

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

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

Entretanto, pode haver incertezas quanto aos valores lidos dos parâmetros de qualidade informados pelas sondas, pois muitos fatores externos a sonda interfere nas medidas. Por exemplo, o ângulo detector para luz incidente interfere nos valores de turbidez (MICHAEL, 1998) e as concentrações de saturação de oxigênio dissolvido variam em função da temperatura, da pressão e da salinidade da água (FIORUCCI;

BENEDETTI FILHO, 2011). Essas incertezas podem gerar uma tomada de decisão equivocada e/ou precipitada por parte do profissional responsável pelo uso da sonda em relação aos dados apresentados no estudo de qualidade da água no manancial analisado.

Portanto, o problema investigado no artigo é: as sondas Multiparâmetros utilizadas para determinar a qualidade da água fornecem confiabilidade em seus resultados quando comparados aos métodos tradicionais? Neste contexto, esta pesquisa avaliará a confiabilidade dos dados apresentados por sondas multiparâmetros para o monitoramento da qualidade da água superficial. A sonda estudada tem uma ampla aceitação de mercado, determina todos os parâmetros da RNQA e é de fácil utilização, para comparação com métodos tradicionais de avaliação da qualidade da água.

MATERIAIS E MÉTODOS OU METODOLOGIA

O local da pesquisa situa-se na Universidade Federal de Santa Maria campus Frederico Westphalen, no noroeste do Rio Grande do Sul, o ponto de monitoramento está localizado nas coordenadas geográficas 27°23.7488' S e 53°25.7145' W, Datum SAD69, local denominado Lajeado do Pardo, apresentada na figura 1. As determinações físico-químicas em águas que foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Análise Química (LAPAQ).

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

✓ Potencial Hidrogeniônico (pH): pHmetro com leitura de no mínimo uma casa decimal e compensação para temperatura; água destilada ou deionizada e isenta de CO₂; solução tampão de pH 6,86 à 25°C; solução tampão de pH 4,00 à 25°C, marca LT- Lutron.

✓ Oxigênio Dissolvido (OD): Medidor de Oxigênio Dissolvido digital portátil, modelo: MO -900, INSTUTHERM, medidor com um sensor tipo polarográfico ou galvânico com sensor de temperatura embutido que mede com precisão de ±0,4mg/L.

✓ Condutividade Elétrica (CE): Conductivity meter, Model: CD-4303, com uma precisão de ±1.5%.

✓ Turbidímetros e calibração com padrões de turbidez 1; 10; 100 e 1000 NTU;

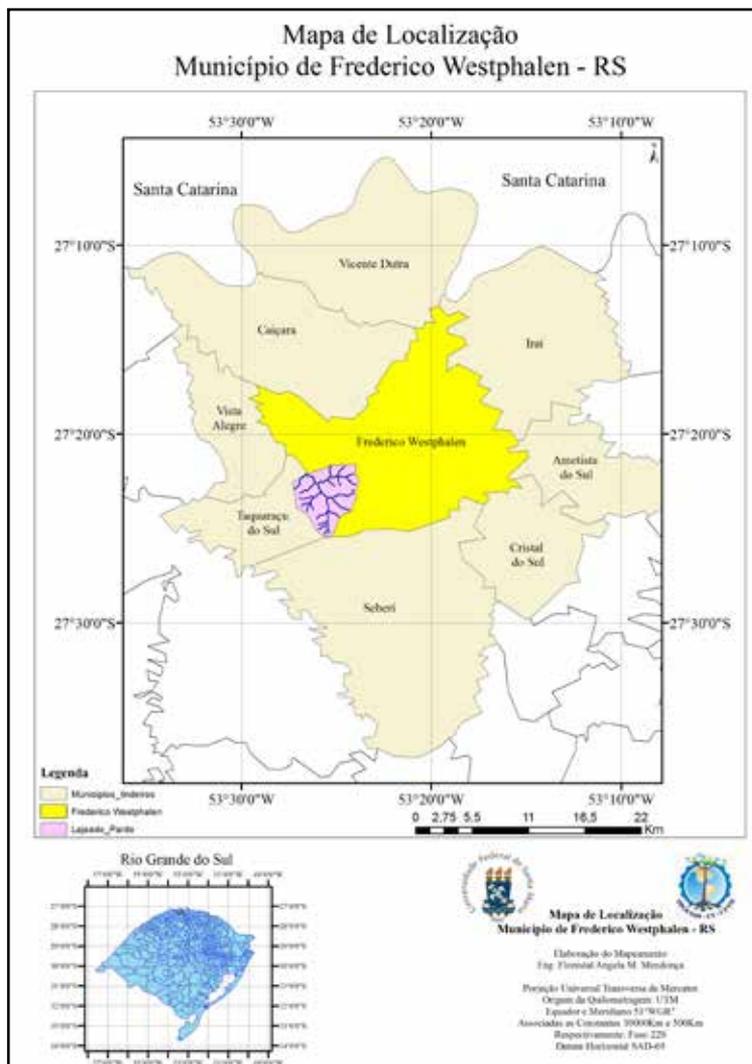


Figura 1 - Localização da área de estudo, Município de Frederico Westphalen- RS

✓ Sólidos Totais Dissolvidos (STD): cápsulas de porcelana; dessecador; estufa (103- 105 OC); balança analítica (precisão de 0,1 mg); proveta de 50 mL.

✓ Potencial Redox (ORP): Equipamento analítico que determina o potencial Redox, ORP Meter AZ 8651 com precisão +/- 0,2 mV (+/- 0,1 ~ 195,0mv) ,2 mV (-199,9 ~ 199,9 mV).

A sonda escolhida para a pesquisa tem uma ampla aceitação de mercado, determina todos os parâmetros da RNQA e é de fácil utilização in loco, é robusta, e está no mercado internacional, fabricante inglesa de

sondas multiparâmetros que mensuram a qualidade da água em tempo real. O equipamento é composto por sensores que são capazes de ler diretamente e estimar os seguintes parâmetros de qualidade da água: Turbidez, OD, CE, STD, Resistividade Elétrica, Salinidade, Massa Específica da Água do Mar, PH, ORP, Temperatura, profundidade, além de possuir GPS integrado e ser à prova d'água (AgSolve, 2014).

O tempo de submersão da sonda multiparâmetros em campo para a estabilização dos parâmetros foi determinado por avaliações em água em regime laminar



Figura 2 - Imagem parcial do local (Lajeado do Pardo) usado nas avaliações do tempo de estabilização da sonda multiparâmetros, (a e b) tempo de estabilização no regime laminar; (c e d) tempo de estabilização no regime turbulento, Frederico Westphalen, maio 2015. Fonte: Autora

(Figuras 2-a e 2-b) e em regime turbulento (Figuras 2-c e 2-d). Os horários de avaliação foram no início da manhã e no início da tarde, devido à ocorrência de oscilação natural da pressão atmosférica em períodos de seis horas, e como os sensores da sonda estão relacionados à pressão barométrica optou-se por analisar se existia diferença para os parâmetros analisados entre esses períodos nas leituras.

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

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

utilizado o manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (PARRON et al, 2011).

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

Os dados foram comparados estatisticamente por meio do teste de Análise de Variância (ANOVA), utilizando o nível de significância de 5% e grau de liberdade de acordo com as repetições realizadas (Tabela 1). As Hipóteses testadas foram $H_0: \mu_1 = \mu_2$ (não há diferença entre as médias dos tratamentos, sonda e métodos tradicionais de laboratório); H_1 : as médias se diferem.

Se a estatística calculada fosse maior que o valor tabelado, rejeitava-se a Hipótese H_0 . Se H_0 não é rejeitada, não há mais indagação a serem feitas. Porém, quando H_0 é rejeitada, há pelo menos uma diferença entre as médias dos tratamentos. (GONÇALVES, 2015).

Tabela 1 – Análise da variância do oxigênio dissolvido em água, com sonda multiparâmetros e oxímetros

Determinações in loco

Resumo	Contagem	Soma	Média	Variância
19/mai	2	16,48	8,24	2,5992
20/mai	2	17,49	8,745	0,83205
21/mai	2	18,24	9,12	0,5408
oxímetro	3	23,8	7,933333333	0,58333
sonda	3	28,418,24	9,47	0,0217

ANOVA

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor -P	F crítico
Dias	0,780033333	2	0,390016667	1,81389	0,35538	19
Aparelhos	3,542016667	1	3,542016667	16,4732	0,05568	18,5128
Erro	0,430033333	2	0,215016667			
Total	4,752083333	5	7,933333333			

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sonda multiparâmetros AP 1000 teve tempo de estabilização dos parâmetros OD, pH, TDS e Salinidade de aproximadamente 20 minutos de submersão em água em regime laminar e em regime turbulento, como pode-se analisar no Gráfico 1. O tempo de estabilização do ORP e da CE foram aproximadamente 40 minutos. Porém, é importante frisar que o tempo de submersão independe do regime em que foram submetidas nos testes, pois as variações se deram pela particularidade de cada sensor com relação ao tempo de leitura.

Observou-se um tempo médio de 20 minutos para a estabilização do OD com a solução de tiosulfato de sódio, no qual a solução tem como indicativo a leitura de OD zero. Isso indica que o sensor de oxigênio necessita no mínimo de 20 minutos para que o sensor reconheça essa solução com zero mg/L de OD, sendo ideal para amostragem a campo o mesmo tempo de submersão, até que ocorra a estabilização deste parâmetro.

Na solução padrão da salinidade ao qual corresponde a 0,1 PSU, apresentou uma leitura com a sonda multiparâmetros superior à esta concentração. Mas, em relação ao tempo de estabilização em uma

solução conhecida estabilizou em 20 minutos de submersão, sendo que, quando submetida a testes in loco independente do regime ao qual se encontra água e a pressão barométrica, a estabilização ocorreu momentaneamente a sua submersão. Assim não se observou a necessidade de um tempo de submersão para a leitura.

Para os dados de STD não foram obtidas soluções padrão. Foi avaliado apenas o tempo de submersão in loco, ocorrendo uma variação em relação ao regime laminar, turbulento e a pressão barométrica. Portanto, esse parâmetro não estabilizou de forma que possamos afirmar com confiabilidade o seu tempo de submersão ideal, mas estima-se o tempo de 20 minutos para que ocorra uma resposta como menor variabilidade.

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

Os valores das leituras do pH observaram-se que não ocorreu à estabilização de 100% do parâmetro. Todavia, a linha de tendência estimou-se como tempo ideal para estabilização de 20 minutos. Considerando

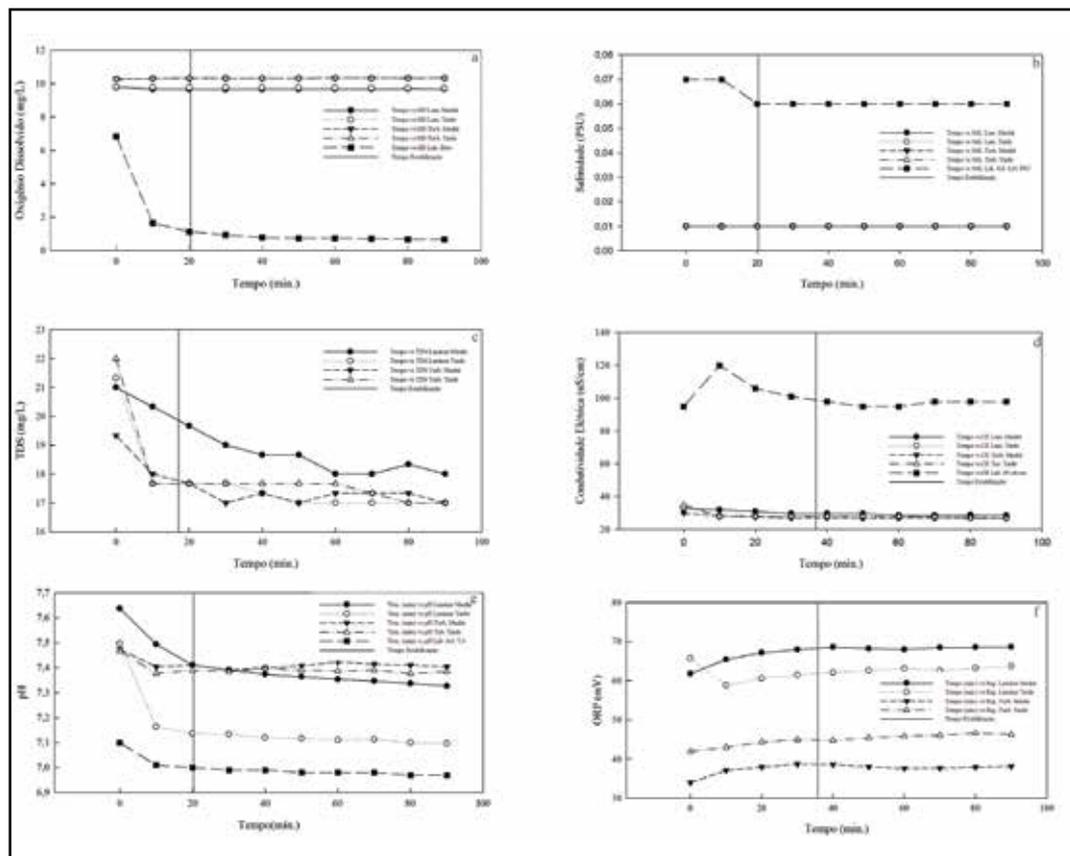


Gráfico 1 - Tempo de estabilização dos parâmetros Oxigênio Dissolvido (mg/L); Salinidade (PSU); Sólidos Totais Disponíveis (mg/L); Condutividade Elétrica (uS/cm); Potencial Hidrogeniônico; Potencial Oxirredução (mV).

as leituras da solução tampão de pH 7,0 notou-se um tempo entre 10 a 20 minutos para que se ocorra à estabilização. Avaliou-se a influência do regime da água ao qual foi submetido à sonda, para determinar o tempo de estabilização. No regime laminar correspondeu à forma de estabilização da solução padrão, e no regime turbulento ocorreu uma menor variação, mas em ambas as situações o pH não estabilizou, como pode-se analisar que no regime turbulento ocorreu alguns picos logo após o seu tempo, sendo inconclusivo um tempo fixo para estabilização deste parâmetro em águas.

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

ções químicas capazes de danificar os eletrodos, e assim inviabilizando o uso dos sensores. Analisando a estabilização em campo o parâmetro ORP obteve aproximadamente 38 minutos para que ocorresse a estabilização confirmando o resultado de Jardim (2014), que destaca que o potencial de estabilização em amostras com baixa força iônica, como água de abastecimento, muitas vezes demanda mais do que 30 minutos para estabilizar.

O efeito do transporte para o parâmetro OD sem conservação e sem a fixação do oxigênio in loco, pode-se observar que o oxímetro apresentou valores inferiores aos valores apresentados pela sonda. No decorrer do tempo os dados do oxímetro tendem a diminuição da concentração de oxigênio na água. Isso ocorre, pois segundo Martins (2009), o oxigênio dissolvido é consumido durante a decomposição

aeróbia de substâncias orgânicas, oxidação de alguns compostos inorgânicos e respiração de organismos presentes no meio aquático.

O oxímetro tende a diminuir a concentração de oxigênio dissolvido, mesmo que realizada a fixação do oxigênio no local da coleta. Porém em ambos os equipamentos no tempo de três horas de transporte ocorreu um aumento na concentração, aproximando as leituras de oxigênio dissolvido em laboratório com os medidos in loco.

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

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

Para o pH em relação ao tempo de transporte, não houve diferença significativa, através da análise da variância. O resultado foi um F calculado menor que o F tabelado a 5% para todas as situações, ou seja, se aceita H_0 para todos os casos de leitura do pH entre os equipamentos.

A média das leituras do pH observado pela sonda in loco é de pH 6,60, e a leitura pelo pHmetro foi de 7,40, esse valor do pHmetro são próximos

aos valores encontrados por Azevedo (2014) no Lajeado do Pardo, a autora encontrou uma variação de 7,38 a 7,52. Sugerindo a hipótese de que a sonda multiparâmetros não apresenta valores reais, e sim corresponde a uma estimativa, sugerindo a necessidade do uso de um fator de correção.

O desvio padrão entre as leituras realizadas em relação à média apresenta-se como aceitável, dentro da sua confiabilidade, ou seja, ocorre apenas uma diferença nas leituras quando é medido in loco, na qual seu desvio é de 0,32 para o pHmetro e de 0,51 para a Sonda. Na ANOVA esta diferença não foi significativa. No entanto, a diferença dos valores da sonda em relação ao pHmetro aproxima-se de 1. Esta discrepância é alta para uma tomada de decisão para a finalidade do uso da água ou a sua potabilidade. A portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde recomenda que o pH mínimo para água tratada deva ser 6,00 e no máximo 9,50, sendo que esse desvio poderá influenciar no relatório da qualidade da água.

Analisando as leituras em laboratório, o desvio apresentou-se menor que 0,30 para o pHmetro e de 0,42 para a sonda, porém, no Manual de Procedimentos de Coleta e Metodologias de Análise de Água (ROLLA et al, 2009) da Siságua indica que o pH deve ser determinado no local da coleta, em caso de coleta e transporte os mesmos indicam no máximo 2 horas para que ocorra a leitura devido a sua complexibilidade.

Para o parâmetro turbidez a sonda apresentou-se praticamente nula em suas leituras. A sonda não detectou a turbidez para valores abaixo de 15 NTU, com o turbidímetro observou-se uma turbidez de 8,79 NTU in loco, sendo que no mesmo ponto, na mesma profundidade a sonda não detectou a turbidez da água. O mesmo resultado ocorreu com conservação em laboratório, não observando alteração em sua leitura.

Uma hipótese que explica este resultado é o ângulo de leitura, em seu estudo Michael (1998) aponta que o ângulo de incidência interfere na leitura da amostra de turbidez, uma vez que o filtro de densidade reduz a luz que incide sobre o detector e a combinação é detectado em 45 graus em relação à luz incidente, de modo que reflexões a partir da superfície do filtro e o detector não entram na área de células da amostra. A frente de dispersão medidas de luz dispersa a 30 graus da direção transmitida, e a um detector a 90 graus nominais à

frente das medidas do sentido luz dispersas a partir da amostra normal ao feixe incidente (MICHAEL, 1998).

Na análise de variância da condutividade elétrica entre os aparelhos observou-se que na maior parte das leituras rejeita-se H_0 , ou seja, ocorreu uma diferença significativa entre as médias nos aparelhos. Com exceção dos 15 minutos sem conservação e nas duas horas com conservação.

Rolla et al. (2009) apresenta no Manual de Procedimentos de Coleta e Metodologias de Análise de Água que a amostra de água para condutividade elétrica pode ser preservada por até 28 dias, porém observa-se que ocorre uma diferença nas leituras no decorrer do tempo. O guia nacional de coletas indica que a condutividade elétrica deve ser determinada a campo, pois segundo a normativa (NBR 14340/1999) a exposição da amostra a atmosfera pode causar na condutividade/resistividade devido à perda ou ganho de gases dissolvidos, justificando assim, a oscilação das leituras em laboratório em tempos de transporte diferentes.

A condutividade elétrica observada nas leituras da sonda fora inferior às leituras apresentada pelo condutivímetro, ao qual mede apenas esse parâmetro, apresentando uma diferença de 38,20 uS/cm na leitura in loco.

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

O desvio padrão para o condutivímetro in loco foi de 1,50 enquanto para a sonda multiparâmetros foi de 3,51, sendo que a variação do condutivímetro em relação à média foi menor, apresentando uma maior confiabilidade do equipamento. Admitindo-se a hipótese de que as leituras inferiores da sonda são devido à instabilidade deste parâmetro. As leituras de ambos os equipamentos são estáveis após a sua estabilização, porém, a discrepância ocorre quando comparamos as leituras, encontra-se até 40,26 uS/cm de diferença no tempo de 180 minutos, e com conservação 31,96 uS/cm no mesmo período.

Para o STD foram comparados os dados da sonda com o método gravimétrico indicado pelo *Standard Methods for the Examination of Water And Wastewater* (EATON et al., 2005). Os resultados apresentados

pelo método gravimétrico são superiores aos determinados pela sonda. Observa-se que a sonda subestima os valores, criando-se a hipótese que seus valores são imprecisos para esse parâmetro, uma vez que o método mais utilizado em laboratórios certificados é pelo método gravimétrico indicado pela CETESB, e metodologicamente apresentado através da normativa ABNT NBR10664/1989.

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

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

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

O desvio chegou a 121,94mV para as leituras com a sonda em um tempo de transporte de 15 minutos, com o material em conservação, ou seja, quanto maior o desvio padrão, maior foi a sua dispersão, ocorreu um afastamento considerável em relação à média.

Segundo Jardim (2014), a relação de ORP e o pH mostra a estabilidade da água, indicando que em áreas de predominância, como água natural de pH igual a 7,00, o oxigênio deve ser o principal receptor de elétrons quando o potencial redox medido está próximo de 400mV. Neste contexto, o ORPmeter obteve valores mais próximos aos valores encontrados por Jardim (2014), sugerindo a hipótese que a sonda subestima as suas leituras.

Quando avaliados em soluções conhecidas onde a Solução ZoBell's que tem o valor padrão de 250mV, a sonda lê 240,16mV e o ORPmeter 243,33mV. Já na solução Light (450mV) a sonda lê 431,86mV e o ORPmeter 449mV. As leituras realizadas pela sonda multiparâmetros estão próximas aos valores da solução padrão. Porém, os valores observados em águas superficiais pelas sondas foram discrepantes, ou seja, as leituras dos sensores individuais foram superiores as leituras da sonda, indicando a hipótese que a estabilização do parâmetro ORP, neste caso necessitaria uma correção do parâmetro para aproximá-lo do valor real. Segundo Jardim (2014) o potencial redox é sempre expresso em termos do eletrodo padrão de hidrogênio, sendo necessária uma correção do potencial lido em campo, pois ocorre um erro na faixa de 200mV se não aplicado este procedimento de correção.

CONCLUSÃO

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

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

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

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

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

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

Foi utilizada apenas uma sonda multiparamétrica na pesquisa, porém os resultados encontrados indicam a necessidade e cuidado com os dados apresentados, pois, muitos casos ocorre erros severos por equipamentos multiparamétricos.

Portanto, recomenda-se que os procedimentos apresentados neste artigo sejam realizados em outras sondas para avaliar a sua confiabilidade.

AGRADECIMENTOS

Aos grupos de pesquisa GERHI e GAMRH da Universidade Federal de Santa Maria e ao Cnpq.

Referências

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; Determinação de Oxigênio Dissolvido NBR 10559, Rio de Janeiro, 1988.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; Método Gravimétrico - Águas e Efluentes domésticos e industriais / NBR 10664, Rio de Janeiro, 1989.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas; Água- Determinação de pH-Método eletrométrico/ NBR 14339, Rio de Janeiro, 1999.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas; Água - Determinação da condutividade e da resistividade elétrica, NBR -14340, Rio de Janeiro, 1999.
- AG SOLVE, Sonda multiparamétrica para qualidade da água, Disponível em: <http://www.agsolve.com.br/produto_detalhe.php?cod=1082> Acessado em: 09/05/ 2014.
- AZEVEDO, F. C. G. Qualidade da água e dos sedimentos do Rio Lajeado Pardo no reservatório de captação de água para abastecimento. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/CESNORS, RS), Frederico Westphalen, 2014.
- BRAGA, B. et. al. Introdução a Engenharia Ambiental. São Paulo; Prelice Hall, 2002.305 p.
- BRANDÃO, C. J.; BOTELHO, M. J. C.; SATO, M. I. Z.; LAMPARELLI, M. C. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
- EATON, A. D., CLESCERI, L. S., RICE, E. W., AND GREENBERG, A. E.: Standard Methods for the Examination of Waterand Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington, D. C. 2005.
- FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. Redes, 2011.
- JARDIM, F. W. Medição e interpretação de valores do potencial REDOX (Eh) em matrizes ambientais. Quimica Nova, v. 37, n. 7, p.1233-1235, 2014.
- KUBITZA, F. Qualidade da água na produção de peixes-Parte III (final). Panorama Aquicult, v. 8, p. 35-43, 1998.
- MARTINS, M. Variação e tendências dos parâmetros de qualidade de água do ecossistema aquático da microbacia hidrográfica Córrego da Onça no município de Ilha Solteira/SP. 2009.
- MICHAEL, J. S. Turbidity Science. Hach company, Technical Information Series-Booklet, n. 11, p. 24-25, 1998.
- PARRON, L. M., MUNIZ, D. H. de F., PEREIRA, C. M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água [recurso eletrônico]. Colombo: Embrapa Florestas, 2011. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/921050/1/Doc232ultimaversao.pdf> Acessado: 27/07/2015.
- PROGRAMA NACIONAL DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS; Disponível em : <http://portalpnqa.ana.gov.br/> acessado dia 12/05/2015
- ROLLA, M., RAMOS, S. M., CARVALHO, M. D. de., MOTA, H. R., ALMEIDA, A. C. P. P. Companhia Energética de Minas Gerais. Sistema Cemig de monitoramento e Controle de qualidade da água de reservatório – siságua- manual de procedimentos de coleta e Metodologia de análise de água. Belo Horizonte: Cemig, 2009 85p.

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

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

Angela Maria Mendonça

Universidade Federal de Santa Maria,
Santa Maria, RS, Brasil. Email: angelam_mendonca@yahoo.com.br,

Contribuição do autor:

Argumento de pesquisa, metodologia, análise estatística, análise de resultados, conclusões e recomendações.

Francisco Rossarolla Forgiarini

Universidade Federal de Santa Maria,
Santa Maria, RS, Brasil. Email: francisco.forgiarini@ufsm.br

Contribuição do autor:

Análise estatística, análise de resultados, conclusões e recomendações.

Geraldo Lopes da Silveira

Universidade Federal de Santa Maria,
Santa Maria, RS, Brasil. Email: geraldo.ufsm@gmail.com

Contribuição do autor:

Argumento de pesquisa, metodologia.

Jussara Cabral Cruz

Universidade Federal de Santa Maria,
Santa Maria, RS, Brasil. Email: jussaracruz@gmail.com

Contribuição do autor:

Análise de resultados, conclusões e recomendações.