ANTONIO WAGNER LAMON

**“APLICAÇÃO DE MICROSSENSORES NO
MONITORAMENTO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO,
POTENCIAL REDOX E TEMPERATURA EM ESTUDOS
LIMNOLÓGICOS”**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências da Engenharia Ambiental.

Orientador: José Roberto Campos

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

L234a Lamon, Antonio Wagner
Aplicação de microssensores no monitoramento de oxigênio dissolvido, potencial REDOX e temperatura em estudos limnológicos / Antonio Wagner Lamon; orientador José Roberto Campos. São Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental e Área de Concentração em Ciências da Engenharia Ambiental -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Microssensor. 2. Oxigênio Dissolvido. 3. POR.
4. Monitoramento

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **ANTONIO WAGNER LAMON**.

Título da dissertação: "Aplicação de microssensores no monitoramento de oxigênio dissolvido, potencial REDOX e temperatura em estudos limnológicos".

Data da defesa: 22/08/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **José Roberto Campos (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Profa. Titular **Maria do Carmo Calijuri**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Arnaldo Sarti**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Araraquara)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental:

Prof. Dr. **Frederico Fabio Mauad**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Juventude

Eu quero ver o seu jogo, meninos. Eu quero os ver valentes e arrojados, eu também quero os ver gentis e delicados.

Seja prático como também generoso em seus ideais.

Mantenha seus olhos nas estrelas e seus pés no chão.

Coragem, trabalho duro, domínio do ego, e esforço inteligente são essenciais para uma vida próspera.

Caráter, ao final das contas, é o fator decisivo na vida de um indivíduo e de nações.

Theodore Roosevelt

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização dessa pesquisa, em especial:

Agradeço a Deus pelas oportunidades que não cessam e pela força que a fé me restabelece nos momentos difíceis.

Ao Professor José Roberto Campos:

*“Em meu tempo de vida, aprendi o **valor** e a **beleza** da **gratidão**, mesmo tendo ela se tornado tão rara em nossos dias... Sou-lhe **grato** pela **confiança** e **incentivo**, pela **amizade**, pelas **oportunidades** e por seu **valeroso exemplo**. Aceite minha mais profunda **admiração**, meu **respeito** e minha **gratidão**. Orgulho-me por ter sido seu orientado, mas me **orgulho** ainda mais, por nosso tempo de **convivência**, **valor** este, que nem mesmo o **tempo** irá abalar”.*

Agradeço à Chefia do SHS, ao Conselho do Departamento de Hidráulica e Saneamento e aos Professores Marco A. P. Reali, Prof. Eduardo Cleto Pires e Prof. Luiz Antonio Daniel pelo apoio.

Meus agradecimentos ao pessoal do PPS-SEA: Prof. Francisco A. Vecchia, Prof. Frederico Fábio Mauad, Betão, José Luiz, Miro e Nelson.

À amiga Beatriz Cruz Gonzalez por toda sua ajuda no Laboratório de Microsensores, sua amizade e incentivo.

Agradeço a equipe do Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC: Júlio, Paulo, Cidinha, Aline, Sabrina e Bianca pela colaboração e ajuda com as análises físico-químicas.

Meus agradecimentos à Técnica do Laboratório de Biotace, Adriana Cristina Poli Miwa, à Profª. Maria do Carmo Calijuri e ao Prof. Davi Gasparini F. Cunha por seu apoio com as análises.

Agradeço aos colegas de Laboratório: Aurélia Oliveira Almeida, Bruno Pessotto e Rodrigo Soarez pelo apoio.

Aos colegas do SHS pela amizade, apoio e incentivo: André, Bergamo, Cecilia, Charles, Eloisa, Fernanda, Flávia, Marcia, Priscila, Prof. Roberto Cleto Pires, Sá, Teresa, Valdecir e Valderes.

Agradeço à FAPESP pelo apoio na produção dos microsensores por meio do processo: 10/51824-5.

Aos meus queridos pais, Clovis e Neyde, à minha querida irmã Leila e cunhado Luiz, agradeço pelo incentivo e apoio nos momentos difíceis.

Minha gratidão à meu querido primo irmão, amigo e companheiro Adilson Antonio Musetti (*in memoriam*), pela ajuda com as coletas de dados e amostras; por sua amizade, sua companhia e apoio incondicionais (do lado esquerdo do peito, sempre).

Dedico especialmente aos meus amados filhos Leonardo Lamon e Murilo Lamon, para que o meu exemplo de perseverança e luta seja lembrado nos momentos difíceis que com certeza virão e à esposa Silvelene Pegoraro Lamon por toda ajuda e apoio.

RESUMO

LAMON, Antonio Wagner. **Aplicação de microssensores no monitoramento de oxigênio dissolvido, potencial redox e temperatura em estudos limnológicos**. 2014. 139 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

A importância do monitoramento de parâmetros físico-químicos e biológicos no meio ambiente torna-se cada vez mais evidenciada quando se busca o entendimento dos processos que ocorrem na natureza, sejam eles decorrentes de ações antrópicas ou naturais, ou ainda, como efetivo auxílio na gestão de ecossistemas aquáticos. Entre os parâmetros de interesse no monitoramento do meio aquático, o oxigênio dissolvido (OD) é, indubitavelmente, uma das variáveis fundamentais na caracterização de ecossistemas, pois este elemento está intimamente ligado à capacidade de respiração de peixes, plantas e de micro-organismos. Assim como o OD, o Potencial de Oxido-Redução (POR) assume papel importante no monitoramento de ambientes aquáticos, pois se relaciona com reações químicas óxido-redutoras e bioquímicas. Ainda, nesse contexto, a temperatura interfere significativamente nas taxas em que ocorrem as reações químicas e bioquímicas. Devido à importância desses parâmetros para o monitoramento ambiental, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de microssensores eletroquímicos amperométricos para medição de oxigênio dissolvido (OD) tipo *Clark*, potenciométricos para medição de POR e de temperatura, bem como, sistemas eletrônicos compactos para leitura e *software* para visualização e armazenamento de dados de maneira autônoma, por meio de *notebook* ou PC. O sistema de aquisição conta com um módulo *GPS* para registro das coordenadas dos pontos de aquisição e módulo *GPRS* para transmissão de dados via celular. Foram desenvolvidos eletrodos com base na tecnologia de microssensores utilizados em estudos de biofilmes; recentemente introduzidos no Brasil e desenvolvidos no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo desde 2007, mediante apoio da Universidade de Montana – EUA e FAPESP. O método proposto para sua fabricação visa produção com custos minimizados, podendo atingir 50% dos custos de sistemas convencionais para o mesmo propósito; isso decorre da miniaturização de componentes internos, pois assim como nos macro eletrodos, são empregados metais nobres como ouro, platina e prata. Os microssensores, sistemas eletrônicos e *software* foram validados através de testes de desempenho em laboratório. Em campo, foram avaliados por meio de medições realizadas no reservatório do Lobo (Itirapina - SP), para obtenção de dados limnológicos do reservatório, onde foram adquiridos perfis de OD, POR e temperatura por meio de um traçado longitudinal com embarcação de pequeno porte e os pontos de medição foram vinculados às coordenadas *GPS* ao longo do trajeto do levantamento. Na foz dos principais afluentes do reservatório, foram coletadas amostras para análises complementares, buscando identificar alterações antrópicas e os níveis de trofia do reservatório para Fósforo Total e Profundidade (Secchi Z_{DS}). Foi também observada a distribuição espaciais da comunidade fitoplanctônica.

Palavras-chave: Microssensor, Oxigênio Dissolvido, POR, monitoramento ambiental.

ABSTRACT

LAMON, Antonio Wagner. *Application of microsensors in the monitoring of dissolved oxygen, redox potential and temperature in limnological studies*. 2014. 139 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The importance of the physicochemical and biological monitoring parameters in the environment becomes more and more evidenced when the understanding of the processes is looked at what happens in nature, whether they are from anthropic or natural actions. Among the parameters of interest in the aquatic mean monitoring, dissolved oxygen (DO) is undoubtedly, one of the fundamental items in the characterization of aquatic ecosystems, because this element is intimately linked to the breathing capacity of fish, plants and microorganisms of oxidizing substances present on that media. As well as DO, the ORP assumes an important role in aquatic monitoring, acting in the levels of oxide reduction and biochemical reactions that happen. Still, in that context, the temperature represents effective interference in the rates where chemical and biochemical reactions take place in the environment, even in the ones that concern DO and ORP. Due to the importance of these parameters for the environmental monitoring – to better know the appropriate conditions and to plan solutions – the present work seeks the development of amperometric electrochemistry micro electrodes for dissolved oxygen (DO) measurement Clark type, potentiometric for ORP measurement and temperature with the LM35 component, as well as, compact electronic systems for reading and software for visualization and storage of data in an autonomous way, through notebook or PC. Yet, the data acquisition system foresees the application of a GPS module for data acquisition recordings of the coordinate's points and a GPRS module for data transmission from cellular. The electrodes were developed based on the microsensors technology used in biofilms studies; recently introduced in Brazil and developed at the Hydraulics and Sanitation Department at School of Engineering of São Carlos at the São Paulo State University since 2007, through the support of the Montana State University – USA and FAPESP. The proposed method for construction seeks production with minimized costs, it could reach 50% of the conventional systems costs for the same purpose, due to the internal components miniaturization, because as well as for macro electrodes, noble metals are used as gold, platinum and silver. The microsensors, electronic systems and software were validated through the tests carried out at the laboratory and through comparison with commercially found electrodes. In the field, they will be evaluated through acting tests in measurements carried out at the Lobo Reservoir (Itirapina – SP – Brazil), throughout the whole reservoir by using a small boat and the data acquisitions points were indexed to the GPS coordinate along the trajectory. Samples were collected at the main affluents of the reservoir for additional analysis, seeking identification of anthropic changes as well as the trophic level of the reservoir for Phosphorus and depth of the Secchi disk (Z_{DS}). It was also observed the spatial distribution of phytoplankton community.

Keywords: Dissolved oxygen, ORP, environmental monitoring.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	Eletrodo comercial para determinação de OD para monitoramento ambiental....	5
Figura 3.2	Eletrodo para OD utilizado em laboratórios e monitoramento ambiental.....	6
Figura 3.3	Eletrodo típico determinação de POR em monitoramento ambiental.....	7
Figura 4.1	Distribuição de zonas longitudinais e fatores ambientais controladores.....	11
Figura 4.2	Ilustração de processos físicos que ocorrem em lagos estratificados.....	13
Figura 4.3	Mapa de localização de pontos de coleta no reservatório do Lobo.....	15
Figura 4.4	Mapa das principais bacias hidrográficas do Estado de São Paulo.....	17
Figura 4.5	Mapa esquemático do reservatório do Lobo	19
Figura 4.6	Representação gráfica: profundidades do reservatório do Lobo.....	20
Figura 4.7	Localização da APA Corumbataí no Estado de São Paulo – Destaque Broa.....	21
Figura 4.8	Mapa esquemático do reservatório do Lobo com detalhes de sua divisão em compartimentos.....	24
Figura 4.9	Forçantes meteorológicas e série temporal	31
Figura 4.10	Simbiose entre bactérias e algas em lagoas de estabilização.....	32
Figura 4.11	Foto microscópica (ampliação 40x) da ponta sensível de microsensor para estudos de biofilmes.....	44
Figura 4.12	Micro perfil obtido tipicamente com aplicação de microssoesores em biofilme.	45
Figura 5.1	Distribuição de OD ao longo de uma lagoa de estabilização.....	47
Figura 5.2	Consequências do lançamento de carga orgânica em curso d'água.....	51
Figura 5.3	Ilustração de zonas de autodepuração.....	52
Figura 5.4	Curva de depleção de OD no ribeirão Anicuns– GO.....	53
Figura 5.5	Variações no POR(mV) em uma campanha na lagoa Mirim – RS.....	55
Figura 5.6	Estratificação de temperatura no lago de Iraí.....	57
Figura 6.1	Microeletrodo de OD do tipo <i>Clark</i>	60
Figura 6.2	A) Figura de Pipeta Pasteur com marca aproximada da posição do corte. B) Quebra da pipeta na posição marcada com o cortador de vidros.....	61
Figura 6.3	Equipamento <i>puller</i> utilizado para moldagem dos compartimentos externos.....	62
Figura 6.4	Conjunto microscópio e micromanipulador com stands magnéticos.....	62
Figura 6.5	Bancada e equipamentos para construção de microssoesores.....	63
Figura 6.6	Catodo de platina revestido com vidro – pronto.....	64
Figura 6.7	Esquema de ligações do microsensor de OD.....	66
Figura 6.8	A) Microsensor com cabo de alumínio. B) detalhe do conector elétrico. C) Conector PS2.....	66
Figura 6.9	Foto microscópica (ampliação 40x) de microsensor de OD e componentes internos.....	67
Figura 6.10	Foto da ponta de proteção adaptada ao microsensor.....	68
Figura 6.11	Fotografia do microsensor de POR.....	69
Figura 6.12	Ilustração esquemática do microsensor de potencial de óxi-redução.....	70
Figura 6.13	Protótipo de eletrodo combinado para POR.....	70
Figura 6.14	Componente LM35 (sensor de Temperatura).....	72
Figura 6.15	Ilustração do encaminhamento de dados via <i>GPRS</i>	74
Figura 6.16	Diagrama eletrônico em blocos do sistema de leitura	76

Figura 6.17 Equipamentos para medições com microssoesores do Laboratório de Microssoesores- LATAR-SHS/EESC-USP.....	77
Figura 6.18 Equipamento e tela de abertura.....	78
Figura 6.19 A e B – Vistas internas do Equipamento.....	79
Figura 6.20 Tela de seleção de função.....	80
Figura 6.21 Tela de seleção de sensor.....	80
Figura 6.22 Tela de calibração.....	81
Figura 6.23 Tela de Instrumentação 1.....	81
Figura 6.24 Tela de Instrumentação 2.....	82
Figura 6.25 Telas <i>software</i> para leitura e registro. A) pasta de calibração OD; B) pasta de calibração POR.....	83
Figura 6.26 Polarograma de eletrodo tipo Clark.....	84
Figura 6.27 Gráfico teste de repetitividade de microssoesores de OD.....	85
Figura 6.28 Gráfico de verificação da sensibilidade de leitura de microssoesores de OD.....	86
Figura 6.29 Gráfico de teste de depleção de OD em micro e macro sensor.....	87
Figura 6.30 Conjunto de sensores prontos para a aplicação.....	88
Figura 6.31 Medição da largura dos sensores.....	88
Figura 6.32 Estojo plástico contendo eletrodos de OD e POR reservas.....	89
Figura 6.33 Arranjo de microssoesores para aplicação no reservatório.....	90
Figura 6.34 Ilustração da ação da força de arrasto nos eletrodos e sua influência na definição da profundidade de leitura.....	91
Figura 6.35 A e B, Sensores fixados na borda da embarcação.....	92
Figura 6.36 Setup montado para operação do sistema.....	92
Figura 7.1 Foto aérea do reservatório e trajetória da embarcação com pontos de medição..	94
Figura 7.2 Concentração de OD no reservatório do Lobo a 50cm de profundidade.....	96
Figura 7.3 Medições de POR no reservatório do Lobo a 50cm de profundidade.....	97
Figura 7.4 Medições de temperatura da água no reservatório do Lobo.....	98
Figura 7.5 Medições de temperatura do ar no reservatório do Lobo.....	99
Figura 7.6 Pontos de coleta de amostra no reservatório do Lobo.....	101
Figura 7.7 Apresentação de pontos de coleta com designação E (Eixo).....	102
Figura 7.8 Apresentação de pontos de coleta com designação A (Auxiliares).....	103
Figura 7.9 Divisão do reservatório em três compartimentos: IET de P-total.....	114
Figura 7.10 Divisão do reservatório em três compartimentos: IET Profundidade Shecchi...	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1	Variáveis analisadas por Medeiros (2001).....	16
Tabela 4.2	Resultados das análises de Medeiros (2001).....	17
Tabela 4.3	Características hidráulicas, hidrológicas e limnológicas do reservatório do Lobo.....	18
Tabela 4.4	Medições realizadas por Santos (2003) em diferentes épocas do ano.....	26
Tabela 4.5	Solubilidade de O ₂ na água e temperatura.....	29
Tabela 4.6	Variação da pressão atmosférica média e altitude.....	29
Tabela 4.7	Valores potenciais de eletrodos.....	40
Tabela 7.1	Resultados obtidos pelo sistema de medição com microssoesores.....	95
Tabela 7.2	Resultados de análises dos pontos E.....	105
Tabela 7.3	Resultados de análises dos pontos A.....	106
Tabela 7.4	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E1.....	108
Tabela 7.5	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E2.....	108
Tabela 7.6	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E3.....	109
Tabela 7.7	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E4.....	109
Tabela 7.8	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E5.....	110
Tabela 7.9	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A1.....	110
Tabela 7.10	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A2.....	111
Tabela 7.11	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A3.....	111
Tabela 7.12	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A4.....	112
Tabela 7.13	Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A5.....	112
Tabela 7.14	Classificação do Estado Trófico para reservatórios, segundo índice de Carlson Modificado por Toledo.....	113
Tabela 7.15	Classificação do IET do reservatório do Lobo com em P-total.....	114
Tabela 7.16	Classificação do IET do reservatório do Lobo com base na Profundidade (Secchi Z _{DS}).....	115
Tabela A1	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E1.....	130
Tabela A2	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E2.....	131
Tabela A3	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E3.....	132
Tabela A4	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E4.....	133
Tabela A5	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E5.....	134
Tabela A6	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A1.....	135
Tabela A7	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A2.....	136
Tabela A8	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A3.....	137
Tabela A9	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A4.....	138
Tabela A10	(ANEXO) Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A5.....	139

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

°C	Grau Celsius (Unidade de medição Térmica).
Δ	Espessura da membrana (m).
α	Coeficiente de absorção (m^{-1}).
μm	Micrometro = 1 milésimo de milímetro.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
Ag/AgCl	Eletrodo de referência padrão.
<i>AI</i>	<i>Analogic Input</i> (Entrada Analógica).
ANA	Agência Nacional de Águas.
<i>AO</i>	<i>Analogic Output</i> (Saída Analógica).
APA	Área de Proteção Ambiental.
APP	Área de Preservação Permanente.
C	Concentração de determinado parâmetro (mgL^{-1}).
c	Concentração de OD, mgL^{-1} .
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.
C_i	Concentração do parâmetro em questão (mgL^{-1}).
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente.
COT	Carbono Orgânico Total.
C_q	Concentração do extintor (mol.L^{-1}).
CRHEA	Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada.
<i>CSD</i>	<i>Circuit Switched Data</i> (Arquivo de Circuito Chaveado).
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio (mgL^{-1}).
<i>DNA</i>	<i>Deoxyribonucleic Acid</i> .
<i>DO</i>	<i>Dissolved Oxygen</i> (Oxigênio Dissolvido) (mgL^{-1} ou percentual do ponto de saturação).
<i>DoD</i>	<i>Department of Defense</i> (Departamento de Defesa).
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mgL^{-1}).
<i>E</i>	Coeficiente de dispersão m^2s^{-1} .
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos.
<i>Eh</i>	Potencial Redutor.
<i>Eob</i>	Potencial medido.
EPIs	Equipamento de Proteção Individual.
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto.
GO	Estado de Goiás.
<i>GPIB</i>	<i>General Purpose Interface Bus</i> (Conexão de Interface para Propostas em Geral).
<i>GPRS</i>	<i>General Packet Radio Service</i> (Pacote de Serviços Via Rádio).
<i>GPS</i>	<i>Global Positioning System</i> (Sistema de Posicionamento Global).
<i>GSM</i>	<i>Groupe Special Mobile</i> (Grupo Especial Movel).
<i>HTTP</i>	<i>Hiper Text Transfer Protocol</i> .
i	Corrente (A).
I	Intensidade da luz emitida na ausência do extintor.
I_o	Intensidade da luz emitida na presença do extintor.
<i>IP</i>	<i>Internet Protocol</i>
IHM	Interface Homem Máquina.
<i>IPCC</i>	<i>International Panel on Climatic Changes</i> .
kbps	Kilo <i>bits</i> por segundo.
KCl	Solução de cloreto de potássio (KCl) $0,01 \text{ molL}^{-1}$.

$\text{kgO}_2/\text{kg}^{-1}$	Quilograma de Oxigênio por Quilograma.
k_q	Constante da taxa bimolecular para reação dinâmica do inibidor com <i>fluorophore</i> ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).
L	Comprimento do caminho da absorção na célula de absorção (m).
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz).
M	Mol (unidade de medida utilizado em química).
$\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$	Miligramas de Oxigênio por Litro.
MT	Estado de Montana – EUA.
NBR	Norma Brasileira.
N-NH_3	Amônia (mgL^{-1}).
N-NH_4^+	Nitrogênio na forma de Íon de Amônia (mgL^{-1}).
N-NO_2^-	Nitrogênio na forma de Nitrito (mgL^{-1}).
N-NO_3^-	Nitrogênio na forma de Nitrato (mgL^{-1}).
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl (mgL^{-1}).
O_2	Oxigênio .
OD	Oxigênio Dissolvido (mgL^{-1}).
ORP	<i>Oxidation Reduction Potential</i> (Potencial de Óxido-Redução).
PC	<i>Personal Computer</i> (Computador Pessoal).
PFV	Polifluoreto de Vinila.
PIC	<i>Programmable Integrated Circuit</i> (Circuito Integrado Programável).
POR	Potencial de Oxido-Redução.
PS-2	Conector Circular Mini-DIN de 6 pinos.
PVC	Policloreto de Vinila.
Q_i	Vazão de esgoto lançado no corpo d'água ($\text{L}^3\cdot\text{T}^{-1}$).
R	Constante do gás.
REDOX	Redução-Oxidação.
<i>refA</i>	Referência desejada.
<i>refB</i>	Referencia utilizada na medição.
<i>rH</i>	Dependência do Potencial REDOX sobre o valor de pH.
S	Consumo e fonte de oxigênio dissolvido, $\text{mgL}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
sat	Saturado.
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> (Eletrodo Saturado de Calomel).
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i> (Eletrodo de Hidrogênio Padrão).
SHS	Setor de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos.
SMS	<i>Short Message Service</i> (Serviço de Mensagem Curta).
SST	Sólidos Suspensos Totais (mgL^{-1}).
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis (mgL^{-1}).
t	Tempo de detenção em temperatura T.
T	Temperatura absoluta ($^{\circ}\text{C}$).
t_0	Tempo de detenção em temperatura T_0 .
TCP/IP	<i>Transmission Control Protocol/Internet Protocol</i> (Protocolo de Controle de Transmissão).
TO-92	Estilo de encapsulamento tipo transistor, compacto em <i>epoxy</i> .
t_p	Tempo referente a determinado ponto (s).
USB	<i>Universal Serial Bus</i> (Conexão em Série Universal).
USP	Universidade de São Paulo.
μA	Micro Ampere.
μm	Micrometro.
v	Velocidade do escoamento na direção x. ms^{-1} .
x	Distância (m).
θ	Constante relacionada com a variação da temperatura, admitida igual a 1,085 para lagoas facultativas.
τ	Tempo de vida da fluorescência na presença do agente extintor.
τ_0	Tempo de vida da fluorescência na ausência do agente extintor.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	1
2- OBJETIVOS.....	3
2.1- Objetivos gerais.....	3
2.2- Objetivos específicos.....	3
3- JUSTIFICATIVAS.....	4
4- FUNDAMENTOS CONCEITUAIS E PRÁTICOS RELACIONADOS À PESQUISA.....	8
4.1- Aspectos gerais sobre limnologia.....	8
4.2- Resultados de pesquisas anteriores sobre a qualidade da água do Reservatório do Lobo.....	14
4.3- O Reservatório do Lobo.....	17
4.4- Microssensores.....	26
4.5- Princípios teóricos para medições de Oxigênio Dissolvido.....	27
4.5.1 - Método Químico.....	32
4.5.1 - Outros Métodos.....	34
4.5.1 - Método de Clark.....	35
4.6- Princípios teóricos para medições de Potencial Óxi-Redução.....	37
4.7- Princípios teóricos para medições de Temperatura.....	41
4.8- Considerações sobre o método utilizado.....	42
5- CONTRIBUIÇÕES DAS VARIÁVEIS OD, POR E TEMPERATURA NO MONITORAMENTO E AVALIAÇÕES DE SISTEMAS AQUÁTICOS.....	46
5.1- Oxigênio Dissolvido.....	46
5.2- Potencial de Óxi-Redução.....	54
5.3- Temperatura.....	56
6- MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
6.1- Síntese da Pesquisa.....	58
6.2- Confeção de Microssensores de Oxigênio Dissolvido.....	59
6.2.1- Construção de compartimentos externos.....	60
6.2.2- Construção de catodos.....	63

6.2.3- Confecção de anodos de referência.....	65
6.2.4- Calibração do Microsensor de Oxigênio Dissolvido.....	65
6.3- Confecção de Microsensores de Potencial Óxi-Redução.....	68
6.4- Desenvolvimento do Sensor de Temperatura.....	71
6.5- Desenvolvimento do Sistema de Leitura.....	73
6.6- Validação dos Microsensores, <i>Software</i> e Sistema de Leitura.....	77
6.7- <i>Software</i> para a aplicação.....	82
6.8- Avaliações dos Microsensores.....	84
6.8.1- Microsensores de Oxigênio Dissolvido.....	84
6.8.1.1- Polarograma da Célula de Clark.....	84
6.8.1.2- Repetitividade das Medições.....	85
6.8.1.3- Resolução de leitura.....	86
6.8.1.4- Efeito da depleção.....	86
6.9- Conjunto de eletrodos para aplicação em campo.....	88
6.10- Condições climáticas predominantes no reservatório do Lobo.....	91
6.11- Descrição dos procedimentos em campo.....	92
7- APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	94
7.1- Resultados gerais de OD, POR e Temperatura.....	94
7.2- Perfil de Oxigênio Dissolvido.....	96
7.3- Perfil de Potencial de Óxi-Redução.....	97
7.4- Perfil de Temperatura da água.....	98
7.5- Perfil de Temperatura do ar.....	99
7.6- Análises Físico-químicas das amostras.....	100
7.7- Análises fitoplanctônicas.....	107
7.8- Avaliação do Índice de Estado Trófico.....	113
8- CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	116
8.1- Conclusões.....	116
8.2- Recomendações.....	118
9- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
ANEXOS A.....	129

1 – INTRODUÇÃO

Como recurso natural indispensável à vida, o homem se utiliza da água para seu consumo direto, recreativo e industrial. Conforme referenciado por Who (2005), perto de 1,1 bilhões de pessoas não têm acesso à água potável, sendo que, populações residentes nas proximidades de rios, represas, e lagoas, se utilizam dessas águas para satisfação das suas necessidades básicas de consumo.

“Em condições de abundância e uso pouco intensivo da água, são desnecessários maiores cuidados com o controle, em termos de quantidade e qualidade. Quando em situações de escassez relativa, essa medida precisa ser exercida, considerando o controle do regime, da poluição, da erosão do solo e do assoreamento” (BARTH *et al.* 1987). Nesse aspecto, lagos e reservatórios geralmente sofrem muita influência da população em sua proximidade, o que demanda a adoção de políticas corretas de gerenciamento e, dado ao aporte de nutrientes presentes em despejos domésticos, industriais e fertilizantes agrícolas, é comum que ocorra eutrofização comprometendo o uso destinado ao corpo hídrico em decorrência das mudanças de cor, cheiro, sabor e toxicidade (UNEP, 1999).

A eutrofização se refere a um termo que necessita breve introdução à limnologia. Hutchinson (1973) apresentou uma história clara ao desenvolvimento e uso do termo desde Weber (1907), que o usou pela primeira vez para descrever a aparência de terras saturadas com água. Entretanto, uma definição mais atualizada para tal expressão, seria o crescimento excessivo das plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, em níveis tais que sejam considerados como causadores de interferências com os usos desejáveis do corpo d'água (THOMANN & MUELLER, 1987). Tal fenômeno é causado pelo excesso de nutrientes compostos químicos ricos em fósforo e/ou nitrogênio em um corpo hídrico, desencadeando a proliferação de algas e cianobactérias.

Os conflitos entre usos e usuários de determinado corpo d'água se acentuam na medida em que a água atende a grande multiplicidade de usos, e segundo Barth *et al.* (1987), a água precisa ser gerida como bem econômico e com valor adequado à sua importância.

Programas de monitoramento têm como finalidade auxiliar na gestão dos ecossistemas aquáticos, porém, em muitos casos constata-se a indisponibilidade de instrumentação adequada ao propósito, com rápido tempo de resposta e resolução de leitura que ofereça confiabilidade aos dados obtidos, as medições de parâmetros físico-químicos são geralmente realizadas em pontos selecionados do corpo hídrico, além da utilização de escalas com periodicidade elevada, desconsiderando-se assim, as respostas das estruturas térmicas aos eventos que ocorrem em curta escala temporal (GRANADEIRO, 2003).

Dentro desse prisma, estudos realizados em lagos estratificados (HODGES *et al.*, 2000; LAVAL & IMBERGER, 2003; SAGGIO & IMBERGER, 2001), bem como, os referenciados em lagos polimíticos (RUEDEA *et al.*, 2003; MACINTYRE, ROMERO & KLING, 2003) mostram, no entanto, que o entendimento no que tange à complexidade dos processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem em curtas escalas de tempo, apenas podem ser alcançados com a realização de experimentos de campo bem planejados em termos de logística, frequência, período e na escolha dos locais de amostragem, além do uso de instrumentação que possua grande acuidade.

Por essa razão, esforços têm sido aplicados no que concerne ao monitoramento ambiental e a busca por novos e modernos métodos analíticos tem-se apresentada como desafio para as indústrias de instrumentação para monitoramento e controle de parâmetros físico-químicos em meio aquático.

De acordo com Straskraba & Tundisi (2000), quando se discutem aspectos ligados à qualidade da água, é preciso considerar o ecossistema dividido em subsistemas que interagem entre si: (i) a bacia hidrográfica; (ii) as vazões afluentes; (iii) o reservatório em si; (iv) as vazões liberadas e, (v) a abordagem sócio econômica e gerenciamento. Os autores salientam que os reservatórios, por exemplo, são coletores e digestores das “entradas” e também dos impactos existentes nas bacias hidrográficas, gerando efeitos com modificações nos processos internos físicos, químicos e biológicos. Tais processos têm de ser alvo de monitoramento e demandam a utilização de dispositivos eletrônicos e sensores, que na maioria das vezes, são adaptados para cada aplicação.

Dentro desse contexto, o desenvolvimento deste trabalho representou a criação de método diferenciado para obtenção de medições e de perfis de parâmetros físico-químicos em lagos e rios, nos quais, o uso de microssensores viabiliza: i) a aquisição de equipamentos para medição com baixo custo se comparado aos macros sensores até hoje utilizados, ii) a aplicação de eletrodos com alta velocidade de resposta, baixa sensibilidade ao *stirring* (agitação), ausência de depleção de oxigênio dissolvido (OD) e excepcional resolução espacial.

Atualmente, as análises de qualidade da água realizadas em rios e lagos, dependem da utilização de muitos sensores, medidores, eletrodos, recipientes para amostragem e Equipamentos de Proteção Individual (EPI), como os utilizados por Medeiros (2011), em avaliações do desenvolvimento e distribuição de espécies macrófitas no reservatório do Lobo, em um contexto que demandou a coleta e transporte de amostras para laboratório, onde dezenas de parâmetros foram avaliados.

A proposta deste trabalho abrange ainda, o levantamento de algumas variáveis limnológicas do reservatório do Lobo (Broa) com o uso de microssensores e equipamento para medição desenvolvidos para a aplicação em perfil com cerca de 6,37km longitudinais do reservatório, com a obtenção de medições de OD, Potencial de Óxi-redução (POR), e temperatura por meio de sistema desenvolvido para aquisição automática dos parâmetros. Junto aos afluentes: Ribeirão do Lobo, Rio

Itaqueri, Córrego São Geraldo, Córrego das Perdizes; foram coletadas amostras da água para análises complementares. Esses dados serão úteis para futuras consultas, em apoio ao gerenciamento ambiental do reservatório e pesquisadores do CRHEA.

Em termos práticos, no que tange aos levantamentos limnológicos e da qualidade da água de reservatórios, a menor quantidade de equipamentos para transporte, eletrodos que não necessitam de manutenção periódica e características de melhor desempenho tornam essa técnica altamente atrativa. O menor volume de equipamentos propicia ainda, a utilização de embarcação de pequeno porte para procedimento das medições ou mesmo, a utilização de pequenos flutuadores como sugestão futura e que oferecem a leitura e registro de dados on-line em tempo real via *GPRS* (celular).

2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

Proposta de uma metodologia para monitoramento de reservatórios, lagos e rios com a utilização de microssensores para medição de OD, POR e Temperatura.

2.2 – Objetivos específicos

Desenvolvimento de microeletrodos de Oxigênio Dissolvido e POR com base na tecnologia de microssensores e sensor de temperatura, partir de circuito integrado de precisão LM35.

Desenvolvimento de sistema eletrônico para tratamento dos sinais, leitura e registro de OD, POR, coordenadas *GPS* e Temperatura via *USB* em *notebook* ou *PC*, com *software* especificamente escrito para calibração, visualização e registro de medições.

Calibração e validação dos eletrodos, sistema de leitura e *software* em laboratório, procedendo a comparações com eletrodos comerciais.

Avaliação de desempenho do sistema concebido com a obtenção de perfis longitudinais de OD, POR e Temperatura em campo, no reservatório do Lobo.

Análises físico-químicas complementares para avaliação do nível de trofia do reservatório do Lobo.

3 – JUSTIFICATIVA

Cabe enfatizar os aspectos de inovação que decorrem desse trabalho, ao se considerar a inexistência no mercado nacional de equipamento similar. A disponibilização da tecnologia de microssensores nacionais representa grande avanço e certamente trará aporte a inúmeras áreas de pesquisa dado à ampla aplicabilidade dos microssensores, não estando restrita apenas ao monitoramento ambiental, mas também à indústria farmacêutica, medicina, odontologia, estudos de grupos sanguíneos, indústria alimentícia, etc.

De maneira prática, a pesquisa ora proposta contribui para a diminuição dos custos de equipamentos para aplicações em monitoramento ambiental que envolvem investimento considerável quando utilizados equipamentos hoje comercializados para determinações de: OD, POR, Temperatura e sistema para aquisição de dados (conjunto). Os custos poderiam ser reduzidos em 50% com a adoção de microssensores e o sistema de leitura proposto. Há de se considerar ainda, outros aspectos como o menor volume de equipamentos a ser transportado para o campo, maior versatilidade em uso, menor quantidade de amostras e a melhor dinâmica das leituras, sem a expressiva influência da agitação e depleção de eletrodos maiores.

A indústria de instrumentação eletrônica tem buscado fornecer ao mercado, eletrodos com desempenho de alta qualidade e, cada vez mais robustos em seu compartimento externo; não obstante, a curta vida útil de seus componentes internos (em média, três meses para eletrodos de íon-seletivo).

Essa postura justifica-se na maioria das vezes pela agressividade de alguns ambientes, cuja presença de gases e materiais corrosivos acaba por comprometer a vida dos eletrodos, porém, no caso de eletrodos polarográficos tipo Clark (1959) (desenvolvidos pelo Dr. Leland Clark na década de 40), por exemplo, é necessário se considerar a inconveniência em se construir compartimentos externos caros e robustos, se a membrana permeável ao gás que constitui a parte mais sensível do eletrodo tem a espessura de poucos micrometros (normalmente entre 12,5 e 100 μ m), constituída por materiais relativamente frágeis como silicone, PVC (Policloreto de Vinila) e PVF (Polifluoreto de Vinila).

Além disso, a corrente elétrica de polarização desses eletrodos é muito baixa, o que não justifica, em absoluto, a utilização de catodos e anodos também espessos. Esses componentes são fabricados com metais nobres como platina, ouro e prata, sendo esta, uma das justificativas dos fabricantes para o custo elevado.

Em se tratando da possível redução de tamanho dos eletrodos, cabe salientar outras vantagens do uso de sensores miniaturizados: possibilidade de se proceder a medições em espaço

físico restrito ou em posições estratégicas para monitoramento de parâmetros que, de outra maneira, seriam difíceis e, em alguns casos, impossíveis de se obter.

No caso dos painéis para definição de parâmetros de controle, calibração e visualização das leituras, as indústrias lançam mão de modernos circuitos microcontrolados que, a despeito de sua versatilidade do ponto de vista produtivo, apresentam sérias desvantagens, pois sua manutenção na maioria das vezes é comprometida pelo uso de *chips* programáveis (*PICs*), os quais apenas o fabricante tem acesso. Ainda assim, para tais painéis, se faz necessária à utilização de teclas, botões, *displays*, *LEDs* e outros dispositivos para a interface homem-máquina (IHM) que acabam por acrescentar em muito seu valor final.

É nesse contexto que se pode enfatizar o uso de *softwares* para leitura e controle de parâmetros, pois o acesso aos dados de calibração (por exemplo) pode ser feito por meio de seleção de ícones em tela, bastando um simples “click” por meio de *mouse* ou teclado para que se obtenha a leitura a seleção de parâmetro ou registro de dados.

Conforme citado anteriormente, o que parece justificar o uso de grande quantidade de materiais para construção de eletrodos de OD é a adoção de compartimentos externos grandes e robustos, o que incorre na necessidade de se manter as proporções adequadas dos componentes internos, pois se recomenda que a relação entre as áreas do anodo e catodo seja de pelo menos 50:1 (FATT, 1975). Como exemplo, na Figura 3.1 apresenta-se um eletrodo amperométrico de oxigênio dissolvido tipo *Clark*, utilizado geralmente em monitoramento de meios aquáticos e pesquisas em laboratórios.

Figura 3.1 – Eletrodo comercial típico para determinação de OD para monitoramento ambiental.

Da mesma forma, na Figura 3.2 é possível se observar eletrodo de OD geralmente encontrado em laboratórios, cujo modelo incorpora um hélice para suposta homogeneização da concentração de OD na amostra durante a leitura.

Figura 3.2 – Eletrodo para OD utilizado em laboratórios e monitoramento ambiental.

A fim de se garantir precisão dos resultados, a adoção de agitação das amostras para medição de OD é prática comum, geralmente aplicada com o auxílio de agitadores magnéticos, a fim de se minimizar os efeitos da depleção do gás causada pelo próprio eletrodo que consome o oxigênio dissolvido nas vizinhanças da membrana, em seu processo de redução do oxigênio no catodo (o que gera a corrente elétrica necessária para a medição da concentração) (CATUNDA; DEEP; FREIRE, 1998).

A agitação da amostra gera erros na leitura, haja vista que, além do consumo do gás causado pela depleção do eletrodo, ainda adiciona-se mais oxigênio à amostra na absorção do ar da atmosfera promovida pela agitação.

Nesse cenário, é possível se vislumbrar o tipo de atratividade e o benefício que a redução de tamanho dos eletrodos pode trazer ao monitoramento ambiental de oxigênio dissolvido (por exemplo), considerando-se que, quanto menor a área da membrana e do catodo, menores são as taxas de redução do oxigênio, portanto, menor será a depleção, assim, se obtém atrativa junção formada pela redução de custo construtivo (menor volume de metais nobres), redução de tamanho (viabiliza medições com volume de amostra reduzido e em posições/locais diferenciados) e menor depleção do gás (garante maior precisão e velocidade nas leituras).

Com relação aos eletrodos de POR, os mesmos argumentos se aplicam no que tange à “filosofia” industrial de produzir eletrodos onerosos, que incorporam grande quantidade de materiais nobres como platina, ouro e prata no interior de compartimento externo construído a partir de materiais plásticos e em quantidade inadequada ao propósito de gerar um pequeno potencial elétrico (+1 a -1V).

Tal diferença de potencial é amplificada por circuitos eletrônicos de altíssima impedância a níveis necessários à amostragem das medições, que são comumente feitas por meio de *displays* e ou transmissão dos sinais.

Na Figura 3.3 é possível observar as dimensões robustas de eletrodo típico de POR comercializado por indústrias do ramo e que são utilizados em controle de processos e em monitoramento ambiental.

Figura 3.3 – Eletrodo típico para determinação de POR em monitoramento ambiental.

O eletrodo de POR mostrado na Figura 3.3, não utiliza membrana íon-seletiva, mas uma pequena ponte salina que mantém o contato elétrico do anodo interno com o meio externo sem que haja contaminação. Assim como nos eletrodos de OD, o tamanho do catodo de platina e componentes internos e externos é factível de redução na obtenção de menor custo produtivo.

Com relação às medições de temperatura, as indústrias de instrumentação oferecem sensores de tamanhos variados para as mais diversas aplicações, com propostas bastante adequadas no que tange às faixas de medição, tamanho, precisão e preço, não representando, portanto, grande desafio do ponto de vista evolutivo, não obstante sua grande importância para estudos ambientais.

Porém, a proposta de desenvolvimento de microssensores de OD e POR contidas neste trabalho, obrigatoriamente envolve a aplicação de eletrodos para medição de temperatura, pois é

obrigatória a correção das medições de OD e POR em função de variações térmicas que afetam significativamente a precisão das medições, além de sua efetiva importância no que concerne ao monitoramento ambiental. Nesse sentido, será utilizado um sensor de temperatura comercial (LM35), porém, seu sistema de leitura será desenvolvido juntamente com, os eletrodos de OD e POR para que os sinais provenientes do sensor de temperatura proporcionem a correção ativa nas medições de OD e POR.

Além da necessidade de validação em laboratório dos microsensores e sistema de medição, o reservatório do Lobo (Broa) foi escolhido para aplicação em campo para avaliação de desempenho do sistema de medição. A existência de pesquisas anteriores no reservatório para comparações dos dados obtidos e o histórico de apoio logístico e acadêmico do CRHEA (Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada), foram preponderantes para a escolha do reservatório do Lobo como campo para testes.

Ao longo de décadas, o CRHEA tem focado sua atenção a uma enorme gama de questões ligadas aos aspectos quantitativos e qualitativos do meio aquático, que envolvem a aplicação de instrumentação adequada aos mais diferenciados propósitos; como nos trabalhos de Janzen; Schulz & Lamon (2008), sobre aeração na superfície da água e Delello (2008), nos estudos sobre distribuição de macrófitas no reservatório do Lobo, entre centenas de outros exemplos que trouxeram relevante contribuição ao entendimento de processos que ocorrem em meio aquoso e que envolvem, inevitavelmente, a aplicação de instrumentos para caracterização de parâmetros físico-químicos como cor, turbidez, pH e metais, bem como, os parâmetros de monitoramento que são alvo deste trabalho, OD, POR e temperatura.

4 - FUNDAMENTOS CONCEITUAIS E PRÁTICOS RELACIONADOS À PESQUISA

4.1 - Aspectos gerais sobre limnologia

A palavra limnologia – do grego: (*limne*: lago, e *logos*: estudo) – define a ciência que estuda águas interiores, independente de suas procedências estudadas pela hidrografia, mas avaliando variações de parâmetros físico-químicos e dimensões, sempre relacionados aos fluxos de energia e matéria e suas comunidades biológicas. Sua origem retrata-se ao final do século XIX, ocasião em que, François A. Forel (1841-1912) deu início ao campo de estudos no lago Léman em Genebra (Suíça) e ainda que, a limnologia tenha sido primariamente criada com o intuito de se estudar ambientes lacustres (lagos), os ambientes de alcance da limnologia abrangem todos os tipos de águas interiores: rios, lagos, lagoas, reservatórios, riachos, nascentes, açudes, represas, brejos, áreas inundáveis, águas subterrâneas, coleções de água temporárias, águas estuarinas e tanques

biológicos vivos (capazes de suportar vida). Em um aporte mais simples, Limnologia é a Ciência que estuda os fenômenos físicos e biológicos relativos aos lagos utilizando métodos semelhantes ao utilizado em estudos oceanográficos (LIMNOLOGIA, 2014).

No Brasil, o surgimento de propostas de incremento da produção pesqueira considerando-se a riqueza de recursos hídricos, possui íntima relação com o aumento do número de reservatórios destinados à construção de hidroelétricas, colaborando de forma efetiva, com o aumento do interesse pelos estudos sobre a criação de peixes de água doce (BRITSKI *et al.*, 1984), principalmente por meio da utilização de tanques rede para introdução de espécies comerciais e manejo da pesca, o que, naturalmente, demanda a utilização de instrumentos para controle e avaliação das condições do meio aquático, não obstante, o fato de a construção de alguns barramentos voltados para a construção de usinas hidrelétricas terem causado uma séria redução no número de espécies de sua ictiofauna (ALBINO, 1987).

Independente do tamanho das represas, sejam de pequeno ou grande porte e de sua quantidade de água, elas estão fortemente relacionadas aos sistemas integrados que atuam na bacia hidrográfica, incluindo as múltiplas atividades humanas e seus impactos diretamente relacionados (TUNDISI, 1985).

As represas artificiais podem ser classificadas como complexos sistemas intermediários entre rios e lagos, cuja evolução depende da entrada de inúmeras formações no espaço e tempo. Dessa forma, segundo Tundisi (1986a), o estudo da Ecologia das Represas tem aspecto teórico importante quando se considera o problema da evolução de ecossistemas, a teoria da informação aplicada à Ecologia e Limnologia e o estabelecimento de “filtros ecológicos” progressivos à comunidade.

Dentro de um contexto abrangente, bacias hidrográficas são resultantes de uma interação dinâmica entre processos químicos, biológicos e físicos, que recebem aportes, incorporando produtos provenientes de atividades humanas, em face de isso, todo ecossistema aquático continental é dependente das relações com as condições que prevalecem na bacia na qual está inserido (TUNDISI, 1986a).

Conduzida na maioria das vezes por ações antrópicas, complexas interações físicas, químicas e biológicas produzem alterações no ambiente aquático, que podem ser observadas de maneira abrupta na dinâmica do tempo, entretanto, pode também causar alterações nos ecossistemas que passam despercebidas pelo homem, não obstante, a imensa variabilidade de danos que causam ao meio ambiente, sendo que, na maioria das vezes, a partir do uso de dispositivos para avaliação e monitoramento dessas alterações, é possível se tomar medidas que visam a reversão de cenários catastróficos ou a adoção de manejos corretivos. Há de se considerar ainda, que o manejo correto de lagos e reservatórios, constitui tarefa árdua e depende de fatores como o conhecimento de conceitos

teóricos de aspectos próprios dos ambientes em questão e da confiabilidade das estratégias de gerenciamento escolhidas (UNEP, 1999).

O Estado de São Paulo, por exemplo, apresenta grande oportunidade para acompanhamento e caracterização de aspectos da evolução de represas artificiais dado à distribuição geográfica das represas, bem como, suas distribuições em diferentes altitudes, em bacias hidrográficas que cobrem uma vasta área do Estado e situadas em amplo contexto diversificado de concentração industrial, econômica e populacional. Nesse sentido, a entrada e acúmulo de diferentes formações, que dependendo de fatores como, o volume do reservatório, tempo de resistência e a intensidade de eventos, registram rapidamente as diversas fases sob a forma de organização e estrutura das comunidades, composição química de sedimentos e da água, ou mobilizado na cadeia alimentar (TUNDISI, 1986).

De maneira geral, reservatórios mantêm um sistema de fluxo, apresentando propriedades de um rio, porém, também apresenta propriedades de um lago, onde sua morfometria determina o efeito da ação do vento e sua indução aos mecanismos de circulação da água e aos efeitos de trocas térmicas, bem como, os gradientes verticais e horizontais que culminam na sua compartimentação. Face a isso, a natureza dentrítica de um reservatório com afluentes que apresentam águas contendo características limnológicas diferentes devido, principalmente, ao uso e ocupação das microbacias, contribuem de forma efetiva na heterogeneidade espacial (STRASKABA *et al.*, 1993).

De acordo com Thornton (1990), reservatórios são caracterizados por um gradiente longitudinal que se expõe ao longo do contínuo fluvial direcionando-se à barragem. Tal gradiente longitudinal resulta no estabelecimento de três zonas bem caracterizadas e, portanto, apresentam propriedades químicas, físicas e biológicas distintas, sendo esses, fatores ambientais controladores da disponibilidade de radiação subaquática fotossinteticamente ativa e nutrientes para a produção de fitoplâncton, biomassa algal, fontes de matéria orgânica e estado trófico em um reservatório, conforme ilustra a Figura 4.1.

Figura 4.1 – Distribuição de zonas longitudinais e fatores ambientais controladores da disponibilidade de radiação subaquática foto sinteticamente ativa e nutrientes para a produção de fitoplâncton, biomassa algal, fontes de matéria orgânica e estado trófico em um reservatório idealizado. Fonte: Adaptado de KIMMEL *et al.*, (1990).

Conforme referenciado por Inag (2009), a comunidade fitoplanctônica desenvolve-se na coluna de água. Posiciona-se em profundidades que dependem da penetração solar, destacando-se grupos como:

- *Bacillariophyceae* (diatomáceas);
- *Chlorophyceae* (algas verdes);
- *Chrysophyceae* (crisofíceas);
- *Conjugatophyceae*;
- *Cryptophyceae* (criptofíceas);
- *Cyanobacteria* (cianobactérias);
- *Dinophyceae* (dinoflagelados);
- *Euglenophyceae* (euglenófitas); e
- *Zygnemaphyceae*.

O alcance horizontal das zonas apresenta variações para cada reservatório, dependendo, efetivamente de sua morfometria, estratificação térmica, tempo de retenção da água, estação climática do ano e de sua localização geográfica. Notadamente, durante o verão, nas regiões temperadas, se pode considerar um reservatório como zona de rios se ele oferece tempo de retenção inferior a 10 dias, por outro lado, quando ela oferece tempo de retenção superior a 200 dias a zona de rios diminui, tornando-o com sua maior parte como área em formação lacustre (STRASKRABA & HOCKING, 2002). Dessa forma, pode-se afirmar que a distribuição longitudinal de variáveis físico-químicos e biológicas está sujeita efetivamente à extensão das zonas individuais.

Considera-se ainda, que as condições hidrodinâmicas permitem que ocorra heterogeneidade horizontal na maioria dos reservatórios, sendo que, diferenças horizontais podem também ocorrer nas camadas superficiais, como por exemplo, a presença de espuma na superfície envolvendo florações de cianobactérias que podem se acumular na direção e sentido da incidência do vento em determinado reservatório (VERHAGEN, 1994).

Quando a tensão do vento é imposta sobre a superfície de determinado lago, são transferidos para a camada superficial da água energia cinética turbulenta e movimento gerando grande quantidade de processos físicos conforme ilustra a Figura 4.2, adaptada de Werner, Imberger & Saggio (2002). Assim, a energia cinética turbulenta distribui quantidade de movimento vertical na coluna d'água, transportando a camada superficial na direção do vento, o que resulta na depressão do metalímnio na região de destino do vento e subida do metalímnio na direção de origem do vento (RIO, 2003). Maiores detalhes podem ser obtidos em Hodges *et al.* (2000); Mortimer, (1974); Imberger e Patterson, (1990).

Figura 4.2 – Ilustração de processos físicos que ocorrem em lagos estratificados. Fonte: adaptado de Werner, Imberger & Saggio (2002).

Depois de determinado período de tempo, o sistema passa por auto ajuste e em grandes lagos, onde as forças de Coriolis impostas pela rotação da Terra são importantes, formam-se ondas internas longas de Kelvin e Poincaré. A onda interna de grande escala equivalente em lagos menores, onde o efeito da rotação da Terra é desprezível, é o *seiching* (KUNDU, 1990).

Dentro desse contexto, e dado à imensa quantidade de interações físicas que ocorrem na superfície e em camadas interiores de lagos, a introdução de nutrientes, seja por meios naturais ou por ação antrópica, encontra condições adequadas para que haja mistura, apesar da heterogeneidade das características físico-químicas que podem ser observadas em reservatórios.

Calijuri (1988) relata que os resultados de um aumento no suprimento de nutrientes nos corpos d'água através de algum tipo de atividade humana, conhecida como eutrofização artificial ou “cultural” pode ser medida em ecossistemas de água doce e particularmente em reservatórios por meio de medições de parâmetros físicos, químicos e biológicos. Em face de isso, torna-se evidente a necessidade de monitoramento constante a fim de se evidenciar alterações que ocorrem nos corpos hídricos, lançando-se mão de equipamentos precisos, confiáveis e de rápida resposta.

Dentre as considerações mais simples de estado trófico desenvolvidos por Weber (1907) (em HUTCHINSON, 1973), chegou-se a uma complexa série de variáveis múltiplas a fim de designar

estado trófico (HENRY *et al.*, 1983 e TUNDISI, 1986). Dessa forma, apenas é possível se definir eutrofia e oligotrofia em um contexto regional comparativo (TUNDISI, 1986).

No argumento da limnologia, a eutrofização de reservatórios ou de lagos representa um processo que tem como causa o aumento de nutrientes para o fitoplâncton e macrófitas aquáticas (principalmente nitrogênio, fósforo, carbono e ferro) e para a caracterização da qualidade de reservatórios existe a necessidade de se proceder a análises que demandam da coleta de material de amostras para exames laboratoriais. Tal coleta, normalmente demanda a locomoção de equipe para o local de amostragem munidos de EPIs, frascos para coleta, coletores de amostra, desinfetantes, caixas térmicas com gelo para preservação das amostras, etiquetas para cadastramento de amostras e em alguns casos o técnico depende de barco, motor de popa, coletes, tanque de combustível, pessoal de apoio, etc. o que ilustra toda a logística necessária para esse tipo de trabalho em campo.

4.2 - Resultados de pesquisas anteriores sobre a qualidade da água do Reservatório do Lobo

Decidiu-se por incorporar nesse capítulo dados já obtidos por outros pesquisadores referentes à qualidade da água do reservatório do Lobo. Esses dados são importantes para comparação e enriquecimento da discussão final que consta desta dissertação.

Assim, para o contexto do presente trabalho, foram observadas as avaliações feitas por Medeiros (2011) no reservatório do Lobo, por estarem entre as mais recentes dentre os estudos disponíveis sobre o reservatório em questão. O autor descreve o desenvolvimento e distribuição de espécies de macrófitas aquáticas em áreas alagadas da represa do Lobo em função do estado trófico, procedendo a uma das mais completas caracterizações desse ecossistema aquático no que concerne à qualidade da água.

Medeiros (*ibid*), tomou amostras de água do reservatório, as quais foram designadas como no **(PER)** Córrego de Perdizes, **(ITAa e ITAb)** Rio Itaqueri e **(LOB)** Ribeirão do Lobo, além da região central do reservatório **(RES)** conforme ilustra a Figura 4.3. A escolha dessas áreas baseou-se na observação de locais onde havia o crescimento maciço e homogêneo de espécies macrófitas.

Figura 4.3 – Mapa de localização dos pontos de coleta no Reservatório do Lobo. Fonte: Adaptado de Medeiros, (2011).

A Tabela 4.1 apresenta as variáveis analisadas, unidades de medida e metodologia aplicada em amostras de água circundante aos estandes de macrófitas aquáticas junto aos pontos PER, ITAa, ITAb e LOB e em local sem vegetação, designado como ponto RES segundo Medeiros, (2011).

Tabela 4.1: Variáveis analisadas por Medeiros, (2011).

VARIÁVEL	UNIDADE	METODO-EQUIPAMENTO	REFERÊNCIA
Profundidade máx ($Z_{\max}$)	m	Profundímetro	-
Profundidade máx. Disco de Secchi Z_{ds}	m	Disco de Secchi	-
Temperatura do ar (T_{ar})	°C	Termômetro	-
Temperatura da água ($T_{água}$)	°C	Sonda Termômetro Digital	-
Condutividade Elétrica (CE)	$\mu S/cm$	Sonda Potenciométrica	-
Alcalinidade	mgL^{-1}	Titulação Potenciométrica	CETESB, 1978 (L5.102)
Oxigênio Dissolvido	mgL^{-1}	Sonda Polarográfica	-
% de saturação de OD	%sat	Sonda	-
pH	-	Sonda Potenciométrica	-
Potencial REDOX (POR)	mV	Sonda	-
Clorofila-a	μgL^{-1}	Espectrofotométrico e sonda	CETESB, 1978 (L5.306)
Sólidos Totais Dissolvidos	$g L^{-1}$	Sonda	-
Turbidez	UNT	Sonda (Turbidímetro)	-
Material em Suspensão	mgL^{-1}	Gravimetria	CETESB, 1978 (L5.149)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)	mgL^{-1}	Polarográfico	APHA; AWWA; WPCF, 1998
Carbono Total Dissolvido	mgL^{-1}	Combustão e detecção em infravermelho	-
Metais	mgL^{-1}	Espectrofotômetro	APHA; AWWA; WPCF, 1998- método 3110
Nitrogênio Total	mgL^{-1}	Destilador	Golterman, 1978
Fósforo Total (P-Total)	$\mu g L^{-1}$	Espectrofotométrico	STRICKLAND; PARSONS, 1960
Íons	$\mu g L^{-1}$ e $mg.L^{-1}$	Espectrofotométrico – Analisador de íons	-

A Tabela 4.2 apresenta alguns dos resultados das análises obtidas por Medeiros (2011) durante campanha em períodos das secas, que em capítulo posterior, servirão como base comparativa para os dados obtidos por meio do presente trabalho.

Tabela 4.2: Resultados das análises – Fonte: Adaptada de Medeiros, (2011),

VARIÁVEL	UNIDADE	ITAa	ITAb	LOB	PER	RES
Profundidade máx ($Z_{\max}$)	m	0,6	0,3	0,3	0,3	2,7
Profundidade máx. Disco de Secchi Z_{ds}	m	0,5	total	total	Total	1,0
Temperatura do ar (T_{ar})	°C	18	18	18	18	18
Temperatura da água ($T_{água}$)	°C	17	17	17	17	17
Condutividade Elétrica (CE)	μScm	13,0	22,0	7,0	5,0	12,0
Alcalinidade: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	mgL^{-1}	3,6	4,3	2,0	1,7	3,0
Oxigênio Dissolvido	mgL^{-1}	8,9	6,9	8,1	8,0	8,2
pH	-	6,4	6,1	6,6	5,6	6,9
Potencial REDOX (POR)	mV	578	545	560	510	542
Clorofila - a	μgL^{-1}	32	61	2	4	34
Turbidez	UNT	7,2	8,2	2,8	6,6	6,5
Material em Suspensão	mgL^{-1}	44,0	65,0	3,2	5,0	7,5
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)	mgL^{-1}	4,2	6,8	2,2	1,0	2,1
Nitrogênio Total	mgL^{-1}	1,10	2,30	0,30	0,15	0,55
Fósforo Total (P-Total)	$\mu\text{g L}^{-1}$	130,0	280,0	20,0	15,0	30,0

4.3 - O Reservatório do Lobo

O reservatório do Lobo, também conhecido como Broa, foi construído em 1936 pela Central Elétrica de Rio Claro S.A., com o objetivo inicial de gerar energia elétrica (ARGENTON, 2004) e está localizado na região central do Estado de São Paulo, entre os municípios de Brotas e Itirapina, em latitude $22^{\circ}15'S$, longitude $47^{\circ}49'W$ e altitude de 705m. A bacia hidrográfica do ribeirão do Lobo drena a sub-bacia do rio Jacaré-Guaçu, sendo este, um tributário do sistema Médio rio Tietê conforme ilustra a Figura 4.4 (TUNDISI & MATSUMURA – TUNDISI, 1995).

Figura 4.4 – Mapa das principais bacias hidrográficas do Estado de São Paulo e a localização do reservatório do Lobo. Fonte: Adaptado de Tundisi & Matsumura – Tundisi, (1995).

Suas características hidráulicas, hidrológicas e limnológicas foram classificadas conforme consta na Tabela 4.3, adaptada de Santos, (2003).

Tabela 4.3: Características hidráulicas, hidrológicas e limnológicas do reservatório do Lobo.
CARACTERÍSTICAS DO RESERVATÓRIO DO LOBO

Área da superfície	6,8km
Profundidade máxima	12m
Volume	$22 \times 10^6 \text{ m}^3$
Comprimento	6,37km
Largura máxima	2,3km
Tempo médio de residência	20 dias
Tipologia	Polimítico
Condutividade	7 - 9 $\mu\text{S.cm}^*$
pH	5,9 a 6,8*
Coefficiente de atenuação (K)	7,83 a 16,36 $\text{m}^{-1}*$
Clorofila a	12,09 a 24,18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ■
Produtividade primária	10,7 a 29,1 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}*$
Nitrato	4,34 a 15,65 $\mu\text{g.L}^{-1}*$
Nitrito	0,63 a 2,77 $\mu\text{g.L}^{-1}*$
Fosfato total dissolvido	3,07 a 11,22 $\mu\text{g.L}^{-1}*$
Fosfato inorgânico	1,69 a 4,88 $\mu\text{g.L}^{-1}*$
Silicato reativo	0,24 a 2,19 $\text{mg.L}^{-1}*$
IET (PT) Carlson, (1977)	20,93 a 33,78 oligotrófico*

■ Calijuri (dado não publicado).

*Calijuri (1988).

Climaticamente, sua dinâmica está controlada pela precipitação total e temperatura, além da ação de ventos constantes na direção de seu eixo principal (Sul-Norte), produzindo turbulência durante o ano todo, em estrutura térmica polimítica estável (CALIJURI, 1988). A Figura 4.5 traz ilustração esquemática do reservatório do Lobo.

Figura 4.5 – Mapa esquemático do reservatório do Lobo.

De acordo com Strixino (1973), o Reservatório do Lobo possui declive longitudinal mediano, pouco acentuado com sentido da cabeceira para a barragem. Segundo observado pelo autor, 50% da área total possui 3m de profundidade, sendo que apenas 15% possui profundidade superior a 6m. É utilizado para abastecimento local de água potável, lazer, pesca esportiva e profissional, além da geração de energia elétrica.

Em pesquisa mais recente, por meio de levantamento batimétrico realizado por Rio (2003), é possível se observar com bastante clareza as variações de profundidade no reservatório do Lobo ao longo toda a sua área, conforme ilustra a Figura 4.6.

Figura 4.6 – Representação gráfica: profundidades do reservatório do Lobo. Fonte: Adaptado de Rio (2003).

Com capacidade de armazenamento de aproximadamente 30 milhões de m^3 de água, o reservatório fornecia potência hidráulica para produção de energia na Usina Hidrelétrica do Lobo, posteriormente chamada de UH Carlos Botelho (CESP, 1987).

Devido ao processo de privatização das empresas estatais do setor energético, a represa do Lobo e a Usina passaram a ser geridos pela empresa Elektro S.A., que em função da crise energética, retomou a produção de energia elétrica desde o ano 2000, reativando as turbinas após ficarem desativadas por alguns anos. Dessa forma, as regras operacionais também mudaram, pois a retirada dos volumes de água armazenada, era feita pelos vertedores posicionados na parte superior do corpo da barragem e a partir dessa data, passou a ser feita principalmente pela tomada de água que alimenta as turbinas, que possui 1,8m de altura e localiza-se a aproximadamente 3m do fundo do reservatório, em sua porção mais profunda (12m).

A potência instalada de 2.500kVA, a usina era ligada ao município de Rio Claro – SP através de uma linha de 44kV. Tinha uma derivação para o município de Itirapina – SP auxiliando dessa forma, essas cidades no abastecimento de energia elétrica em períodos de maior demanda (CESP, *ibid.*).

O Reservatório do Lobo é raso, polimítico e turbulento dado à ação constante de ventos durante o ano todo (direção sul para o norte), o que naturalmente provoca efeitos na composição química da água e sedimento, com períodos limitados de estratificação térmica e química, com nutrientes limitantes ao crescimento e produção primária de fitoplâncton. O tempo médio de residência da água no reservatório é de aproximadamente 20 dias (TUNDISI, 1977; CALIJURI, 1988; TUNDIDI *et al.*, 2003).

Conforme referenciado por Queiroz (2000), o Reservatório do Lobo está inserido na Área de Proteção Ambiental (APA) de Corumbataí, Botucatu e Tejuapá, criada pelo Decreto Estadual nº 20.960, de 8 de junho de 1983 (Figura 4.7). Tal decreto foi instituído pelo fato de a região possuir uma diversidade de ambientes naturais razoavelmente conservados, ricos patrimônios arqueológicos e históricos, recursos hidrológicos de qualidade e elementos da paisagem que se destacam entre os atributos ecológicos, porém, diversos usos não compatíveis com a sustentabilidade ambiental ocorrem na região, destacando-se as atividades turísticas, pesca predatória, construção de condomínios e o desmatamento em áreas de preservação permanente, o plantio de *Eucaliptus* e *Pinus*, a expansão do cultivo de cana-de-açúcar, entre outros impactos verificados em toda a extensão próxima aos rios Itaqueri e Lobo (DELELLO, 2008).

Figura 4.7 – Localização da APA Corumbataí no Estado de São Paulo com destaque para o Reservatório do Lobo. Fonte: Adaptado de Barguil, (1998).

A APA cobre área de 278.858 hectares e inclui terras de 15 municípios, entre os quais, encontram-se Brotas – SP e Itirapina – SP (CAMARGO, 1991). Localiza-se em região onde grandes investimentos têm sido realizados nos últimos anos, principalmente no setor industrial (BARGUIL, 1998).

De acordo com Tundisi *et al.*, (2000), os investimentos em construções, empregos, parques temáticos e hotéis realizados no entorno da represa do Lobo, somam (em 2000) aproximadamente 250 milhões de reais no decorrer dos últimos 30 anos.

Apesar das iniciativas voltadas para conservação, dos investimentos financeiros e de estar inserida na APA Corumbataí, a bacia do ribeirão do Lobo vem sendo submetida a intenso processo de degradação ambiental e simplificação biológica (CAMARGO, 1991), aliados a homogeneização de seus ambientes como resultado da ausência de medidas voltadas para conservação de seus recursos naturais e ocupação inadequados.

Camargo (1991) ressalta também a falta de planejamento no aproveitamento e exploração de suas potencialidades turísticas. Considerando-se que o reservatório recebia normalmente 10.000 visitantes durante os finais de semana no ano de 1992 (SOUZA, 1993), podendo chegar até 50.000 em feriados prolongados (QUEIROZ, 2000), sendo 75% provenientes do município de São Carlos (FIGUEROA, 1996), localizado a apenas 21km de distância.

Tem-se observado constante aumento do turismo no reservatório e seu entorno, mas os riscos ambientais decorrem também do desmatamento, construções e da mineração de areia, o que demanda investimento contínuo no gerenciamento, participação comunitária, programas educacionais e projetos voltados para a redução das fontes não pontuais de nutrientes, além da descarga direta de esgotos domésticos não tratados no reservatório (TUNDISI *et al.*, 2000).

A partir de análise da qualidade das águas dos tributários que abastecem o reservatório do Lobo pode ser observada a “pobreza” do solo de sua bacia hidrográfica (MORAES, 1978), caracterizando as maiores contribuições das formas de nitrogênio como sendo originárias do despejo de resíduos de esgoto no ribeirão Itaqueri.

O Rio Itaqueri e o Ribeirão do Lobo estão entre os principais afluentes do Reservatório do Lobo – SP e entre os impactos ambientais observados na bacia hidrográfica do Itaqueri, destacam-se a extração de areia, substituição da vegetação ripária por pastagens, descarga de esgoto sanitário oriundo da lagoa de estabilização da cidade de Itirapina – SP, cujos efluentes são despejados no Córrego da Água Branca, *run-off* da agricultura e áreas de reflorestamento (TUNDISI *et al.*, 2003). Às margens do reservatório estão situados condomínios e clubes (FIGUEIROA, 1996), propriedades particulares, o Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA), pertencente à USP, além do Horto Florestal de Itirapina e uma reserva florestal pertencente ao município de Brotas – SP.

Queirós (2000) (há cerca de 14 anos), destacava que “O balneário Santo Antonio está no limite de absorção de visitantes, correndo o risco de deterioração”. O autor ainda destaca o grande impacto desse empreendimento sobre a qualidade da água, e acrescenta, como exemplo, que, “no carnaval de 1999, somente considerando-se o balneário Santo Antonio, 50.000 pessoas estiveram no local”.

Menezes (1984) cita que em termos gerais, a produtividade de macrófitas no reservatório do Lobo não é alta, se comparada a outros sistemas tropicais e temperados, contudo, apresenta-se alta se comparada com as demais comunidades produtoras primárias deste sistema.

De acordo com Marinelli (2002), as gramíneas são os tipos de macrófitas mais comuns entre as estudadas, sendo as únicas a ocorrer em todas as estações de amostragem, nas duas épocas climáticas, dado ao fato de dominar a paisagem das margens de quase toda a metade superior do reservatório do Lobo.

Em 1990, Calijuri & Tundisi (1990) classificaram o reservatório como um sistema oligomesotrófico, com poucos nutrientes, entretanto, em publicações mais recentes de Argenton (2004), Tundisi *et al.* (2003) e Motheo (2005) é apresentado aumento da concentração de nutrientes como nitrogênio e fósforo, e a eutrofização, com o aparecimento de espécies bioindicadoras de sistemas mais eutrofizados, em decorrência de atividades antrópicas, como a descarga de esgoto doméstico não tratado, desmatamento, mineração, recreação, turismo e intensa pesca esportiva que tem gerado grandes impactos e alterações físico-químicas no ambiente aquático.

As alterações físicas que interagem com a entrada e distribuição de nutrientes e demais variáveis químicas como: OD, POR, pH, Condutividade e alcalinidade, podem produzir áreas diferenciadas dentro do ecossistema, com metabolismo e desenvolvimento próprios. Essas diferentes áreas podem, para fins de estudo e quantificação, serem definidas como compartimentos (LINCOLN *et al.*, 1982).

Segundo Tundisi *et al.* (2000), a zona de transição dos tributários do reservatório possibilita a formação de áreas alagadas de extrema importância na reciclagem de nitrogênio e fósforo, onde plantas aquáticas removem esses nutrientes, dando assim, origem a um sistema tampão. Com essas zonas de transição acentuando as diferenças nas características físicas e químicas da água (TUNDISI & HINO, 1981), nota-se que o reservatório do Lobo pode ser dividido em dois compartimentos longitudinais, sendo: Zona Superior, mais eutrofizada e com concentração de macrófitas e Zona Inferior, com características oligotróficas, apresentando maior profundidade, maior mistura e verticalmente homogênea (TUNDISI, 1986b e CALIJURI & TUNDISI, 1990). A Figura 4.8 apresenta detalhes dessa divisão em um mapa esquemático do reservatório.

Figura 4.8 – Mapa esquemático do reservatório do Lobo, com detalhes de sua divisão em dois compartimentos ecológicos principais. Fonte: Adaptado de TUNDISI, (1986b).

Nos ecossistemas aquáticos, as disposições horizontais e verticais não são independentes e têm características fundamentais comuns (CALIJURI & TUNDISI, 1990). A troca assimétrica de partículas em suspensão e organismos vivos ou mortos através de qualquer fronteira arbitrária, permite distinguir subsistemas ou compartimentos com funções complementares (MARGALEF, 1983). Os autores consideram que havendo uma interação entre a multiplicidade de compartimentos, propriedades homeostáticas são oferecidas ao conjunto.

De acordo com Chalar & Tundisi (1999), o Broa consiste em ecossistema raso e afetado pelo vento, fazendo com que estratificações raramente aconteçam e persistam.

Embora Chalar & Tundisi (1999) tenham afirmado que estratificações raramente aconteçam nesse reservatório, nas medições realizadas por Santos (2003) foram observadas estratificações térmicas e químicas no reservatório em todos os períodos adotados para a mostragem.

Em coletas realizadas em outubro de 1999 (período com maior intensidade de ventos) foram observadas estratificações na região da barragem (região mais profunda). Os perfis de oxigênio dissolvido se apresentaram mais heterogêneos ocorrendo estratificações na região mais próxima a entrada dos rios e mesmo com a maior homogeneização ocorrida no final de outubro, perfis de OD se conservaram estratificados em todos os pontos de coleta.

Tomando-se ainda, medições feitas por Santos (2003) como exemplo, por estarem entre as publicações mais atualizadas encontradas sobre caracterização físico-química do reservatório do Lobo, perfis de oxigênio dissolvido efetuados no mês de janeiro de 2003 em três dias de

amostragem estiveram estratificados, apresentando diferenças de até 6mgL^{-1} entre a superfície e o fundo do reservatório, entretanto, não foi observada anóxia no fundo do reservatório neste período, sendo que a menor concentração de OD observada no fundo do reservatório foi de $2,3\text{mgL}^{-1}$.

Santos (2003) também observou três camadas com temperaturas distintas em janeiro de 2000, sendo:

- De 1 a 2 metros de profundidade – Temperatura entre 25 e 26°C ;
- De 2 a 5 metros de profundidade – Temperatura entre 24 e 25°C ; e
- A partir de 5 metros até o fundo – Temperatura próxima de 23°C .

Durante o mês de julho de 2000, o reservatório apresentou características de maior mistura da coluna d'água, foi constatada homogeneização completa em alguns dias em todo o reservatório. Possivelmente, essa mistura foi intensa, pois a distribuição de OD em todo o reservatório também foi praticamente homogênea, variando entre 6 e 8mgL^{-1} (SANTOS, 2003).

Ainda, medições de pH proferidas por Santos (*ibid*), no reservatório do Lobo, em outubro de 1999 mostram o valor máximo de $7,2$ e o menor $4,9$ em julho de 2000. Em todos os pontos de coleta, a maior média de pH, em três dias de amostragem, foi observada também no mês de outubro de 1999 ($6,5$), sendo a menor média em junho de 2000 ($5,4$). Dessa forma, os coeficientes de variação dos valores de pH no reservatório do Broa também representam pequena variação tanto no aspecto espacial, quanto temporal e a variação sazonal é proporcionalmente maior.

Com relação aos valores de condutividade da água do reservatório do Lobo, Santos (*ibid*) observou medições de $6\mu\text{S.cm}^{-1}$ na entrada do Ribeirão do Lobo, em outubro de 1999, e $10\mu\text{S.cm}^{-1}$ na entrada do rio Itaqueri, na mesma época, entretanto, na maior parte do reservatório foi observada pouca variação nas medições de condutividade, mostrando características bastante homogêneas para esse parâmetro.

Os dois principais rios formadores do reservatório do Lobo, o rio do Lobo e o Itaqueri, Santos (2003) observou que não têm funcionado como fontes significativas de nutrientes para o reservatório, em função de sua baixa vazão ou do grau de trofia. No reservatório, o fósforo total teve distribuição muito semelhante, em quatro períodos de amostragem, com gradiente declinante no sentido da barragem, sendo que, em outubro de 1999, a distribuição do fósforo total no reservatório foi mais homogênea, período este, que apresentou a maior concentração média $46,2\mu\text{g.L}^{-1}$. As concentrações de fosfato inorgânico e fosfato total dissolvido apresentaram-se homogêneas em todos os pontos do reservatório do Lobo, porém, as concentrações medidas de nitrogênio orgânico total foram maiores no inverno ($3,2\text{mg.L}^{-1}$) e menores em outubro de 1999 ($0,36\text{mg.L}^{-1}$), sem a aparente formação de gradiente longitudinal. Já as concentrações de nitrato e nitrito apresentaram gradiente em sua distribuição durante o ano todo, sendo que a maior média para tais compostos foi

64,9 e 2,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente. O íon amônio não apresentou padrão de gradiente, entretanto, a maior concentração observada foi de 39,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ próximo à barragem.

A Tabela 4.4 apresenta resultados de análises efetuadas por Santos (2003) em campanhas no reservatório do Lobo, efetuadas em diferentes épocas do ano, demonstrando a variabilidade dos resultados em função do clima.

Tabela 4.4 : Medições realizadas em diferentes épocas do ano. Fonte: Adaptado de Santos, (2003).

Parâmetros Analisados	Out/99	Jan/00	Abr/00	Jun/00
Fósforo Total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	46,2	43,5	36,9	40,2
Fosfato inorgânico ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	4,1	2,8	2,7	3,6
Fosfato Total Dissolvido ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	6,2	5,8	9,6	8,0
Nitrogênio Orgânico Total (mg.L^{-1})	0,4	0,7	1,0	3,2
Nitrato ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	11,8	18,7	7,3	64,9
Nitrito ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	1,8	1,9	1,8	2,5
Ion Amônio ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	1,9	1,2	7,5	16,0
Silicato Reativo (mg.L^{-1})	0,69	0,60	0,63	0,61

4.4 – Microsensores

Microsensores ou microeletrodos e seus arranjos são usualmente preparados em laboratório para uma proposta definida e os processos de construção não são complexos, mas requerem trabalho cuidadoso e muita experiência. A maior parte dos componentes é construída com auxílio de microscópios e, além das dificuldades visuais, ainda existem problemas do ponto de vista operacional, no manuseio de componentes micrométricos e seu adequado posicionamento no interior dos compartimentos externos dos microsensores, o que é feito com o auxílio de micromanipuladores precisos (LAMON *et al.* 2007).

Microeletrodos têm sido amplamente aplicados utilizando-se diferentes técnicas para estudos em limnologia (VIRET; PRINGAULT; DURAN, 2006), microbiologia e engenharia de alimentos (TEMPEL; GUNDERSEN & NIELSEN, 2002). Sua velocidade de resposta e alta resolução espacial permitem ainda, pesquisar fenômenos hidrodinâmicos, como nos estudos realizados por Chu & Jirka (1992).

Uma ponta muito fina aliada à alta resolução espacial desses dispositivos possibilitam a obtenção de medições de concentração de oxigênio (por exemplo) que não podem ser obtidos de outra maneira (LU & YU, 2002).

Nessa ótica, a busca pelo desenvolvimento de eletrodos com tamanho reduzido para medições de OD e POR (alvos desse trabalho), seguindo as especificações do ponto de vista construtivo como os desenvolvidos por Revsbech (1989), para microsensores de OD, toma espaço quando se deseja diminuir os custos produtivos sem, contudo, que haja perda da qualidade das medições. Segundo Fatt, (1975) isso pode ser obtido quando respeitadas as proporções de área dos componentes internos (catodo e anodo).

Para desenvolvimento dos eletrodos propostos para medição de OD, foram construídos sensores polarográficos do tipo Clark, que tem sido amplamente utilizado em laboratórios e monitoramento ambiental, além de suas aplicações industriais e sua eficácia, a simplicidades na calibração certamente fez com que esse método para determinação de OD perdurasse por tantas décadas, não obstante o aumento de opções no mercado, pois a busca por eletrodos mais eficientes normalmente se contrapõe ao preço de produção, o que naturalmente, na maioria das vezes, leva o consumidor a optar pela célula de Clark.

É dentro desse contexto que o presente trabalho buscou o desenvolvimento de eletrodos com tamanho reduzido, porém, com desempenho que atenda as demandas do monitoramento ambiental, tornando mais acessíveis essas valorosas ferramentas, a partir de métodos construtivos que absorvam menor quantidade de materiais (muitos deles nobres). Microeletrodos com geometrias bem definidas (disco, banda, cônico, hemisférico, anel e esférico) e com alta eficiência de aproveitamento no processo de construção podem ser fabricados utilizando técnicas de microfabricação (XIA, *et al.*, 1999; KRANZ, *et al.*, 2001; FEENEY, *et al.*, 1998; HENRY & FRITSCH 1999).

4.5 - Princípios teóricos para medição de Oxigênio Dissolvido

Entre as principais fontes de oxigênio dissolvido nas águas naturais, pode-se citar a diferença de pressão parcial na fase ar/água, pois a solubilidade de um gás diminui com a diminuição da pressão (SMITH, 1990; BOYER *et al.*, 1999; HUBERTZ & CAHOON, 1999).

O oxigênio proveniente da atmosfera se dissolve nas águas, devido à diferença de pressão parcial. Tal fenômeno é regido pela Lei de Henry que define a concentração de saturação de um gás na água em função da temperatura do meio, em que:

$$C_{SAT} = \alpha \cdot P_{gás} \quad \text{(Equação 4.1)}$$

α representa uma constante com variação inversamente proporcional à temperatura e $p_{gás}$ é a pressão exercida pelo gás (oxigênio) sobre a superfície da água.

Em se tratando do oxigênio, considerando-o como constituinte de 21% da atmosfera e pela lei de Dalton, a pressão exercida é de 0,21 atm. Considerando-se a temperatura de 20°C, por exemplo, α é igual a 43,9 e, nesse caso, a concentração de saturação de oxigênio em água superficial é igual a $43,9 \times 0,21 = 9,2 \text{ mgL}^{-1}$ (por exemplo) e nas condições normais de temperatura e pressão.

Como exemplo da influência da temperatura na absorção de O_2 na água, quando determinado volume é submetido à pressão de 760mmHg e 100% de humidade relativa em temperatura de 0°C, solubiliza-se 14,6mg OD.L⁻¹ na água. Entretanto, nas mesmas condições e em temperatura de 30°C, solubilizam-se apenas 7,59mg OD.L⁻¹, constituindo aproximadamente metade do valor obtido a 0°C.

Essas relações entre saturação de oxigênio, pressão atmosférica e temperatura já são “tabeladas” e existem índices para o cálculo da porcentagem de saturação considerando-se cada temperaturas e pressão específica (Tabelas 4.5 e 4.6).

Com o auxílio de tais índices, a Equação 4.2 é aplicada para obtenção da porcentagem de saturação do oxigênio dissolvido:

$$\%sat = \frac{OD(mg L^{-1}) \times 100}{\frac{S \times Px}{760}} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Em que:

OD: Concentração de oxigênio dissolvido em mg L^{-1} ;

S: Solubilidade do oxigênio dependente da temperatura à pressão de 760mmHg (Tabela 4.5); e

Px: Pressão atmosférica do local (Tabela 4.6).

Tabela 4.5 – Solubilidade de O₂ na água em equilíbrio com ar sob pressão de 760 mmHg e 100% de umidade relativa. Fonte: Montgomery, Thom & Cockburn, (1964), *apud* Golterman *et al.* (1969).

Temperatura da amostra (°C)	Solubilidade OD (mg/L ⁻¹)	Temperatura da amostra (°C)	Solubilidade (mg/L ⁻¹)
0	14,63	18	9,45
1	14,23	19	9,27
2	13,84	20	9,08
3	13,46	21	8,91
4	13,11	22	8,74
5	12,77	23	8,57
6	12,45	24	8,42
7	12,13	25	8,26
8	11,84	26	8,12
9	11,55	27	7,97
10	11,28	28	7,84
11	11,02	29	7,70
12	10,77	30	7,57
13	10,53	31	7,45
14	10,29	32	7,33
15	10,07	33	7,21
16	9,86	34	7,09
17	9,65	35	6,98

Tabela 4.6 – Variação da pressão atmosférica média e altitude. Fonte: Dussart & Francis-Boeuf, (1949) *apud* Golterman *et al.*, (1969).

Altitude (m)	Pressão atmosférica média (mmHg)	Fator	Altitude (m)	Pressão atmosférica média (mmHg)	Fator
0	760	1,00	1300	647	1,17
100	750	1,01	1400	639	1,19
200	741	1,03	1500	631	1,20
300	732	1,04	1600	623	1,22
400	723	1,05	1700	615	1,24
500	714	1,06	1800	608	1,25
600	705	1,08	1900	601	1,26
700	696	1,09	2000	594	1,28
800	687	1,11	2100	587	1,30
900	679	1,12	2200	580	1,31
1000	671	1,13	2300	573	1,33
1100	663	1,15	2400	566	1,34
1200	655	1,16	2500	560	1,36

Além da temperatura, pressão e salinidade, as taxas de absorção de oxigênio em águas naturais pela superfície dependem também de características hidráulicas e é “proporcional” à velocidade do escoamento, nesse aspecto, as taxas de reaeração superficial em uma cascata é maior do que em um rio com velocidade normal, entretanto, nesse caso, o rio apresenta taxa superior à de uma represa, onde a velocidade normalmente é baixa.

A fotossíntese de algas também representa importante fonte de oxigênio e esse processo pode ocorrer de forma mais expressiva nas zonas eufóricas e em águas eutrofizadas, onde a decomposição dos compostos orgânicos lançados induz liberação de sais minerais no meio, especialmente os de fósforo e nitrogênio, que são utilizados como fonte de nutrientes para a proliferação das algas.

Tal fonte de nutrientes não é muito expressiva em rios nos trechos à jusante de lançamentos pontuais de esgoto, onde a cor e a turbidez elevadas dificultam a penetração dos raios solares, sendo que, poucas espécies resistem a condições severas de poluição e conseguem sobreviver.

Nesse aspecto, a contribuição fotossintética de oxigênio na água só é significativa após ter ocorrido grande parte da atividade bacteriana que contribui na decomposição de matéria orgânica. Outro fator importante é o desenvolvimento de protozoários que, além de decompositores, consomem bactérias clareando as águas e permitindo a penetração de luz solar.

Importante notar que este efeito pode “disfarçar” a estimativa do grau de poluição de uma água quando se adota por base apenas as medições da concentração de oxigênio dissolvido no meio.

As águas poluídas apresentam baixas concentrações de OD (dado ao seu consumo nos processos de decomposição/redução de compostos orgânicos), por outro lado, águas limpas apresentam teores elevados de OD, podendo chegar um pouco abaixo da concentração de saturação para aquelas condições de pressão, temperatura e salinidade. Entretanto, águas eutrofizadas podem apresentar concentrações de OD bem superiores a 10mgL^{-1} , ainda que em temperaturas acima de 20°C , exibindo situação de supersaturação de oxigênio dissolvido. Na superfície, esse fenômeno pode ser observado, principalmente em lagoas, onde pode ocorrer a formação de florações na superfície, compostas por algas e cianobactérias. Portanto, esse entendimento é de excepcional importância para a correta interpretação dos mecanismos naturais de aeração que ocorrem no ambiente aquático.

Como ilustração prática da influência da temperatura nas medições de oxigênio dissolvido, na Figura 4.9 A), B), C), D) e E) é referenciada a pesquisa desenvolvida por Rio (2003) no reservatório do Lobo, na qual a autora observa as concentrações de OD e ilustra a associação das estratificações térmicas e químicas na coluna d'água. A ilustração abrange medições da direção e velocidade dos ventos, temperatura do ar e da água fazendo uma correlação ilustrativa dos eventos durante período de 18 dias de campanha no reservatório.

Figura 4.9 – A), B), C), D) e E) – Forçantes meteorológicas e série temporal associados a perfis de temperatura e de oxigênio dissolvido obtidos em 30 de março a 16 de abril de 2001 no reservatório do Lobo (Broa). A) direção do vento; B) a velocidade do vento contendo as setas A e B que mostram a ocorrência de chuvas; C) a temperatura do ar; D) mostra a flutuação da estrutura térmica medida por cadeia de termistores e E) mostra as concentrações de OD e ilustra a associação das estratificações térmicas e concentrações de OD na coluna d'água. Fonte: Adaptado de Rio (2003).

Assim, independente da fonte de oxigênio dissolvido em determinado corpo d'água, a temperatura exerce sempre papel fundamental nos coeficientes de absorção no meio líquido, seja essa fonte natural ou artificial.

Em lagoas de estabilização fotossintéticas utilizadas para tratamento de esgoto, observa-se uma fonte natural de oxigênio para a decomposição da matéria orgânica por meio de microrganismos heterotróficos que, por sua vez, produzem o gás carbônico sendo este, a matéria prima para o processo fotossintético. Essa simbiose é representada pelo esquema da Figura 4.10.

Figura 4.10 – Simbiose entre bactérias e algas e cianobactérias em lagoas de estabilização. Fonte: Adaptada de: Jordão & Pessoa (1982).

4.5.1 – Método Químico

O método químico utilizado para determinação de oxigênio dissolvido é o conhecido método de Winkler (1888) modificado pela ázida de sódio, composto por diversas fases. A primeira delas é a fixação do oxigênio dissolvido da amostra que deve ser feita imediatamente após sua coleta para se impedir alterações na concentração da amostra, conforme descrito por Piveli (2014).

De acordo com Piveli (2014), amostras de água devem ser retiradas através de imersão cautelosa de um frasco (frascos de vidro de 300mL contendo tampa esmerilhada e selo de água no gargalo), para evitar borbulhamento. Amostradores especiais são usados para as coletas de amostras em profundidade.

Após a coleta, são adicionadas à amostra, solução de sulfato manganoso, MnSO_4 , e a solução álcali-iodeto-azida, que contém hidróxido de sódio, NaOH , iodeto de sódio, NaI , e a ázida sódica, NaN_3 .

A “fixação” do oxigênio dissolvido acontece por meio da formação de óxido de manganês, de acordo com a reação:

Em tal etapa ocorre intensa floculação da amostra. A ázida de sódio é utilizada para a remoção da interferência de nitritos, podendo ser expressa por:

Ainda conforme descrito por Piveli (2014), na segunda fase ocorre a liberação de iodo, que ocorre após a adição de ácido sulfúrico concentrado, que provoca a ruptura dos flocos e o desenvolvimento de uma coloração amarelada, cuja intensidade é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido presente inicialmente na amostra. Esta reação pode ser expressa por:

O íon iodeto é oxidado a iodo molecular, proporcionalmente à quantidade de óxido de manganês que; é diretamente proporcional à concentração OD na amostra, como mostra a reação de fixação. Para fase final da análise, temos a titulação do iodo liberado com tiosulfato de sódio (iodometria) e tal reação pode ser expressa como:

O indicador desta reação é uma solução de amido, com “viragem” de azul para incolor.

Os resultados são expressos em termos de $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$, utilizando-se o equivalente-grama do oxigênio (em mg), ou seja:

$$\text{mg/L O}_2 = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 8000}{V_{\text{AMOSTRA}}} \quad (\text{Equação 4.7})$$

Utilizando-se o tiosulfato 0,025N e titulando-se 100mL de amostra, tem-se:

$$\text{mg/L O}_2 = \frac{0,025 \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 8000}{100} = 2 \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (\text{Equação 4.8})$$

No entanto, o método químico perde um pouco a sua precisão quando se trata de uma aplicação importante no campo do tratamento de esgoto. Trata-se da determinação da concentração de OD em tanques de aeração de lodos ativados, que por se tratar de lodo biológico concentrado, é necessário se anular a atividade dos micro-organismos, empregando-se para tanto, a modificação do ácido sulfâmico, apresentada no *American Public Health Association* (1999). Porém, tão logo a inativação ocorra, há a necessidade de sifonamento de um frasco para outro do líquido decantado, para a continuidade do método analítico, aumentando consideravelmente a imprecisão do método conforme descrito por Piveli (2014).

Dessa forma, medições de oxigênio dissolvido que são comumente obtidas em laboratórios, por meio do método de Winkler, tornam-se altamente facilitadas, quando ,alternativamente, usam-se eletrodos apropriadamente conectados a instrumentos eletrônicos que são calibrados de maneira a converter os sinais elétricos provenientes dos eletrodos em unidades de medição de OD, que pode ser em mgL^{-1} ou em percentual do valor de saturação obtido.

Além da aplicação de membranas permeáveis ao gás, outros métodos são utilizados para medições de OD e entre os mais comuns estão os métodos químicos, manométricos, eletroquímicos e óticos, entretanto, entre os métodos químicos, o mais utilizado é o desenvolvido por Winkler (1888).

O método manométrico é fundamentado na medição de volume de gases ou pressão em câmara especificamente desenvolvida para tanto e a despeito de ser adequada em alguns casos, exige também a utilização de aparelhagem onerosa e complexa.

Já os métodos eletroquímicos, são os mais comumente utilizados para análises laboratoriais ou em campo. Sua aplicabilidade ganha espaço com a possibilidade de registros e controle da concentração de OD por meio de sistemas automatizados que são facilmente conectados aos medidores, proporcionando controle sobre processos. Essas facilidades são amplamente exploradas em estações de tratamento de água e de esgotos, bem como, no monitoramento ambiental.

Nos métodos óticos, são empregadas substâncias que reagem ao contato com as amostras apresentando reações que são medidas por sensores apropriados (sensores espectrofotométricos). Por se tratar de sistema eletrônico, também facilita o registro e controle de dados.

Existem ainda, os optrodos de oxigênio dissolvido, cujo princípio de funcionamento baseia-se na deposição de reagentes sobre fibras ópticas que, em contato com o oxigênio, proporcionam alterações na fluorescência ou na absorção de sinais de luz padronizados (TRIQUES, 1996). Os microsensores de fibra ótica disponíveis usam reagentes fotossensíveis que são imobilizados em sua ponta, adicionados à solução e naturalmente presentes em biofilme. A resposta dos sensores de fibra ótica é interpretada pelo uso de equações que quantificam a intensidade de luz:

i) Se o analito absorve a luz encaminhada à amostra, a resposta do sensor é quantificada usando-se a lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (\text{Equação 4.9})$$

ii) Se um reagente fluorescente é imobilizado na ponta do sensor de fibra ótica e o analito extingue a fluorescência, a resposta do sensor é quantificada pela equação de Stern-Volmer:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [C_q] \quad (\text{Equação 4.10})$$

Em que τ_0 e τ representam, respectivamente, a intensidade de fluorescência na ausência e presença do agente de extinção, k_q é a constante bimolecular de velocidade do processo de extinção, τ_0 o tempo de vida na ausência e presença do agente de extinção e $[Q]$ a concentração do agente de extinção. O produto ($k_q \tau_0$) é referido à Stern-Volmer como constante de extinção, K_{sv} .

O tempo de vida da fluorescência na equação de Stern-Volmer pode ser substituída pela intensidade de fluorescência:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (\text{Equação 4.11})$$

A equação 4.4 mostra que (micro) sensores baseados na extinção da fluorescência podem ser operados de duas maneiras: i) medindo-se a intensidade de fluorescência e ii) medindo-se o tempo de vida da fluorescência. Ainda que a medição da intensidade da fluorescência seja simples e a maioria dos sensores o fazem, medir o tempo de vida da fluorescência oferece uma vantagem distinta: ela não depende da quantidade de fluoróforo imobilizado ou das mudanças de sua quantidade que podem ocorrer durante a medição devido ao gradual vazamento ou degradação.

4.5.3 – Método de Clark

A despeito da quantidade de métodos para determinação de oxigênio dissolvido, padronizou-se o sensor polarográfico (eletrodos de Clark) ou amperométrico como método para determinação deste parâmetro, com possibilidade de uso no monitoramento em tempo real, segundo a NBR 11958

(ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1989) e a seção 4500-O *OXYGEN (Dissolved)* (AMERICAM PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005).

Os eletrodos polarográficos (amperométrico) tipo Clark estão entre os mais antigos e confiáveis, trata-se sensores com resposta linear, portanto, são utilizados dois pontos de calibração para OD, sendo o de valor zero, ou estagnado, obtido facilmente por meio de solução de sulfito de sódio 5% ou água saturada com nitrogênio. Já o valor de saturação é obtido com água saturada de oxigênio, considerando-se a pressão, a salinidade e principalmente a temperatura.

Sensores amperométricos, medem a corrente elétrica resultante da transferência de elétrons. Tipicamente, esses sensores são usados na configuração de dois eletrodos e a corrente elétrica é controlada pela polarização do eletrodo de trabalho (catodo – sensor) a um potencial conhecido de um eletrodo de referência apropriado (anodo). Dessa forma, a corrente resultante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é equivalente à taxa de reações do eletrodo e sua magnitude depende das taxas da reação das concentrações e do transporte de massa nas proximidades do eletrodo.

Os dois maiores desafios na construção de sensores amperométricos são:

- Fazê-los seletivos, o que significa que apenas um par REDOX esteja envolvido na reação do eletrodo,
- Fazê-los de maneira a serem insensíveis à agitação da solução (*stirring*) e isso, infelizmente, nem sempre é possível se obter.
- A micromanipulação para posicionamento de seus componentes internos.

A fim de se atender ao primeiro “desafio”, eletrodos amperométricos são polarizados a um potencial apropriado (-0,8V). Por fim, para fazê-los seletivos, eletrodos são cobertos por membranas que servem como separação ou isolamento entre os químicos internos e externos do eletrodo, cumprindo ainda, uma função diferente no caso das membranas dos eletrodos potenciométricos, pois as membranas definem as dimensões da borda de transporte de massa, o que proporciona insensibilidade ao *stirring* (agitação).

Ainda assim, devido a simplicidades dos eletrodos amperométricos tipo Clark e a confiabilidade em sua utilização, a comercialização de medidores amperométricos de OD representa mercado proeminente na área de instrumentação laboratorial e de monitoramento ambiental. Existe atualmente uma competição acirrada entre os principais fabricantes de medidores de oxigênio dissolvido. Nesse cenário, as promessas de equipamentos que proporcionem alta precisão, baixa sensibilidade à agitação, baixa manutenção e vida útil elevada se contrapõem ao aumento

escalonado de preços, não obstante, as peculiaridades de cada método em seu desempenho que, muitas vezes, acabam por melhor adequar-se às enumeras propostas de aplicação.

4.6 – Princípios teóricos para medição de Potencial de Óxi-Redução

Os eletrodos para POR começaram a ser estudados na Universidade de Harvard em 1936 e tais estudos, mostraram forte correlação entre as atividades bacterianas e POR. Tais testes foram, mais tarde, confirmados por estudos sobre água potável e piscinas em outras partes do mundo. Em 1971 medições de POR em 700mV foram adotadas pela *World Health Organization* (WHO) como padrão para água potável. Em 1982, a *German Standards Agency* adotou POR em 750mV para padrão em medições de piscinas públicas. Mais tarde, em 1988 a *National Swimming Pool Institute* adotou POR em 650mV para estâncias termais públicas (*APPLICATION BULLETIN*, 2011).

Os sensores utilizados para medição de POR são potenciométricos e medem o potencial de membranas. Vários materiais podem ser utilizados como membrana: superfícies metálicas, precipitados na forma de pontes salinas, vidros de íon-seletivo e líquidos de troca iônica.

O princípio de funcionamento baseia-se na imersão na amostra de dois eletrodos para determinação da diferença de potencial entre ambos, sendo um deles posicionado internamente e o outro externamente em relação à membrana. Quando o potencial químico dos íons medidos no lado interno do sensor é mantido estável, a equação de Nernst descreve a resposta do sensor que pode ser simplificada pela fórmula:

$$E = E^0 + \frac{kT}{q} \ln Q \quad (\text{Equação 4.12})$$

Em que:

E : Energia em uma concentração conhecida;

E^0 : Energia em uma concentração padrão 1 molar;

Q : Concentração molar; e

kT/q : 26 mV em 298 °K.

O sinal é positivo quando o íon “medido” é um cátion e negativo quando é um ânion e a constante incorpora um potencial químico de íons na parte interna do sensor. Sensores potenciométricos são calibrados através da medição da atividade de íons do lado externo da solução com potencial conhecido.

Os fenômenos de transformação das propriedades dos materiais ao longo de uma análise química são os responsáveis pela geração de sinais analíticos convencionalmente medidos, como: corrente, tensão, resistência, capacitância e condutância, que são posteriormente convertidos em

unidades padrão, além de sinais relacionados à concentração de espécies de interesse analítico, típicos das Técnicas Eletroquímicas Analíticas. No caso do POR, um fenômeno conhecido como Transferência de Carga é o responsável pela intensidade das reações oxido-redutoras, proporcionando fundamentação teórica para estudos da capacidade de determinada substância em agir como receptora ou doadora de elétrons.

A expressão POR refere-se às reações de transferência de elétrons que se verifica entre um conjunto de espécies químicas, sendo um oxidante e um redutor (redução-oxidação). Essa reação toma espaço em sistemas nos quais uma espécie doa elétrons enquanto outra os absorve.

Trata-se de parâmetro importante em análises de água potável, piscinas, tratamento de águas residuárias, torres de resfriamento, desinfecção, redução de cromo, banhos metálicos, remediação de águas, descloração, desinfecção de frutas e vegetais.

Também usado em *Escherichia Coli* e outros organismos nos quais uma direta correlação entre POR e a taxa de inativação foi determinada; então, é possível selecionar um valor individual de POR no qual um nível preditivo de desinfecção seria alcançado e sustentado, indiferente de variações, seja na demanda ou na concentração de oxidantes.

Alvos individuais de POR expressos em milivolt (mV), podem ser determinados para cada aplicação, o que irá resultar em controle da desinfecção completamente segura de patógenos, oxidação de compostos orgânicos, etc. Qualquer nível de oxidação para qualquer proposta pode ser relacionado a um simples valor de POR que, mantendo-se, irá proporcionar resultados consistentes em dosagens o mais baixo possível (*APPLICATION BULLETIN*, 2011).

Na bioquímica, muitas reações enzimáticas são oxido-redutoras nas quais um ou mais componentes são oxidados e outros reduzidos, dessa forma, a habilidade de um organismo em transportar reações oxido-redutoras depende do estado oxido-redutor do ambiente, ou de seu potencial redutor (E_h).

Micro-organismos aeróbios são geralmente ativos em valores positivos de E_h , considerando-se que, quando anaeróbios, são geralmente ativos em valores negativos de E_h .

Existem organismos que ajustam seu metabolismo ao seu ambiente, como os facultativos, que podem estar ativos em E_h de valores positivos ou negativos na presença de oxigênio suportando combinações inorgânicas, como nitratos e sulfatos.

De uma perspectiva global, POR é um importante aspecto da transferência de energia e carbono. A redução de carbono orgânico e sua subsequente oxidação abastecem o mundo biológico. A redução de carbono ou ganho em elétrons é também fenômeno que acontece na fotossíntese (*SOIL CHEMISTRY*, 2011).

Para as medições de POR, a voltagem medida em milivolt (mV) é produzida pela transferência de elétrons entre átomos e moléculas no meio. Dessa forma, em soluções aquosas, o

potencial de redução (POR) representa a medição da tendência da solução em ganhar ou perder elétrons quando sujeita à mudança pela introdução de uma nova espécie.

O potencial de redução (POR) representa a medição da diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho (catodo) e o de referência (anodo). Muitas vezes esse potencial é cotado com a medição entre dois eletrodos cujos materiais são diferentes, o que torna necessária a conversão para o potencial de referência desejado. Nesse sentido, usualmente se faz a calibração do eletrodo de POR com o uso de soluções padrão – habitualmente 228mV e 478mV. Essa conversão é facilmente feita pela observação de que a diferença de potencial medida entre os eletrodos é diferente daquela da solução padrão.

Assim, dado ao fato de que medições absolutamente acuradas são difíceis de obter, medições de POR são efetivamente relacionadas ao tipo de eletrodos de referência que são utilizados nos sensores disponíveis no mercado.

Nesse contexto, a medição de POR é obtida por meio da medição da diferença de potencial entre um eletrodo de material inerte (normalmente Platina, Ouro ou Grafite) em contato com o meio aquoso e um eletrodo de referência estável com um potencial de oxido-redução padrão (conhecido), que entra em contato com o meio através de uma ponte salina. Nesse circuito, o eletrodo de trabalho permanece ativo, transferindo ou recebendo elétrons do eletrodo de referência.

Dado às variações das diferenças de potencial medidas quando se utilizam diferentes eletrodos de referência, são utilizados eletrodos padrão de hidrogênio como referencia para todos os padrões de POR, por isso, é arbitrariamente chamado de meia célula (*half-cell*) e oferece potencial de 0,0mV, entretanto, devido a sua fragilidade e pouca praticidade para usos em campo, estações de tratamento ou rotinas de laboratório, outros eletrodos de referência estáveis como Calomelano (*SCE*) ou Ag/AgCl (prata, cloreto de prata) são utilizados, aplicando-se nesses casos, a necessária conversão.

Para se obter o potencial padrão a partir de medições com eletrodos de referencia cujo potencial é conhecido, faz-se necessária uma conversão mediante a observação da diferença de potencial medida, que é aplicada na equação:

$$E_{ob|refB} = E_{ob|refA} - E_{refB|refA} \quad (\text{Equação 4.13})$$

Em que:

$refA$ é a referência desejada, $refB$ é a referencia utilizada na medição e E_{ob} representa o potencial medido.

Assim, a utilização de diferentes eletrodos de referencia gera variações distintas no potencial real medido e as diferenças de tensão para cada tipo de eletrodo é mostrada na Tabela 4.7, considerando-se medições feitas a 25°C <http://en.wikipedia.org/wiki/Reduction_potential>, (2012).

Tabela 4.7 – Valores potenciais de eletrodo. Fonte: *Reduction Potential*, (2012).

Eletrodo de Referência Usado	Potencial do eletrodo mV (SHE).
<i>Standard hydrogenelectrode (SHE)</i>	0 Mv
<i>Saturatedcalomelelectrode (SCE)</i>	+ 241 mV
Ag/AgCl, 1 M KCl	+ 236 mV
Ag/AgCl, 4 M KCl	+ 200 mV
Ag/AgCl, sat. KCl	+197 mV

“Como exemplo dado em *Reduction Potential* (2012), uma medição de 300mV usando KCl Ag/AgCl como referência (refB) e é desejado se referir ao potencial básico de redução (E_0) medido com o uso de eletrodo de referência SHE (refA), então se faz necessária a adição de 197mV aos 300mV para se obter 497mV, sendo:

$$300mV = E_{ob|refA} - 197mV \quad (\text{Equação 4.14})$$

Segue que:

$$E_{ob|refA} = 300mV + 197mV = 497mV \quad (\text{Equação 4.15})$$

E assim:

$$E_{ob|SHE} = E_0 = 497mV - 0mV = 497mV \quad (\text{Equação 4.16})$$

Da mesma maneira, se obtém a medição de 300mV usando-se um eletrodo de referência (refB) KCl Ag/AgCl e deseja-se determinar a medição correspondente usando SCE (refA) se obtém”:

$$300mV = E_{ob|refA} - 197mV \quad (\text{Equação 4.17})$$

Segue que:

$$E_{ob|refA} = 300mV + 197mV = 497mV \quad (\text{Equação 4.18})$$

E assim:

$$E_{ob|SCE} = 497mV - 241mV = 256mV \quad (\text{Equação 4.19})$$

Fonte: *Reduction Potential* <http://en.wikipedia.org/wiki/Reduction_potential>. Acesso em 08/08/2012.

Assim, considerando-se as implicações do uso de diferentes tipos de eletrodos de referência e as variações na diferença de potencial medido para cada espécie, para o presente trabalho optou-se pela utilização do clássico eletrodo de referência Ag/AgCl, que está entre os mais comumente utilizados devido a sua facilidade de fabricação, vida útil e escala superior de faixa de temperatura, (usualmente ultrapassando a 130°C). As conversões das medições feitas considerando-se o potencial

do eletrodo escolhido (+197mV) é convertida via *software*, dessa forma, a leitura efetiva de POR é mostrada na tela e nos arquivos salvos.

4.7 – Princípios para medição de temperatura

Todas as substâncias são constituídas de pequenas partículas, as moléculas, os íons que, se encontram em contínuo movimento. Quanto mais rápido o movimento das partículas mais aquecido apresenta-se o corpo e quanto mais lento mais frio se apresenta o corpo. Define-se temperatura como o grau de agitação térmica dessas moléculas. Na prática, a temperatura é representada em uma escala numérica e quanto maior o seu valor, maior é a energia cinética média dos átomos do corpo em questão (MEDIÇÃO DE TEMPERATURA, 2011). A temperatura apresenta-se entre as grandezas físicas mais medidas e controladas em nosso planeta.

São poucos os processos de controle ou propriedades físicas e químicas dos materiais que não dependam da temperatura. Torna-se assim importante realçar a importância da calibração dos sistemas de medição de temperatura e, mais particularmente, dos sensores que influenciam o processo que está sob estudo, de forma a obter rastreabilidade, medir com a exatidão exigida e com uma incerteza conhecida (CASTANHO *et al.*, 2004). Nessa conjunção, cabe salientar que a velocidade das reações químicas que ocorrem constantemente em nosso planeta é dependente de muitos fatores, como a concentração química, pressão, natureza do meio e temperatura, entre outros.

“A temperatura é um parâmetro físico de grande importância, vez que, afeta a saturação de oxigênio dissolvido em corpos d’água e as taxas das reações químicas e biológicas. É particularmente importante no tratamento biológico, devendo os parâmetros típicos de projeto ser corrigidos de acordo com a temperatura” (JORDÃO & PESSÔA, 2005). Nesse contexto, quanto maior a temperatura menor é a absorção de oxigênio no meio líquido proveniente da atmosfera e vice versa, ao passo que, as atividades biológicas se acentuam com o acréscimo da temperatura, de se inibirem com o decaimento térmico, sendo considerada como adequada entre 25°C e 35°C para intensa atividade biológica proporcionando a redução de matéria orgânica em compostos menos agressivos ao meio ambiente.

Estudos anteriores demonstram que a temperatura no esgoto é geralmente pouco superior à temperatura da água distribuída que deu origem a esse esgoto. Esse efeito se deve ao descarte de esgoto doméstico e efluentes industriais nas redes públicas. Tal fato ainda se deve ainda, pelo esgoto ter seu percurso até os locais de despejo confinado em tubulações que limitam a troca térmica com a atmosfera.

As taxas da decomposição efetuada pelas bactérias possuem efetiva dependência dos níveis de temperatura do meio em que ocorrem essas reações. O mesmo se aplica às lagoas de

estabilização nas quais a temperatura é induzida pela temperatura e condições do ambiente, temperatura do afluente e por reações exotérmicas que ocorrem em seu interior. A equação de van't Hoff-Arrhenius descreve a relação tempo de detenção e temperatura em lagoas facultativas.

$$\frac{t}{t_0} = \theta(t_0 - T) \quad (\text{Equação 4.20})$$

Em que:

t : tempo de detenção em temperatura T

t₀: tempo de detenção em temperatura T₀

θ: constante para a variação da temperatura, admitida igual a 1,085 para lagoas facultativas (GLOYNA, 1976).

Nas camadas mais profundas das lagoas, onde prevalece a atividade anaeróbia, o limite inferior de temperatura é de 15°C para que haja atividade intensa na digestão, pois em temperaturas inferiores, ocorre pouca atividades. Já nas zonas aeróbia e facultativa a faixa de temperatura aplicável é de 5 a 35°C. A atividade dos micro-organismos aeróbios e das algas decai abaixo do valor inferior e praticamente inexistente para muitos gêneros de algas verdes, conforme descrito por Gloyna, (1976), apud Jordão & Pessoa, (2005).

Radiação solar e variações sazonais da temperatura d'água influenciam o crescimento de macrófitas. O crescimento de peixes e o ciclo sazonal do “*standing-stock*” do zooplâncton são diretamente influenciados por fatores climáticos, temperatura da água e “*standing-stock*” do fotoplâncton (TUNDISI, 1986a).

4.8 – Considerações sobre o método a ser utilizado

Além da aplicação proposta neste trabalho para monitoramento ambiental, existe uma vertente do uso de microsensores muito explorada; trata-se do estudo de biofilmes.

Microeletrodos ou microsensores, tipicamente na forma de microeletrodos, tem assumido acentuada posição como instrumento indispensável para o estudo de biofilmes e de pequenas amostras biológicas, pois permitem a sondagem de microambientes, bem como, a quantificação de químicos locais em microescala e volume, com alta resolução espacial, oferecendo informações que são difíceis de obter com a utilização de outros métodos analíticos (GONZALES, 2009).

É possível se encontrar várias definições na literatura sobre biofilmes e uma das mais evidentes é que se trata de qualquer grupo de micro-organismos no qual as células se aderem umas às outras sobre uma superfície ou substrato. Tais células são frequentemente imersas em uma matriz por elas produzida; trata-se da substância polimérica extracelular (*Extracellular Polymeric Substance* – EPS). O EPS é um conglomerado geralmente composto por DNA, proteínas e polissacarídeos,

também é conhecido popularmente como lodo, ainda que, nem tudo que é descrito como lodo pode ser considerado biofilme.

Qualquer superfície submersa em água é rapidamente coberta por um biofilme constituído por uma camada de micro-organismos, ainda que seja em ambientes de água salgada ou doce, condutores hidráulicos como tubulações industriais ou residenciais, canais, dutos e vertedores. Em âmbito não natural, biofilmes cumprem importante papel no funcionamento de reatores biológicos projetados para tratamento de águas residuárias levando-as a um nível de tratamento satisfatório antes de seu despejo.

Existe grande numero de pesquisas destinadas à remoção ou inibição do desenvolvimento de biofilmes indesejáveis e uma das maneiras mais comuns consiste no uso de oxidantes fortes, por exemplo, cloro (Cl) (STEWART *et al.*, 2001) ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (LIU *et al.*, 1998). Nesse sentido, existe um grande interesse entre pesquisadores de biofilmes no desenvolvimento ou aplicação de microssensores para obtenção de micro perfis de agentes oxidantes usados como antimicrobico. Constitui excelente exemplo desses microssensores os eletrodos para peróxido de hidrogênio (LIU *et al.*, 1998) e cloro (BEER *et al.*, 1994).

Foi possível obter muitas informações a respeito do transporte de massa através do estudo de biofilmes em baixas velocidades de escoamento, não excedendo a poucos centímetros por segundo, entretanto, existem situações em que o biofilme cresce em alta velocidade de escoamento (poucos metros por segundo). Tais biofilmes não oferecem fácil acessibilidade para inspeções *in situ*, devido ao fato de eles normalmente se acumularem em condutores (tubos). Lewandowski & Stoodley (1995), demonstraram que biofilmes desenvolvidos em tais condições apresentam diferente morfologia. Sua hipótese foi de que a razão das colônias apresentarem formas diferenciadas é a viscoelasticidade natural de biopolímeros extracelulares aderidos às micro colônias.

O termo microssensor é muitas vezes usado quando se faz referência a um pequeno sensor eletroquímico, a exemplo dos microeletrodos utilizados por Beyenal & Lewandowski (2001), ou Gonzales (2009), para medições de concentrações químicas em biofilme. Nesse sentido, o adjetivo “micro” pode fazer referencia à quase qualquer dimensão linear. Assim, torna-se adequado especificar fatores que se requer para um microssensor adequado para estudos em biofilme, mais do que, tentar se justificar arbitrariamente qualquer seleção linear e se referir a ela como “micro”.

Pode-se citar como exemplo, os eletrodos para medições de pH com diâmetro da ponta sensível de 1,2mm que são descritos por Liermann *et al.*, (2000), que são, notadamente, muito grandes para a obtenção de micro perfis de pH em biofilmes, entretanto, podem ser perfeitamente apropriados para outras aplicações em pequena escala, como por exemplo, para a medição de pH em determinadas situações onde os volumes de amostras é limitados.

Na Figura 4.11 é observada uma foto microscópica de microsensor para medições de concentração de oxigênio dissolvido em biofilme, sendo que a mais importante parte desse dispositivo é a ponta sensível, que deve ser pequena, com poucos micrometros de diâmetro, certificando-se dessa forma, que a ponta do eletrodo não irá danificar a estrutura do biofilme em estudo (SANTEGOEDS *et al.*, 1998).

Figura 4.11 – Foto microscópica (ampliação 40x) da ponta sensível de microsensor para estudos de biofilmes.

A fim de se justificar essa afirmação, microssores utilizados para estudos de biofilmes, são construídos com formas alongadas cuja ponta sensível muitas vezes tem menos de 10µm de diâmetro, ainda que, durante o seu processo de fabricação ocorram variações com a produção de sensores de 20; 30; 50 ou mesmo de 100µm de diâmetro, sendo as ultimas, menos recomendadas para aplicação em biofilme, porém, podem ser utilizados para outras aplicações.

Outra razão de expressiva importância para a seleção de microssores com ponta muito fina é que a resolução espacial é praticamente igual ao diâmetro da ponta sensível do sensor, logo, quanto maior a resolução espacial, maior a resolução gráfica dos micro perfis obtidos por meio dessa técnica. Entretanto, sensores com pequena ponta nem sempre são melhores, principalmente se considerados aspectos relativos às suas propriedades mecânicas, pois sensores muito pequenos, muitas vezes se quebram antes mesmo de produzir um simples resultado, quer seja acidentalmente ou por falta de cuidado na aplicação.

Nesse sentido, um diâmetro em torno de 20µm pode ser considerado como bastante propício, por oferecer excelente resolução espacial, ser pouco intrusivo e ser grande o suficiente para resistir a moderados abusos do operador. Sensores menores que 20µm possibilitam ainda, a obtenção de perfis sem que haja danificação das estruturas do biofilme em estudo (LEWANDOWSKI & BEYENAL, 2003).

A Figura 4.12 apresenta como exemplo, resultado tipicamente obtido por meio da aplicação de microssores em biofilmes produzido a partir de esgoto sanitário para estudos das zonas aeróbias e anaeróbias.

Figura 4.12 – Micro perfil obtido tipicamente com a aplicação de microsensores em biofilme.

Como a espessura da maioria dos biofilmes atinge geralmente poucas dezenas de micrometros e as medições são realizadas dentro do espaço ocupado por biofilmes, nas soluções de emersão e nas proximidades do biofilme, torna-se fácil se imaginar o porquê do uso de microeletrodos e a necessidade de serem feitas medições em microescala.

A partir de tais medições com o uso de microsensores, dois tipos distintos de fatores podem ser quantificados:

- Fatores caracterizados pela atividade microbiana no biofilme; como exemplo: a taxa do consumo de nutrientes;
- Fatores caracterizados pela transferência de nutrientes da solução (*bulk*) para o biofilme e dentro do biofilme; como exemplo: a profundidade de penetração de nutrientes, o coeficiente de transferência de massa e a difusividade.

A técnica utilizada para se mensurar a estrutura química no interior de biofilmes com o uso de microsensores é geralmente utilizada em conjunto com outras técnicas comuns para essa finalidade como, *Confocal Scanning Laser Microscopy (CSLM)* e *Fluorescente in Situ Hybridization (FISH)*. Em combinação com as outras medições, microsensores oferecem informações sobre a química local associada com a presença e distribuição de vários grupos fisiológicos de micro-organismos e com a estrutura física de agregados microbianos no biofilme.

Dessa forma, microssensores aplicados sozinhos são importantes ferramentas para estudos de biofilmes e, em combinação com outras técnicas, sua importância aumenta muito (LEWANDOWSKI & BEYENAL, 2001).

Nesse contexto e conforme descrito inicialmente, foram utilizadas neste trabalho para desenvolvimento dos microeletrodos de OD e de POR, as mesmas técnicas aplicáveis para construção de microeletrodos para estudos de biofilmes, porém com dimensões micrométricas apropriadas para estudos ambientais.

A parte estrutural dos eletrodos utilizados para esse fim tem múltiplas funções, pois além de servirem como suporte estrutural para elementos internos como catodos, anodos, membranas íon-seletivo e sensores de temperatura promovendo seu adequado posicionamento no conjunto (muitas vezes crítica), também servem como reservatório para eletrólitos, isolamento com o meio externo e como meio de manipulação dos eletrodos.

Torna-se bastante óbvio imaginar a necessidade de iniciar a construção com a concepção dos componentes internos (anodo e catodo), pois as dimensões obtidas para esse conjunto é o que define o quão pequeno poderá ser o compartimento externo dos eletrodos, mantendo-se proporções adequadas para cada aplicação.

O diâmetro do catodo representa importante critério a ser considerado na construção de sensor específico para cada aplicação, pois este, afeta diretamente a resposta de saída do sensor e a magnitude do efeito de agitação da amostra (GNAIGER & FORSTNER, 1983).

No que tange à isolação elétrica dos catodos, as indústrias da área de instrumentação normalmente lançam mão da aplicação de envoltório confeccionado em PVC ou plásticos de engenharia. Este material posteriormente recebe um catodo de platina em seu interior que é então resinado para fixação.

Como resultado, se obtém catodos espessos que necessitam de compartimentos também espessos para sua acomodação e a despeito da sensação de robustez, o conjunto se torna caro, pois conta com espesso fio de platina e processo de extrusão para moldagem do corpo.

5 – CONTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS OD, POR E TEMPERATURA NO MONITORAMENTO E AVALIAÇÕES DE SISTEMAS AQUÁTICOS

5.1 – Oxigênio Dissolvido

No que tange ao monitoramento da qualidade da água, o OD é indubitavelmente um dos parâmetros fundamentais para caracterizar um ecossistema aquático.

Questões de aeração forçada ou natural estão intimamente ligadas à capacidade de respiração de micro-organismos, peixes, plantas, etc. e de oxidar substâncias agressivas ao ecossistema.

A presença de materiais dissolvidos na água também pode, potencialmente, reduzir a solubilidade do oxigênio. Se os materiais dissolvidos interagem com íons e outros contaminantes de maneira a diminuir as forças de atração molecular entre a água e o oxigênio, por exemplo, sais inorgânicos dissolvidos como o cloreto de sódio, cloreto de potássio, ou sulfato de sódio, que reduzem a solubilidade do oxigênio na água.

Além de sua extrema importância no dimensionamento e funcionamento de reatores aeróbios em estações para tratamento de águas residuárias, medições de oxigênio dissolvido são essenciais em estudos limnológicos relacionados com a ação de algas e a presença de contaminantes e seu impacto ambiental.

São muitos os estudos sobre o tema e a título de exemplo cita-se Granado (2004) que pesquisou lagoas de estabilização em Novo Horizonte-SP, ou em avaliações de impactos antrópicos, como nos estudos realizados por Jesus (2008), entre muitos outros. Inclui-se também, o cultivo ou manutenção de organismos, como nos estudos realizados por Mendes (2011), sobre os riscos ambientais do uso de agrotóxicos e seus efeitos sobre a biota aquática.

Em lagoas de estabilização, por exemplo, a concentração de oxigênio dissolvido está associada à degradação da matéria orgânica por bactérias, principalmente, às taxas de fotossíntese e respiração das algas, à estratificação térmica, etc. É de extrema importância no seu controle e para manutenção, como mostra o gráfico da Figura 5.1, dos estudos da distribuição longitudinal do OD efetuados por Matsumoto & Schincariol (1998) no município de Ilha Solteira – SP, em relação à entrada de uma lagoa, quanto a sua tratabilidade e eficiência de remoção de cargas orgânicas operando com profundidades que variam de 1,0 a 1,4m. Os autores fazem uma correlação entre a concentração de OD e a intensidade e direção dos ventos que sopram sobre as lagoas de estabilização estudadas.

Figura 5.1 – Distribuição de OD ao longo de uma lagoa de estabilização. Fonte: Matsumoto & Schincariol (1998).

As variações da concentração de OD que ocorrem ao longo da extensão e da profundidade das lagoas de estabilização também sofrem alterações em períodos do dia e estações do ano, influenciadas pelas variações térmicas e estratificação, luminosidade e quantidade de algas fotossintéticas, além do tempo de detenção e profundidade; dessa forma, a eficiência do tratamento nas lagoas de estabilização é função do transporte hidráulico, bem como, de processos biológicos e químicos que ocorrem em seu interior. Autores como Chu & Soong (1997), por exemplo, mostram que esses processos são influenciados pela estratificação térmica e pela geometria das lagoas, demonstrando comportamento diferenciado aos processos de autodepuração que ocorrem em cursos d'água.

No que concerne ao despejo de águas residuárias nos cursos d'água público e o nível de tratamento, seu lançamento promove alterações físicas, químicas e biológicas, alterações essas que acarretam inconvenientes à vida aquática, ao uso para abastecimento, indústria, agricultura, recreação, etc. Portanto, o grau de tratamento dado deverá ser função do corpo receptor, das características do uso da água a jusante do ponto de lançamento, de sua capacidade de autodepuração e das características e condições dos despejos (JORDÃO & PESSÔA, 2005).

A capacidade de assimilação da carga despejada é sempre limitada por questões intimamente relacionadas à reaeração; por sua vez, esse fenômeno está limitado à dissolução do oxigênio atmosférico nos corpos d'água e pela produção de O₂ por organismos fotossintéticos. A reaeração do meio aquático pode também ser promovida mediante a introdução artificial de aeração.

As concentrações de OD representam o parâmetro fundamental nos modelos de autodepuração natural nos corpos d'água. Em tais modelos, é feito um balanço de massa das entradas e saídas de oxigênio em função do tempo de permanência da massa líquida, de modo a se prever sua concentração em inúmeros pontos. Tal método pode ser utilizado, por exemplo, para se avaliar as eficiências necessárias na remoção de constituintes orgânicos biodegradáveis por estações de tratamento de esgotos a serem construídas.

A importância do oxigênio dissolvido na água está sempre presente em reações e equações de importância (JORDÃO & PESSÔA, 2005), conforme a Equação 5.1:

- Oxidação da amônia a nitrato (nitrificação) (consome oxigênio)
$$\text{NH}_4^+ - \text{N} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- - \text{N} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{Energia}$$
- A oxidação da matéria orgânica (consumo de oxigênio)
$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Energia}$$
- Fotossíntese (produção de oxigênio)
$$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Energia} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$$
- Redução do nitrato a nitrogênio gasoso (liberação de oxigênio)

Imediatamente após o lançamento de cargas orgânicas em corpos d'água, os parâmetros indicadores da qualidade são alterados, o que dá origem à concentração de mistura, sendo função apenas da diluição inicial. Tal concentração pode ser calculada pela aplicação de média ponderada (JORDÃO & PESSÔA, 2005):

$$C = \frac{\sum C_i Q_i}{\sum Q_i} \quad \text{Equação (5.1)}$$

Em que:

C: Concentração de determinado parâmetro (mgL^{-1}), após a mistura.

C_i : Concentração do parâmetro em questão, no esgoto lançado e no curso d'água, antes do lançamento de esgoto (mgL^{-1}).

Q_i : Vazões de esgoto lançado e do curso d'água antes do lançamento de esgoto L^3T^{-1} .

O processo de autodepuração ocorre naturalmente em corpos d'água, onde a carga orgânica lançada é reduzida por meio de processos naturais, químicos, físicos e bioquímicos. Nesses processos os micro-organismos alimentam-se da matéria orgânica, enquanto consomem o oxigênio contido no meio como parte de seu metabolismo, desencadeando assim, a desejável estabilização da matéria orgânica que é convertida em compostos tais como gás carbônico, nitrogênio amoniacal (que pode ser convertido a nitratos) e água, portanto, deixando de apresentar riscos ao ecossistema.

Entretanto, deve-se entender que o conceito de autodepuração apresenta a mesma relatividade do conceito de poluição. Uma água pode ser considerada depurada, sob um ponto de vista, mesmo que não esteja totalmente purificada em termos higiênicos, apresentando, por exemplo, organismos e patogênicos. Dentro de certos limites, deve-se considerar que uma água está depurada quando suas características não mais são conflitantes com a sua utilização prevista em cada trecho do curso d'água (VON SPERLING, 2005).

Nesse aspecto, a importância do conhecimento da capacidade de autodepuração de corpos d'água auxilia de maneira efetiva os órgãos reguladores de outorgas de efluentes em liberá-las de acordo com a capacidade de assimilação e sua classe, conforme a Resolução CONAMA 357/05 (Conselho Nacional de Meio Ambiente), complementada pela restrição CONAMA (430).

A Resolução CONAMA 357 classifica as águas doces, salobras e salinas em doze diferentes classes de acordo com seu uso e corresponde a parâmetros de qualidade, o que implica em limites de concentrações bem definidas (padrões de qualidade), que se ultrapassados poderão causar efeitos

prejudiciais ao uso destinado àquele corpo d'água de acordo com a legislação Federal (CONAMA, 2005). Dessa forma, existe clara distinção entre os critérios e padrões de qualidade que, para serem efetivamente estabelecidos, implicam no uso de métodos analíticos para identificação e conhecimento de fenômenos que ocorrem nos corpos d'água que recebem as cargas.

O lançamento de cargas orgânicas nos corpos d'água não se restringe apenas à depleção do oxigênio dissolvido no meio aquático. Nele estão contidos também elementos como Nitrogênio e Fósforo, também conhecidos como bioestimulantes, são essenciais para o crescimento de micro-organismos, plantas e animais. Além disso, a oxidação de nitrogênio amoniacal resulta em grande demanda de oxigênio dissolvido no corpo receptor. Quantidades de outros elementos como ferro também são necessários para o crescimento biológico, mas o nitrogênio ou o fósforo são aqueles considerados limitantes e na maioria dos casos, os nutrientes de maior importância (METCALF & EDDY, 2003).

As principais fontes dos compostos de nitrogênio são de origem animal e vegetal, e nitrogênio atmosférico e sua química complexa permite que se apresentem em outras formas devido à oxidação (nitratos – por exemplo), o que naturalmente, tem implicação direta decorrente das condições ambientais (aeróbia ou anaeróbia). Suas formas mais comuns e importantes nas águas residuárias e seus estados correspondentes de oxidação na água, solo e meio ambiente são: amônia (N-NH_3), íon amônio (N-NH_4^+), gás nitrogênio (N_2), íon nitrito (N-NO_2^-) e íon nitrato (N-NO_3^-), lembrando que, na forma de amônia livre o nitrogênio vem a ser extremamente tóxico aos peixes. Já o fósforo, está presente no esgoto nas formas de ortofosfatos, polifosfatos (fósforo inorgânico) e aminoácidos e proteínas, os quais se encontram associados à matéria orgânica (fósforo orgânico) (THOMANN & MUELLER, 1987).

O lançamento de nutrientes nos corpos d'água em quantidades superiores à capacidade de autodepuração do meio gera a eutrofização; em outras palavras, gera o crescimento excessivo de algas e de plantas que se movem livremente pela água (plantas aquáticas planctônicas) e plantas fixas (aderidas ou enraizadas), (THOMANN & MUELLER, 1987). Para evitar a eutrofização é necessária a remoção de nitrogênio de águas residuárias (por meio de tratamento terciário) antes do lançamento em corpos d'água confinados como baías, pântanos e lagos.

Na Figura 5.2 são apresentadas gráfica e simplificada as complexas interações que ocorrem no processo de autodepuração dos corpos d'água. A importância dos estudos dos fenômenos que ocorrem nos processos de autodepuração também incide no monitoramento de despejos no meio aquático, de maneira a não se extrapolar sua capacidade de assimilação. Destaca-se que, em casos mais críticos o teor de OD pode chegar à zero – neste caso, tem-se trecho do corpo receptor em que predomina a atividade anaeróbia, antes de se alcançar a zona de recuperação.

Figura 5.2 – Consequências do lançamento de carga orgânica em curso d'água. Fonte: Adaptado de Mota (1995).

Na Figura 5.3 são mostradas curvas típicas para DBO, além da Temperatura, POR e OD (parâmetros de estudo, alvo deste Projeto), que decorrem de lançamentos nos cursos d'água e ilustra suas implicações no que tange a importância do monitoramento de parâmetros. O cenário exibe as zonas de autodepuração e suas características.

Figura 5.3 - Ilustração de zonas de autodepuração. Fonte: Adaptado de Guia Ecológico (2012), Em: <http://guiaecologico.wordpress.com/2011/07/18/voce-sabe-como-funciona-a-autodepuracao-em-rios/>.

A presença de OD nos corpos d'água é fundamental para a manutenção da vida aquática. De forma geral, os rios requerem cerca de pelo menos 50% da concentração de saturação de oxigênio dissolvido – que é função da temperatura e da altitude locais, para o desenvolvimento adequado de peixes de melhor qualidade. Isso significa manter uma concentração mínima de OD em torno de 4mgL^{-1} (JORDÃO & PESSÔA, 2005).

Como exemplo prático, na Figura 5.4 é possível se visualizar a curva de depleção de OD nos estudos de Faria (2008), realizados no Ribeirão Anicuns - GO para avaliação das áreas de autodepuração. Este estudo teve como objetivo conhecer a curva de depleção de Oxigênio no curso d'água, identificando os trechos mais críticos de OD, além de analisar a extensão necessária para que o ribeirão atinja novamente a estabilidade.

Figura 5.4 – Curva de depleção de OD no Ribeirão Anicuns-GO. Fonte: Adaptado de Faria, (2008).

O estudo do balanço de oxigênio em corpos d'água deve ser considerado o consumo de oxigênio ocasionado pela decomposição da matéria orgânica, nitrificação e respiração de plantas e animais, além das fontes de oxigênio, provenientes da fotossíntese, em rios afluentes e da aeração natural (ou forçada), por exemplo. A equação geral que representa o balanço de oxigênio em um rio pode ser assim expressa (JORDÃO & PESSÔA, 2005):

$$\frac{\partial c}{\partial t p} = E \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \pm \sum S \quad (\text{Equação 5.2})$$

Em que:

c : Concentração de OD, mgL^{-1} ;

t_p : Tempo de percurso até determinado ponto;

v : Velocidade do escoamento na direção x . ms^{-1} ;

E : Coeficiente de dispersão, m^2s ;

x : Distância, m

S : Consumo e fonte de oxigênio dissolvido no trecho estudado, mgL.s^{-1}

Essa equação supõe que a concentração de Oxigênio Dissolvido seja uniforme ao longo de uma seção transversal, e que essa seção é constante ao longo da distância; o primeiro termo representa a influência da dispersão, o segundo termo a do transporte advectivo e o último termo a influência das reações aos consumos e aportes de OD (JORDÃO & PESSOA, 2005). Na realidade, nos rios, a mistura longitudinal é, em geral, desprezível e a equação que representa o balanço de OD pode ser expressa por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} \pm \sum S \quad (\text{Equação 5.3})$$

Em um sentido mais amplo, o oxigênio é essencial à vida de muitos organismos aquáticos. Dessa forma, esses organismos se usam do oxigênio em seu metabolismo para quebrar moléculas orgânicas de cadeia longa em moléculas (ou íons) menores e mais simples, como dióxido de carbono, água, fosfato e nitrato (BAIRD, 1997). Dentro desses processos, o oxigênio dissolvido é consumido do sistema aquático, mas pode ser repostado vindo da interface ar-água, da fotossíntese da biota aquática ou por meios artificiais (agitação/ aeração forçada).

5.2 – Potencial de Óxi-redução

A expressão POR também conhecida como *ORP* (*Oxydation Reduction Potential*), ou REDOX, refere-se às reações de transferência de elétrons que se verifica entre um conjunto de espécies químicas, sendo um oxidante e um redutor (redução-oxidação), assim, a junção das palavras óxido e redução deu origem à expressão REDOX.

De maneira geral, as condições de POR do meio tem considerável influência na química e bioquímica da água, considerando que os processos metabólicos do meio aquático (respiração, decomposição) dependem de tais condições (SCHUTZ, 2003).

As reações de POR tomam espaço em sistemas nos quais há fontes que doam elétrons enquanto outras os absorvem. Nesse meio, a diferença de potencial medida em milivolts (mV) é produzida pela transferência de elétrons entre vários átomos e moléculas.

Em soluções aquosas, o POR representa a medição da tendência da solução em ganhar ou perder elétrons. Sua medição possui considerável dependência em relação ao pH, pois quanto mais alto o pH, mais baixo o POR, por outro lado, quanto mais alto o valor do pH no meio menor será o POR, porém, não há uma relação rigorosa; isso depende dos componentes do meio em questão, caso a caso.

A princípio, na média, a diferença por unidade de pH é de 57,7mV. De pH 6 para pH 7, a queda é de apenas 36mV. Considerando-se a dependência do POR sobre o valor de pH, um valor combinado chamado de valor rH é normalmente usado (BAUMEISTER, 1990).

O POR assume papel importante no monitoramento de ambientes aquáticos, oferecendo informações sobre a taxa das reações químicas que ocorrem, mas interfere em fenômenos de corrosão de tubulações e outros componentes metálicos. A reação de Oxido-redução ocorre nas baterias e é responsável pelo fornecimento da energia que faz com que esses aparelhos funcionem.

Em estações de tratamento de esgoto (ETE), por exemplo, os compostos de enxofre constituem parcela significativa das moléculas olfativas encontradas e, sobretudo o gás sulfídrico. Na prática, estes são formados a partir de condições ambientais redutoras com POR inferior a -50 mV, (MARTIN & LAFFORT, 1991).

Havendo alto teor de oxigênio dissolvido, valores de POR tendem a ser altos (caráter oxidante), enquanto que, em casos de concentrações baixas de O₂ ou em sua ausência, os processos redutivos são dominantes. Concentrações altas de matéria orgânica geralmente conferem caráter redutivo à água tendo em vista o consumo de oxigênio por processos de decomposição (SHULZ, 2003). A Figura 5.5 apresenta exemplo gráfico com as variações sazonais de POR que ocorreram em seus estudos sobre matérias particulada e dissolvida do sistema hidrológico do Taim na lagoa Mirim (Rio Grande do Sul – Brasil).

Nesse estudo, a partir da análise de POR, Schutz (2003) observou a predominância de um caráter oxidante na água drenada pelas comportas de drenagem, relacionando essas observações às altas concentrações de OD medidas no mesmo período.

Figura 5.5 – Variações de POR (mV) em uma campanha na lagoa Mirim – RS. Fonte: Schutz (2003).

Por meio da Figura 5.5, é possível observar a indicação de que esta variável não apresenta resposta sazonal acentuada, entretanto, nos dias referentes aos meses do ano mais quentes, observam-se valores de POR mais elevados (SCHUTZ, 2003).

Nesse sentido, pode-se enfatizar a importância das medições de POR como parâmetro representativo na busca do entendimento, controle e monitoramento de reações óxido-redutoras que ocorrem não apenas no meio ambiente, mas também em processos industriais, dentro das mais variadas áreas como: metalurgia, mineração, medicina e indústria alimentícia.

5.3 – Temperatura

A temperatura apresenta-se como importante variável na velocidade em que ocorrem processos biológicos em ecossistemas, o movimento e a reprodução dos organismos; aspectos esses, particularmente importantes para a manutenção dos níveis de produtividade biológica do meio (KLEEREKOPER, 1990).

A temperatura influencia significativamente as características limnológicas e fisiográficas dos riachos sobre a diversidade de espécies de peixes. Nos estudos de Suárez & Junior (2005), as características dos riachos que mais influenciaram a diversidade de espécies foram: profundidade; temperatura da água; largura do riacho e turbidez. Segundo seus estudos, a temperatura da água foi a única variável que influenciou significativamente na diversidade, o que demonstra a importância desse parâmetro físico.

As variações térmicas também representam função de outros importantes parâmetros que caracterizam o meio aquático, como: pH, OD, POR etc. Especificamente no caso do oxigênio dissolvido em meio líquido, a temperatura apresenta-se como parâmetro de extrema importância, pois, quanto maior a temperatura, menor é a taxa de absorção pelo meio líquido, do O₂ proveniente da atmosfera.

Nesse contexto, o monitoramento da estratificação da temperatura em lagos assume papel crucial para sua caracterização. Cita-se aqui, como exemplo, estudos sobre a proliferação de cianobactérias e cianotoxinas no reservatório de Iraí em Pinhais – Paraná, realizados por Fernandes *et al.* (2011), conforme gráfico da Figura 5.6.

Figura 5.6 – Estratificação de Temperatura no Lago de Iraí. Fonte: Fernandes *et al.* (2011).

Nos estudos de Fernandes *et al.* (2011), foi observado que o acúmulo em excesso de fosfato, permitiu o crescimento de cianobacterias em períodos em que esses nutrientes já tinham sido consumidos por outras algas no reservatório. A formação de tais estruturas foi observada aproximadamente 30 dias após seu crescimento intensivo, sugerindo que houve rápida absorção de N no reservatório. Provavelmente, após o consumo de P e a queda de temperatura, bem como da maior circulação do reservatório, a floração de *C. Raciborskii* entrou em declínio. O autor constatou que há tendência de estratificação térmica no verão.

Os fenômenos da estratificação e desestratificação térmica são o resultado da interação entre a energia térmica disponibilizada pelo ambiente e aquela contida no corpo líquido. Como a energia térmica disponibilizada pelo meio ambiente depende de fatores geográficos e climáticos, pressupõe-se que as características ambientais do local de implantação da lagoa exercem influência sobre o comportamento dessas unidades de tratamento (KELLNER, 2000).

Em nível planetário, a importância da temperatura tem chamado a atenção, gerando especulações sobre aquecimento global, emissões de CO₂ e “efeito-estufa”; entretanto, o clima da Terra é um sistema muito complexo e que tem variado naturalmente ao longo de sua existência, sofrendo influencia de agentes, quer externos – como oscilações das atividades solar e vulcânica, dos parâmetros orbitais terrestres e até de raios cósmicos galácticos – quer internos – como as variações das temperaturas da superfície dos oceanos e da cobertura de nuvens. O clima não está e jamais esteve em equilíbrio, estático (LINO, 2011).

Por um lado, os aquecimentistas se comprazem com o apoio dos governos que investem milhões de dólares em equipamentos e pesquisas financiadas, sendo protagonistas de um cenário que parece justificar-se melhor pela quebra de patentes e exploração do oligopólio. Por outro lado, os chamados “céticos” que acenam com a flâmula dos registros climáticos de nosso planeta, demonstram cientificamente a naturalidade com que variações climáticas se apresentam desde seus primórdios, assim, a variabilidade natural do clima não permite afirmar que o aquecimento de 0,7°C seja ocasionado pela intensificação do "efeito-estufa" ou por atividades antrópicas; ou mesmo, que

essa tendência de aquecimento persistirá nas próximas décadas na maneira como são apresentadas pelo Relatório da Quarta Avaliação do IPCC (*International Panel on Climatic Changes*) (MOLION, 2006).

Observa-se então, a importância do monitoramento preciso de temperatura em todos os ambientes e ecossistemas, inclusive verificando-se sua influência em outras variáveis.

6 – MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 – Síntese da pesquisa

Em decorrência da experiência obtida por meio de pesquisas do Laboratório de Microsensores do Departamento de Hidráulica e Saneamento (LATAR) da EESC/USP – que vêm ocorrendo desde o ano de 2005 – e do aprendizado obtido por meio de treinamentos realizados na Universidade de Montana, no *Center for Biofilm Engineering*, Bozeman – MT – EUA, no desenvolvimento, fabricação e aplicação de microsensores para estudos de biofilmes e pequenas amostras biológicas (entre outras), foi possível a elaboração deste plano de pesquisa, que engloba o desenvolvimento de microeletrodos para determinação de OD e de POR, além de sensor de temperatura e sistema de leitura eletrônico para leitura e registro via *software* especialmente escrito para a aplicação. Todavia, as técnicas para desenvolvimento dos microsensores propostos neste trabalho, também se baseiam nos mesmos princípios construtivos dos microsensores que foram produzidos nos estudos de Revsbech & Jorgensen (1986) e Revsbech (1989), visando menor custo produtivo e maior eficiência nas leituras. Trata-se de atividade multidisciplinar, que envolve conhecimentos de instrumentação eletrônica, micromanipulação de vidraria, eletroquímica e microscopia.

Nesta pesquisa visou-se construir microsensores e sistemas de leitura, validá-los em laboratório procedendo a comparações com eletrodos comercialmente encontrados e posteriormente, aplicá-los em campo no Reservatório do Lobo, em Itirapina-SP. Os eletrodos poderão ter disposição isolada ou como multisondas (agregados em compartimento único).

Para aplicação em campo, no reservatório do Lobo em Itirapina – SP, foi utilizada embarcação de pequeno porte, constituída por um barco de alumínio da marca Pantanaltica® de 4,98 metros de comprimento e motor de popa da marca Evinrude® de 15HP, no qual foram embarcados 1 pessoa como piloto e 1 técnico para operação da instrumentação e coleta de materiais, além do material necessário, relacionado a seguir:

- Equipamento para medição desenvolvido;
- Uma Bateria para alimentação 12Vdc – 7Ah;
- Notebook da marca *Dell*®, i5, 4 GB, 14”.
- Eletrodos para medição dos parâmetros e reserva;
- Material para limpeza e posicionamento dos eletrodos;
- Recipientes para coleta de amostras;
- EPIs para coleta de amostras e navegação;
- Caixa térmica para armazenagem de amostras;
- Caderno para anotações e observações;
- Máquina fotográfica NIKON® 10MP;
- Padrões para calibração dos eletrodos;

Foram feitas medições no sentido longitudinal do reservatório, obtendo-se perfis da concentração de OD, POR e de temperatura, além da posição *GPS*. Foram coletadas amostras de água a 50cm de profundidade em 10 pontos distintos, incluindo os principais afluentes para a obtenção de análises adicionais para caracterização da água do reservatório. A partir das análises efetuadas, foi possível se fazer a avaliação trófica.

6.2 – Confecção de Microsensores de Oxigênio Dissolvido

Na Figura 6.1 é mostrado foto de protótipo de eletrodo de OD tipo *Clark* construído com a tecnologia de microsensores e com dimensões da ponta sensível apropriadas para o estudo de biofilmes ($< 20\mu\text{m}$). Trata-se de eletrodo amperométrico do tipo combinado, ou seja, com eletrodo referência (Ag/AgCl) e eletrodo de trabalho (platina) agregados no mesmo compartimento, que pode ser produzido a partir de tubos de vidro com comprimentos e espessuras variadas, a fim de melhor atender à proposta de trabalho.

Figura 6.1 – Microeletrodo de OD do tipo *Clark*.

A construção de microssensores envolve pequeno numero de equipamentos, muitos deles customizados para a aplicação, bem como, a disponibilidade de materiais específicos como fios de platina e prata de alta pureza e ferramental fino de boa qualidade.

Além disso, o treinamento adequado do técnico que desenvolve essa atividade se faz necessário, pois trata-se de área multidisciplinar que abrange conhecimentos de química, microeletrônica, vidraria e microscopia. Além disso, o manuseio adequado dos materiais sensíveis e finos demanda de treinamento e prática que podem levar até um ano para serem obtidos de maneira plena.

Assim, as etapas de construção de cada componente são descritas, bem como, os equipamentos e materiais envolvidos no processo.

6.2.1 – Construção dos compartimentos externos

O processo de construção dos eletrodos de OD tem início a partir da seleção de vidros que servirão como compartimento externo do eletrodo. Optou-se pela utilização da clássica pipeta Pasteur descartável (Fisher # 13-678-20C), por se tratar de vidro borossilicato de fácil moldagem, baixo custo, fácil acesso no mercado e por sua geometria bastante adequada ao propósito. Entretanto, outros tipos de tubos de vidro podem ser utilizados como compartimento externo e essa facilidade proporciona importante flexibilidade para aplicações específicas em que exista a necessidade de se obter medições em posições difíceis, como no interior de reatores experimentais,

em escala de bancadas, por exemplo. Dessa forma, compartimentos externos mais longos ou mais curtos, mais finos ou mais grossos podem ser obtidos a partir da utilização de vidraria convenientemente escolhida.

Assim, um pequeno lote de 10 peças de pipeta Pasteur é selecionado e com o auxílio de um cortador de vidros elas são cortadas em sua extremidade mais grossa a fim de se obter um comprimento adequado ao propósito e no caso desta aplicação, com aproximadamente 8cm, conforme ilustra a Figura 6.2.

Figura 6.2 – A) Figura de Pipeta Pasteur com marca aproximada da posição do corte. B) Quebra da pipeta na posição marcada com o cortador de vidros. Fonte: *Biofilm Structure and Function Research Group – Center for Biofilm Engineering – Bozeman – Montana – USA.*

A extremidade cortada da pipeta é então polida a fogo com o auxílio de maçarico de propano e o resultado é um acabamento liso que não oferece o risco de cortes ao usuário.

Posteriormente, as pipetas, já cortadas e lapidadas, são lavadas cuidadosamente com acetona, água deionizada e acetona novamente, então, são secas e estão finalmente prontas para o próximo passo da construção dos compartimentos.

As pipetas são posicionadas na chama de propano (leve) e são “puxadas” quando o vidro começa a amolecer. Dessa forma, a parte afunilada da pipeta passa a ter um diâmetro aproximado de 300 μ m. Posteriormente, são veladas a um puxador de vidros (*Puller*) (Stoelthing Co., Cat. # 51217), ou a um equipamento customizado para a aplicação conforme Figura 6.3. A aplicação de calor e tração controlados pelo equipamento fazem com que a parte da pipeta com 300 μ m passe a ter um diâmetro médio de 5 μ m. O uso de iluminadores de fibra óptica (Komluz mod. Kompacta 150) e lupas adaptadas facilitam essa operação.

Figura 6.3 – Equipamento *Puller* utilizado para moldagem dos compartimentos externos.

No próximo passo, as pipetas são levadas a um microscópio trinocular (Olympus mod. BX41) com a mesa adequada para sua fixação e com o auxílio de pequeno bastão de vidro e micromanipulador fixado a *stand* magnético sobre mesa de aço para evitar vibrações. As pontas das pipetas são rompidas (quebradas) sistematicamente com o bastão até a obtenção do diâmetro desejado, no caso $\pm 600\mu\text{m}$, adequados para as expectativas de robustez do eletrodo para aplicações de monitoramento ambientais, lembrando que para estudos de biofilmes o diâmetro máximo aceitável é de apenas $20\mu\text{m}$. Então, com o auxílio de um elemento aquecedor as pontas finas das pipetas são lapidadas a fim de proporcionar maior aderência à membrana conforme mostra a Figura 6.4.

Figura 6.4 – Conjunto microscópio e micromanipuladores com *stands* magnéticos.

Com o mesmo bastão de vidro e ainda sob o microscópio, a membrana de silicone é aplicada à extremidade fina do compartimento externo. O material é então estocado em temperatura ambiente por 24 horas a fim de se obter a secagem completa da membrana.

6.2.2 – Construção dos catodos

Os componentes internos são construídos e convenientemente arranjados no interior do compartimento externo com o auxílio de equipamentos especificamente construídos para a aplicação como *pullers*, *grinders*, fontes para eletrolise, ultrassom, etc. São manuseados com o auxílio de micromanipuladores fixados a suportes magnéticos sob microscópio trinocular disponível no Laboratório de Microsensores do LATAR-SHS/EESC/USP conforme ilustra a Figura 6.5.

Figura 6.5 – Bancada e equipamentos para construção de microsensores.

Os catodos de trabalho têm como material base fios de platina 99,997% pura (*Alfa Aesar Platinum wire*) de 100 μ m de diâmetro e tubos de vidro (*Corning 8161*, 600 °C – temperatura de amolecimento e 8.3 constante dielétrica) com aproximadamente 2mm de diâmetro externo e 1mm interno. Os fios de platina recebem um tratamento por eletrólise em 2V em solução a base de nitrito de sódio 10% para que a ponta da platina passe a ter formato afunilado (como agulha) diminuindo assim sua espessura final de acordo com a conveniência.

Tubos de vidro são lavados com acetona, água deionizada e acetona novamente. Após secos, são cortados em pedaços de 10 cm e são submetidos à chama para amolecimento e então puxados, como resultado se obtém 2 peças muito parecidas com as micropipetas Pasteur, porém com

diâmetro reduzido. O fio de platina é introduzido e selado junto ao tubo de vidro também com o auxílio do equipamento *puller* e como resultado os fios de platina passam a ter uma capa revestida por vidro que lhe proporciona isolamento elétrico necessária e rigidez. Na sequência, um polimento é aplicado à ponta da platina por meio de um polidor diamantado tipo *Grinder* marca Narishige modelo EG44 para remoção de fragmentos de vidro e também para melhor exposição da ponta da platina.

As peças são imersas brevemente em banho ultrassônico (Unique mod. Maxiclean 7000) em frasco contendo acetona para remoção de impurezas. Posteriormente, na parte anterior do tubo é introduzido um fio de cobre AWG 22 e soldado com estanho para posterior conexão elétrica externa.

A seguir é aplicado na ponta já limpa do catodo um banho eletrolisado de solução de ouro $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, Cat. #G-4022). Essa aplicação visa produzir poros de ouro na ponta da platina, o que naturalmente aumenta a área superficial do catodo proporcionando maior estabilidade de leitura. Catodos são então lavados em água deionizada e conservados adequadamente em estufa a 30 °C, ao abrigo de umidade e poeira. A Figura 6.6 mostra um catodo pronto.

Figura 6.6 – Catodo de platina revestido de vidro – pronto.

Os catodos são cuidadosamente introduzidos no compartimento externo sob microscópio trinocular e com o auxílio de micromanipuladores para que haja precisão em seu posicionamento, que deve ser a 20 μm da membrana. Os catodos são fixados na parede do compartimento externo com epóxi. Assim, o compartimento externo está pronto para ser preenchido com solução eletrolítica de pH 10 feita de 0.3 M K_2CO_3 (41.46 g/L), 0.2 M KHCO_3 (20.02 g/L) e 1 M KCl (74.55 g/L). Um equilíbrio razoável é obtido entre o alto pH da solução e uma tolerável taxa de decomposição dos componentes do eletrodo. É bastante desejável que não permaneçam bolhas de ar na região da ponta do eletrodo.

Após a inserção do eletrólito, o anodo de referencia é introduzido manualmente no compartimento externo.

6.2.3 – Confeção dos anodos de referência

Fios de prata de 250 μ m de diâmetro (*Alfa Aesar Silver wire 99,9985%*), são utilizados para construção dos anodos de referência do microeletrodo de oxigênio dissolvido e também do microeletrodo de POR.

São cortados pedaços de 8cm de fio de prata; geralmente, um lote com 10 peças é feito e estocado. O anodo deve ser feito de maneira a alcançar pelo menos três quartos abaixo do compartimento externo e permitir uma sobra do lado externo suficiente para conexão elétrica de pelo menos 1cm.

Os fios de prata cortados são limpos com palha de aço fina umedecida em acetona e posteriormente, imersos em solução 3M HNO₃ e enxaguados em água deionizada. Uma das extremidades dos fios é conectada a uma fonte de alimentação entre 0,1 e 0,5V no terminal positivo e um bastão de carbono (grafite) (Aldrich 49654-5) é conectado ao terminal negativo da fonte. O bastão de carbono e os fios de prata são imersos em solução 0,1M HCl em um Becker de 200mL. A baixa corrente elétrica irá proporcionar acabamento liso na cobertura dos fios, entretanto, é recomendado que o processo se prolongue por pelo menos 12 horas.

Correntes elétricas mais elevadas aceleram o processo de “deposição” do HCl, entretanto, pode ocorrer descascamento ou degradação do anodo em contato com o eletrólito. Para obtenção de eletrodos com potencial estável, alta pureza dos fios de prata com superfície lisa e alta pureza da solução HCl deve ser observada. Os anodos prontos devem ser armazenados em local seco e abrigado de luz (UV).

Um anodo de referencia Ag/AgCl é então introduzido no compartimento externo, já preenchido com eletrólito e a abertura é selada com *epoxy* para que não haja vazamento ou contaminação do eletrólito. Em alguns casos é desejável que sejam introduzidos *glass beads* de 30 μ m no compartimento externo. Esse procedimento impede a deposição de fragmentos de vidro gerados no processo de fabricação e impurezas de sedimentar sobre a membrana do eletrodo produzindo instabilidade ao sistema.

6.2.4 – Calibração do microsensor de oxigênio dissolvido

Microsensores de OD recebem calibração prévia à aplicação por meio da imersão em água saturada de OD para aquisição do ponto de saturação e, posteriormente, pela imersão em solução de

sulfito de sódio (5%) para aquisição do ponto de concentração zero. Como a resposta dos eletrodos de OD é linear, apenas dois pontos de calibração são necessários.

Por meio da Figura 6.7 visualiza-se o esquema de ligação/ polarização dos microeletrodos polarográficos tipo Clark. A tensão de polarização catódica de -0,8Volts é observada, bem como, a disposição dos componentes internos do eletrodo.

Figura 6.7 – Esquema de ligações do microsensor de OD.

Os cabos para conexão elétrica entre os microeletrodos de OD, POR e o equipamento eletrônico de medição poderão ser reaproveitados com a adoção de conectores do tipo PS2 (por exemplo) na extremidade oposta à sensível do eletrodo, minimizando ainda mais os custos de produção e o impacto ambiental gerado pelo descarte dos cabos e conectores na ocasião do descarte do eletrodo. Um cabo feito de alumínio torneado atente às necessidades de manuseio com eficiência, ao mesmo tempo em que serve como abrigo para o conector elétrico conforme ilustra a Figura 6.8.

Figura 6.8 – A) Microsensor com cabo de alumínio. B) detalhe do conector elétrico. C) Conector PS2.

Na Figura 6.9 é apresentada a ampliação microscópica (40X) de um microsensor combinado do tipo *Clark* e seus componentes internos prontos para uso. Trata-se assim, de versão miniaturizada de eletrodos polarográficos comumente encontrados em laboratórios para determinações de oxigênio dissolvido e, a despeito de suas dimensões micrométricas, contém interiormente os mesmos componentes dos macro sensores, a saber: catodo, anodo, membrana seletiva ao gás e solução eletrolítica, além de um compartimento externo que serve como reservatório de eletrólito e suporte para manuseio.

Figura 6.9 – Foto microscópica (ampliação 40X) de microsensor de OD e seus componentes internos.

Para aplicações no monitoramento ambiental (proposta deste trabalho) a ponta fina dos microssoensores fabricados apresenta diâmetro médio de 120µm, conforme já comentado. Para estudos de biofilmes, o ideal é que os eletrodos tenham diâmetro máximo de 20µm para que não haja comprometimento da estrutura do biofilme em estudo, proporcionando medições de maneira não intrusiva. Contudo, considerando-se as necessidades de robustez para aplicações ambientais, optou-se pela ampliação do diâmetro da ponta sensível conferindo ao microeletrodo maior robustez.

Além do aumento do diâmetro da ponta, outra iniciativa foi tomada com o intuito de melhorar a vida útil do microsensor nas aplicações em campo de maneira a não comprometer seu desempenho diferenciado. Trata-se da instalação de uma “capa protetora” que foi adaptada à extremidade do eletrodo para proteção de batidas acidentais. Tal capa protetora foi adaptada a partir de uma ponteira de micropipetador que foi cortada e perfurada para permitir o fluxo livre da

amostra, além de oferecer facilidade na limpeza que é feita com uma piceta contendo água deionizada. A Figura 6.10 mostra como as capas de proteção foram instaladas.

Figura 6.10 – Foto da ponta de proteção adaptada ao microsensor.

6.3 – Confecção de microsensores de potencial de óxi-redução

A proposta deste trabalho também engloba o desenvolvimento de microsensor de POR para aplicação no monitoramento ambiental ou laboratorial, com a utilização de técnicas aplicadas na produção de microsensores.

Para a produção de microeletrodos de POR foram utilizadas como compartimento externo, as mesmas pipetas Pasteur aplicadas nos microsensores de OD. O processo de preparação das pipetas é o mesmo já referenciado para construção dos microsensores de OD. Porém, no momento de se romper a ponta fina sob microscópio trinocular, um orifício maior deve ser deixado, com aproximadamente 1mm. Através desse orifício, um catodo idêntico ao utilizado nos eletrodos de OD e já descritos, constituído por um fio de platina de 100µm e encamisado de vidro boro silicato, é introduzido e sua ponta fina transpassa o orifício em aproximadamente 5mm.

O catodo é selado nessa posição com resina *epoxy* em duas posições, na ponta do compartimento e na parte traseira do compartimento.

Para a obtenção dos eletrodos de POR, foi instalada ponte salina no compartimento externo do eletrodo, a fim de se manter o contato elétrico entre o meio externo e interno sem que haja contaminação do eletrólito ou do anodo Ag/AgCl, o que causaria sua degradação. Será aplicada ponte salina composta de Agar-Agar em orifício de 1 mm no compartimento externo. Agar é um polissacarídeo complexo, gelatina vegetal que é de uso comum em microbiologia, no crescimento de colônias de micro-organismos em meio sólido, disponível em vários graus de pureza (KOJIMA *et al.*, 2004).

O Agár-Agár é adicionado na concentração de 1 a 2 % em meio líquido, com temperatura de fusão de 85 °C a 95 °C e temperatura de gelatinização ocorre entre 32 °C a 45 °C dependendo de sua concentração (MOREIRA, 2007).

Uma vez fixado o catodo, a próxima etapa do processo inclui a instalação de ponte salina no compartimento externo do microeletrodo, cujo propósito é prover conexão elétrica com o meio de contato de maneira a minimizar a transferência de íons ou solutos do ambiente elétrico no interior do eletrodo. A partir de um orifício (de aproximadamente 2mm) – feito com broca diamantada no compartimento externo do microsensor, na região do afunilamento – foi aplicada a ponte salina composta por solução de cloreto de potássio (KCl : 1mol.L^{-1}) e Agar-Agar (2,5%). A Figura 6.11 mostra um microsensor produzido para a presente proposta.

Figura 6.11 – Fotografia do microsensor de POR.

Imediatamente após o resfriamento da ponte salina, o anodo de referência Ag/AgCl é adicionado no interior do compartimento externo, o qual é preenchido em três quartos de seu volume com solução de KCl (3mol.L^{-1}). Em seguida a extremidade traseira do eletrodo é também selada com resina *epoxy* deixando aparentes os terminais para conexão elétrica do catodo e anodo ao sistema de leitura. Tais eletrodos devem ser armazenados em solução de KCl (1mol.L^{-1}). A Figura 6.12 apresenta ilustração com os componentes do microsensor de POR.

Figura 6.12 – Ilustração esquemática do microsensor de POR.

Para a calibração do microsensor de POR, foram utilizadas duas soluções padrão, as quais oferecem potencial conhecido de 228mV e 475mV.

O mesmo tipo de capa protetora que foi adaptada no microsensor de OD, foi utilizada ao microsensor de POR.

A Figura 6.13 mostra protótipo de microsensor para POR construído também com as técnicas utilizadas em micros sensores de OD. Trata-se de eletrodo combinado cujo interior agrega um anodo de referência Ag/AgCl, eletrólito KCl e catodo de trabalho em platina (Pt). O compartimento externo pode ser produzido a partir de pipetas Pasteur (por exemplo) ou tubos de vidro, cujo comprimento deve atender às necessidades de aplicação.

Figura 6.13 – Protótipo de eletrodo combinado para POR.

Também nesse caso, os cabos para conexão elétrica entre os eletrodos e o equipamento eletrônico de medição podem ser reaproveitados com a adoção de conectores do tipo PS2 (por exemplo) na extremidade oposta à sensível do eletrodo, minimizando ainda mais os custos produtivos e o impacto ambiental gerado pelo descarte dos cabos e conectores.

O desenvolvimento dos microsensores de POR não envolvem, necessariamente, grandes desafios por tratar-se de uma simples célula potenciométrica. Nesse contexto, as dificuldades encontradas estão restritas efetivamente à miniaturização dos componentes internos do microsensor, que, respeitadas as proporções, são idênticos aos dos macro sensores de POR.

Uma vez selados os componentes internos e provisionadas as conexões elétricas, o microsensor passa por rápido processo de calibração, o que é feito a partir da obtenção de dois pontos de calibração com soluções padrão de +228mV e +475mV. Como o eletrodo responde linearmente, dois pontos de calibração são suficientes e o *software* utilizado para as leituras salva as calibrações que antecedem a cada aplicação.

O tempo de resposta para os microsensores de POR foi de menor que 1s e a estabilidade nas leituras foi obtida a partir do uso de cabos adequadamente blindados e circuitos de leitura com filtros.

Assim como os microsensores de OD, os microsensores de POR (entre outros) foram aplicados em pesquisas no Laboratório de Microsensores referente ao processo FAPESP 10/51824-5 durante aproximadamente 1 ano; pôde-se observar a vida útil dos eletrodos, que, não obstante a sua sensibilidade do ponto de vista operacional (quebra da ponta sensível), apresentaram vida útil igual aos macro sensores, estando limitada apenas à ação do tempo com a deterioração dos eletrólitos (3 meses).

Os critérios para manutenção, limpeza e armazenamento dos macro sensores também se aplicam aos microsensores, com exceção da substituição de componentes como membranas e eletrólitos, que não se aplicam aos microsensores pois são selados.

6.4 – Desenvolvimento do sensor de temperatura

Dado as inexoráveis reações que ocorrem no meio ambiente em função da temperatura e suas variações, tal parâmetro físico tem sido exaustivamente estudado como “condição” para a ocorrência de fenômenos que ocorrem em uma infinidade de áreas da ciência. Parâmetros químicos que caracterizam o meio aquático como, pH, DBO, OD, POR entre outros, são susceptíveis a oscilações em decorrência de variações térmicas do meio. A fim de se efetuar tais correções, foram feitas medições em tempo real de temperatura utilizando o componente eletrônico LM35 (circuito integrado de precisão para temperatura). Dessa forma, foram incluídas no *software* de leitura,

equações empíricas para correção das medições em função da temperatura e pressão atmosférica pré-definida via *software*.

O LM35 não requer qualquer calibração externa ou ajuste para prover a acurácia típica de +/- 0,25°C a 25 °C, e +/- 3/4°C de -55 a + 150°C, sendo, portanto, adequado para aplicações ambientais.

O sensor de temperatura possui tamanho reduzido (encapsulamento TO-92 – Figura 6.14). Foi conectado ao sistema de leitura por meio de cabo elétrico flexível, blindado e de comprimento adequado para utilização em rios e lagos (3m). As medições serão também disponibilizadas e armazenadas via *software*.

Figura 6.14 – Componente LM35 (sensor de temperatura).

O LM35 é um sensor de precisão, que proporciona saída de tensão linear e proporcional à temperatura de contato. É alimentado por tensão de 4 a 20Vdc; regula em sua saída um sinal de 10mV para cada Grau Celsius de temperatura e apresenta vantagem se comparado aos demais sensores que são calibrados em Kelvin; dessa forma, não necessitando nenhuma subtração de variáveis para que se obtenha escala de temperatura em Graus Celsius.

Mais uma das vantagens do LM35 é a de não necessitar de qualquer calibração externa ou *trimming* (corte) para fornecer com exatidão, valores temperatura com variações de $\frac{1}{4}^{\circ}\text{C}$ ou até mesmo $\frac{3}{4}^{\circ}\text{C}$ dentro de sua faixa de trabalho de -55°C à 150°C . Possui saída com baixa impedância, tensão linear e calibração inerente precisa, dessa forma, sua conexão com dispositivos de leitura ou interfaces se tornam simples diminuindo os custos do sistema.

O sensor pode ser alimentado com alimentação simples ou simétrica, dependendo do que se desejar como sinal de saída, mas independentemente disso, a saída continuará sendo de 10mV/°C.

O LM35 demanda apenas 60μA para estas alimentações, sendo assim seu auto aquecimento é de apenas, aproximadamente 0,1°C ao ar livre.

6.5 – Desenvolvimento de sistema de leitura

O presente trabalho prevê também o desenvolvimento de sistema eletrônico para tratamento dos sinais provenientes dos sensores de oxigênio dissolvido, POR, sistema de posicionamento via *GPS* com módulo de transmissão *GPRS* (*General Packet Radio Service*) e temperatura, bem como, *software* específico para a aplicação em ambiente *Windows*®.

Internet tornou-se muito popular e os usuários de telefones móveis passaram a ter acesso à internet através do celular. Entretanto, a segunda geração de celulares comercializados foi desenvolvida para oferecer telefonia digital e não para acesso à internet.

A internet transporta dados por pacotes, através do protocolo *IP* e para que a rede móvel seja adequada à internet, era preciso que os dados fossem organizados e transportados também em pacotes. Foi criada então a tecnologia *GPRS* (*General Packet Radio Services*) ou Serviços Gerais de Pacotes por Rádio, cuja finalidade é possibilitar o tráfego de dados por pacotes para que a rede de telefonia celular possa ser integrada à internet. O sistema *GSM* com o *GPRS* integrado recebeu o nome de geração 2.5G e constitui uma evolução de extrema importância à comunicação de dados móvel.

O módulo *GPRS* é um serviço não baseado em transmissão de voz, que admite o envio e recepção de informações por meio de rede telefônica móvel (telefonia celular). Permite taxas de transferência teóricas de até 171,2 kbps (kilobits por segundo) usando todos os oito *time slots* ao mesmo tempo. Em termos práticos, uma taxa de transferência próxima de três vezes mais rápida do que as possíveis nas redes de telecomunicação fixas e dez vezes mais rápidas que as dos serviços *CSD* nas redes *GSM*.

O protocolo *GPRS* promove conexões instantâneas, dado ao fato de a informação poder ser enviada ou recebida imediatamente, conforme conveniência do usuário e sem necessitar conexões *dial-up* (discadas) por meio de *modems*. Disponibilidade imediata constitui ainda, característica muito importante para aplicações críticas como autorização remota de lançamento em cartões de crédito, por exemplo, quando é inaceitável que o cliente seja mantido em estado de espera.

Face a isso, foram contratados os serviços de *GPRS* da operadora VIVO, que oferece cobertura para a região do reservatório do Lobo e na página <<http://balsamunoz0raul.rhcloud.com/balsa/>> do *website*, ficaram disponibilizados os dados coletados.

Na Figura 6.15 é ilustrado um exemplo de encaminhamento das informações via *GPRS*.

Figura 6-15 – Encaminhamento de dados via GPRS. Fonte: Adaptado de *GPRS - FEUP/MRSC/SCO – 2014*
 MPR. Disponível em: <http://www.paginas.fe.up.pt/~mricardo/01_02/sco/gprs.pdf> Acesso em: 25/06/2014.

O serviço de “hospedagem de páginas” permite que usuários armazenem e disponibilizem informações à qualquer pessoa, podendo estar em qualquer lugar do mundo, por meio de um provedor contratado, de forma simples e de fácil visualização. Informações podem ter formato de texto, imagem, som ou vídeo. A interface gráfica amigável, cujo arranjo e disposição foram idealizados para as telas de um computador permitem a disponibilização de dados em qualquer dispositivo que aceite o protocolo padrão *HTTP* (*Hiper Text Transfer Protocol*), como *Ipads*, *Iphones*, *smartphones*, etc. Tais páginas podem possuir um caráter dinâmico, ou seja, interagir com quem estiver momentaneamente visualizando e trocar informações com o servidor em que estiver hospedado. Caso esse servidor possua um Banco de Dados integrado com a interface *Web*, o mesmo pode oferecer as informações nele contidas (TATEOKI, 2007).

Dentro desse contexto, e tomando proveito das facilidades do sistema de transmissão de dados por *GPRS*, os dados coletados de OD, POR, Temperatura e coordenadas *GPS* foram transmitidos pela *Web*, ao mesmo tempo em que são registrados por um *notebook* embarcado.

O Sistema de Posicionamento Global conhecido como *GPS*, (*Global Positioning System*) ou *NAVSTAR-GPS* (*Navigation Satellite with Time and Ranging*) constitui um sistema de radio-navegação desenvolvido pelo Departamento de Defesa dos Estados Unidos da América (*DoD-Department of Defense*) com o intuito de oferecer às forças armadas americanas, o primeiro sistema de navegação.

Devido à alta exatidão proporcionada pelo sistema de navegação e à altíssima tecnologia empregada nos receptores *GPS*, grande comunidade de usuários surgiu com as mais variadas aplicações civis, como: navegação, posicionamento geodésico, topografia, etc. O *GPS* possui abrangência global e permite que usuários localizados em qualquer posição da superfície terrestre obtenham sua posição, pelo menos quatro satélites que podem ser rastreados permitindo a obtenção de seu posicionamento em tempo real (CEUB, 2014).

O sistema *GPS* tem sido de extrema utilidade também na demarcação de áreas preservadas, APPs, bem como, para a localização e registro de eventos ambientais, sejam de caráter antrópico ou não. No caso desta pesquisa, a obtenção e o registro *GPS* de cada ponto de medição, permitirá o acompanhamento futuro do comportamento limnológico do reservatório do Lobo.

Assim, a tecnologia *GPS* foi incluída ao sistema de medição desenvolvido, agregando grande valor ao conjunto e o *software* de aquisição dos parâmetros medidos incluirá um vínculo com a aposição da coleta.

Ainda, o uso de *software* e *notebooks* para leitura e armazenamento dos dados possibilita desenvolver equipamento de baixo custo, se comparado com medidores convencionais que são fornecidos por indústrias da área, considerando-se o valor agregado aos *displays* e teclados para procedimentos de calibração existentes nos equipamentos, além de módulos para armazenamento de dados (*datalogger*). Nesse sentido, as opções de calibração, seleção de parâmetros, mostragem e armazenamento dos dados foram também feitas por *software* desenvolvido apropriadamente para a aplicação.

O sistema possui interface *USB*, dessa forma, de posse de um *notebook* ou *PC*, o usuário poderá conectar-se ao equipamento e proceder a calibrações, leituras, registros, armazenamento e inclusive, a transmissão dos dados armazenados via internet através da plataforma *TCP/IP* (*Transmission Control Protocol / Internet Protocol*) ou sobre *GPRS* (*General Packet Radio Service*) com telefonia celular.

A utilização de microcomputadores viabiliza a disponibilização dos dados em gráfico em ambiente *Windows®* facilitando a visualização de variações dos parâmetros medidos em tempo real. Será possível, para futuras versões, a conexão de *display* (opcional) para observação dos parâmetros medidos sem o auxílio de microcomputador.

A Figura 6.16 ilustra o diagrama em blocos do circuito eletrônico proposto para leitura e transmissão dos sinais. A alimentação elétrica do sistema eletrônico poderá ser feita por rede elétrica 110/220V ou por baterias recarregáveis, a fim de tornar possível seu uso em campo para medições in loco.

Figura 6.16 – Diagrama eletrônico em blocos do sistema de leitura.

Os sinais provenientes dos circuitos eletrônicos serão coletados via *software* especialmente escrito para a aplicação que, além da visualização gráfica e numérica dos valores, também apresentará pequena tela gráfica na qual serão obtidos os valores de calibração dos eletrodos. Esses valores também poderão ser salvos em arquivos para futura interpretação.

Cabe enfatizar, que para as aplicações de microsensors que atualmente são feitas no Laboratório de Microsensors do LATAR – SHS/EESC-USP são utilizados instrumentos pesados e de alto custo como amperômetro pA HP® 4140B (R\$25.000,00) para microsensors amperométricos e um eletrômetro Keithley® 6517A (R\$23.000,00) para microsensors potenciométricos, além de placa de aquisição GPIB – National® (R\$4.000,00), micro computador *desktop* e monitor de vídeo conforme ilustra a Figura 6.17 e, a despeito do alto valor agregado, representam volume considerável de equipamentos, além da impossibilidade de aplicações em campo e que poderão ser substituídos pelo conjunto eletrônico proposto por este trabalho, trazendo considerável evolução e praticidade.

Figura 6.17 – Equipamentos para medições com microsensores do Laboratório de Microsensores – LATAR-SHS/EESC-USP.

6.6 – Validação dos microsensores, *software* e sistema de leitura

Para o sucesso deste trabalho foi imprescindível a validação dos eletrodos desenvolvidos, bem como, do sistema de leitura e *software* para validação dos mesmos de maneira a garantir a qualidade das medições em campo.

Para validação dos eletrodos produzidos foram realizados testes de calibração em laboratório a fim de se avaliar o tempo de resposta, tempo de amortecimento, tempo e tensão de polarização, estabilidade, repetitividade, sensibilidade à agitação e depleção, bem como, sensibilidade térmica e de variação de tensão dos circuitos eletrônicos, além de aspectos de manutenção necessária. Eletrodos foram instalados em ambientes agressivos, como no interior de reatores anaeróbios/aeróbios em funcionamento do SHS/EESC-USP por 3 meses para avaliação da vida útil de seus componentes.

Foram realizados ensaios nos quais foram impostas variações dinâmicas dos parâmetros em estudo (OD, POR e Temperatura) e, como referência, os arquivos das medições foram comparados com aqueles obtidos por meio de eletrodos comerciais, sob as mesmas condições de trabalho. Foi também observada a implantação de arquitetura de *software* adequada e que mantenha interface amigável com os usuários, cujas opções de calibração, leitura e registro tenham fácil acesso.

Todo o procedimento de manufatura e avaliação do método utilizado é descrito para que se realizem ponderações frente aos resultados obtidos em laboratório e em campo, de maneira precisa.

O escopo deste projeto previa a construção de um dispositivo de medição de Oxigênio Dissolvido, POR e Temperatura, através de microsensores. Entretanto, posteriormente, vislumbrada a versatilidade do equipamento eletrônico, foram incorporados sensores de outras

grandezas que, não obstante ao fato de não terem sido aplicadas em campo devido ao curto tempo para desenvolvimento dessa pesquisa, estarão disponíveis no equipamento que servirá ao Laboratório de Microssensores em futuras aplicações.

O equipamento construído tem capacidade para trabalhar com os seguintes tipos de microssensores e grandezas:

Sensores Amperométricos:

- Oxigênio Dissolvido (OD); e
- Peróxido de Hidrogênio.

Sensores Potenciométricos:

- POR;
- Potencial Hidrogeniônico (pH);
- Amônio; e
- Nitrato.

Podem ser conectados e utilizados dois sensores a cada vez, sendo um amperométrico e um potenciométrico. Podem ainda ser conectados dois sinais analógicos para registro via interface USB.

O equipamento em sua caixa definitiva pode ser visto na Figura 6.18 em sua tela de abertura. Ao ser energizado, aparece a tela de abertura informando a versão do equipamento, que foi construído com o apoio da empresa T&S Equipamentos Eletrônicos.

Figura 6.18 – Equipamento e tela de abertura.

Após 5s, a tela é alterada para a tela de operação e passa a indicar as grandezas que foram previamente selecionadas em menus que serão explanados a seguir.

Na Figura 6.19 (A e B) é mostrada a tela de Operação com equipamento aberto podendo ser visto o circuito eletrônico montado.

A

B

Figura 6.19 – A e B, Vistas internas do equipamento.

A configuração do equipamento é realizada através de telas específicas, apresentadas a seguir.

- **Tela Seleção:**

Esta tela é acessada pressionando-se o botão *MENU* por 2s e através das teclas de rolagento **↑** (*UP*) e **↓** (*DOWN*) escolhe-se a função entre: OPERAÇÃO, SELECIONAR SENSOR, CALIBRAÇÃO SENSOR e INSTRUMENTAÇÃO, CONFIGURAÇÃO (Figura 6.20).

Figura 6.20 – Tela de Seleção de Função.

- **Tela OPERAÇÃO:**

Caso pressionada a tecla *MENU*, volta-se para a tela da Figura 6.18.

- **Tela SELECIONAR SENSOR:**

Posicionando a barra de seleção sobre esta função e pressionando-se *MENU*, é mostrada a tela da Figura 6.21, na qual podem ser selecionados os sensores que estão conectados ao equipamento.

Figura 6.21 – Tela de Seleção de Sensor.

As teclas $\uparrow$ (*UP*) e $\downarrow$ (*DOWN*) selecionam o tipo de sensor e as teclas $\rightarrow$ (*RIGHT*) e $\leftarrow$ (*LEFT*), o tipo de grandeza. A confirmação se dá pela tecla *MENU*.

- **Tela CALIBRAÇÃO SENSOR:**

Através desta tela é possível proceder ao ajuste da curva de calibração dos sensores através de padrões externos.

Na Figura 6.22 é mostrada a tela de calibração das grandezas OD e pH, sendo que cada grandeza tem sua tela específica e os parâmetros são salvos para cada uma delas individualmente.

Desta forma o usuário, ao proceder a troca de sensor de uma grandeza para outra não precisa realizar nova calibração.

Figura 6.22 – Tela de Calibração.

- **Tela INSTRUMENTAÇÃO:**

Nesta tela são configurados os parâmetros de calibração de transdutores externos, com a finalidade de acompanhar grandezas em suas unidades originais.

Os parâmetros A e B da Figura 6.23 são respectivamente os coeficientes Angular e Linear da reta de calibração dos transdutores externos. Estas duas entradas são projetadas para receber sinais analógicos em tensões de 0 a 10Vdc ou em corrente no padrão 4 a 20mA.

Figura 6.23 – Tela de INSTRUMENTAÇÃO 1.

- **Tela CONFIGURAÇÃO:**

Nesta tela são programados parâmetros que envolvem diretamente as condições de *hardware* e comunicação *USB*.

Como pode ser observado na Figura 6.24, são configuráveis:

- *USB* - taxa de transmissão: 1, 10 e 100 amostras por segundo.
- Ganho da etapa analógica completa do sensor amperométrico:
 - 0,1 V/nA
 - 0,02 V/nA
 - 0,01 V/nA e,
 - 0,0033 V/nA.
- Filtro analógico: o circuito eletrônico tem um filtro que rejeita faixa de 60Hz para cada um dos canais (amperométrico e potenciométrico) que pode ser selecionado ou não. Quanto escolhida a opção “DIRETO”, o filtro não está conectado.

Figura 6.24 – Tela de INSTRUMENTAÇÃO 2.

6.7 – *Software* para a aplicação

Para leitura e registro das medições de dos parâmetros, foram produzidos *softwares* escritos em linguagem *LabVIEW®*, especialmente para essa aplicação.

A partir de testes efetuados em laboratório foi desenvolvida a apresentação geral de maneira a se buscar maior simplicidade com a melhor interação possível com o usuário. O *software* apresenta janela gráfica e opções de calibração dos microssensores, abertura e arquivamento de dados de maneira simples e prática. Dados arquivados ficam disponibilizados em pastas no formato

.txt e podem ser abertos em outros programas (*Microsoft Excel* - por exemplo), o que gera grande facilidade e traz a este sistema um atrativo diferenciado.

O conjunto foi apresentado a usuários em laboratórios que corroboraram na avaliação final e para possíveis sugestões finais que foram implementadas ao sistema na versão final.

Nas Figuras 6.25, (A e B) é possível se visualizar as telas do *software* desenvolvido, sua janela gráfica e opções de calibração em ambiente *Windows*®.

A)

B)

Figura 6.25 – Telas *software* para leitura e registro. A) pasta de calibração OD; B) pasta de calibração POR.

6.8 – Avaliações dos Microssensores

6.8.1 – Microssensores de Oxigênio Dissolvido

6.8.1.1 – Polarograma de célula de Clark

A polarização dos eletrodos amperométricos tipo Clark ocorre em torno de 800mV e a redução do oxigênio é ativada entre 400 a 1200mV, o que justifica a necessidade de voltagem em torno de 800mV, obtida a partir de fonte de alimentação estável incluída nos circuitos eletrônicos.

A célula de Clark é fundamentada no conhecido eletrodo de referência Ag/AgCl (*half-cell*) (anodo) e um metal nobre como paládio, ouro ou platina (catodo). Dessa forma, o O₂ que permeia a membrana seletiva ao gás é reduzido na superfície do catodo e ocorre ganho de 4 elétrons, assim, a variação de corrente que ocorre no circuito é diretamente proporcional à redução de oxigênio que ocorre no catodo (consumo de O₂).

Foi observado que alguns fabricantes utilizam diferentes tensões de polarização, sempre dentro da faixa entre 400mV a 1,2V. Assim, foi elaborado em laboratório, um polarograma para verificação da tensão de polarização dos eletrodos polarográficos (Figura 6.26).

Figura 6.26 – Polarograma de eletrodo tipo Clark.

Nesse polarograma, foi obtida a resposta de um eletrodo adequadamente polarizado e calibrado, ao passo que, a tensão de polarização foi variada (acrescida) em -0,1V a partir de -0,5V até -1,0V. Foi possível se observar que, sob a tensão de polarização de -0,8V, ocorre estabilidade de leitura, ou seja, pequenas variações na tensão de polarização que podem ocorrer, afetam menos a resposta do eletrodo. Como é desejável que a corrente de polarização seja a menor possível, para se

evitar a degradação dos componentes internos, foi adotada a tensão de 800mV para o desenvolvimento deste trabalho.

6.8.1.2 – Repetitividade das medições

Foi elaborado teste em laboratório para verificação da estabilidade de leitura e repetitividade dos microsensores de OD.

Nesse experimento, foi criada uma câmara com um Becker contendo 500mL de água deionizada estabilizada em temperatura de 25 °C. O recipiente contou com tampa perfurada para que se criasse atmosfera estável no interior do Becker. Um microeletrodo de oxigênio dissolvido previamente calibrado foi introduzido no Becker, ao passo que, por meio de mangueiras e válvulas foi invertida a aspersão de O₂ e N₂ no meio líquido em análise.

Como resultado, por meio da Figura 6.27 nota-se a estabilidade e velocidade de resposta, além da alta repetitividade dos eletrodos desenvolvidos.

Figura 6.27 – Gráfico teste de repetitividade de microsensores de OD.

Foi constatada a velocidade de resposta entre 1 e 5 segundos (95% do valor de saturação). A corrente observada é independente de mistura, turbulência ou agitação (*stirring*) e uma diferença de 5% na corrente elétrica que ocorre com mistura ou turbulência é considerada aceitável.

6.8.1.3 – Resolução de leitura

Foram instalados microssensores de OD em Becker contendo água deionizada saturada de O_2 a 25 °C. Depois de observada a plena estabilidade nas leituras, foi imposta leve agitação por meio de sistema de agitação magnético. Na Figura 6.28 observam-se as flutuações de leitura em decorrência das variações de aeração do meio onde a escala de leitura atinge três casas decimais, com alta velocidade de resposta; o que seria impossível de se obter com o uso de macro eletrodos.

Figura 6.28 – Gráfico de verificação da sensibilidade de leitura de microssensores de OD.

6.8.1.4 – Efeito da depleção

Foi elaborado teste para avaliação e comparação do efeito da depleção do gás (O_2) promovido pelo consumo (redução) do oxigênio no interior dos eletrodos. Tal efeito é bastante conhecido e responsável por proporcionar graves erros de leitura em medições da concentração de oxigênio dissolvido em volumes de amostra relativamente pequenos e confinados.

Em laboratórios, onde a análise de O_2 é feita rotineiramente, não é rara a observação de usuários que acondicionam a amostra líquida em Becker e com o auxílio de agitadores magnéticos impõem agitação na amostra visando estabilizar as leituras que, de outra maneira, apresentam declive acentuado e rápido – efeito da depleção. Entretanto, ao se impor agitação nas amostras ocorre outro erro grave; a adição de O_2 promovida pelo contato (e turbulência) da camada superficial do líquido com a atmosfera.

A utilização de microssensores para análises laboratoriais apresenta vantagem inquestionável no que concerne ao efeito da depleção. Por meio da Figura 6.29 é possível se visualizar as diferenças entre os microssensores e macro sensores de OD em teste efetuado em laboratório. Em um volume de água deionizada de 500mL a 25 °C, previamente saturado de O_2 , foi instalado um

microsensor de OD sem qualquer agitação no meio. As medições foram aquisicionadas e registradas durante 20 minutos. Posteriormente, o mesmo Becker foi novamente saturado com O_2 e dessa vez um macro sensor de OD da marca YSI modelo 5100 foi inserido. Novamente as medições foram aquisicionadas e registrada durante 20 minutos.

Figura 6.29 – Gráfico de teste de depleção de OD em micro e macro sensor.

Mediante a Figura 6.29 é possível observar a expressiva diferença entre os registros de OD. O microsensor de OD não apresenta depleção dado a diminuta quantidade de O_2 que é reduzido em seu interior para gerar os sinais elétricos de corrente medida, ao passo que, nas medições dos macrosensores o decaimento dos sinais é bastante expressivo e em apenas 2 minutos de medição houve cerca de 40% de redução do valor de saturação inicialmente medido e esse decaimento se acentuou até 10 minutos da medição, cegando a cerca de 70% do valor de saturação. Pequenas flutuações nas medições também puderam ser observadas nos macro sensores.

6.9 – Conjunto de eletrodos para a aplicação em campo

Para a aplicação no reservatório do Lobo, foi elaborado um arranjo compacto contendo os microsensores de oxigênio dissolvido, POR e temperatura de maneira a mantê-los unidos em um único *pack*.

Depois de instalada a capa protetora da ponta dos microeletrodos e os cabos de conexão elétrica, os sensores foram posicionados paralelamente e unidos por meio da aplicação de tubos termocontráteis. A isolação elétrica das emendas também foi feita com tubos termocontráteis, que proporcionam excelente isolação elétrica e impedem a penetração de água.

A partir da Figura 6.30 é possível se visualizar o conjunto de sensores pronto para aplicação e uma escala, na qual observamos a medida final aproximadamente 10cm do conjunto pronto contendo os três microsensores.

Figura 6.30 – Conjunto de sensores pronto para aplicação.

Na Figura 6.31 é mostrado o *pack* de microsensores em ângulo no qual se obteve a medição de sua largura, com aproximadamente 8mm.

Figura 6.31 – Medição da largura dos microsensores.

Como recurso para aplicação em campo, foram produzidos microssensores sobressalentes para o caso de eventual quebra ou constatação de falhas. A Figura 6.32 mostra um pequeno estojo plástico contendo eletrodos reserva.

Figura 6.32 – Estojo plástico contendo eletrodos de OD e POR reservas.

O *pack* de microssensores foi pesado em balança analítica e o peso do conjunto completo contendo os 3 sensores foi de apenas 7,8g. Em termos práticos, além de menor volume e peso de equipamento a serem transportados para avaliações em campo, o volume reduzido do *pack* de eletrodos possui importante característica; o conjunto oferece menor força de arrasto quando instalados em embarcações em movimento para obtenção de perfis. Um pequeno peso de 500g foi adicionado aos eletrodos, para proporcionar estabilidade na profundidade de leitura. O peso foi construído a partir de uma bola plástica de 75mm de diâmetro que, posteriormente, foi preenchida com argamassa de concreto e um gancho de arame de aço inox para fixação de um *clip* girador, para evitar torções na corda de fixação.

O conjunto completo contendo os três eletrodos (OD, POR e Temperatura), 2 metros de corda, o peso de 500g, abraçadeiras e girador pesou 570g.

Não existe conceito que defina a profundidade exata para medições dos parâmetros físico-químicos para avaliação da qualidade de um corpo hídrico, na verdade, todas as profundidades são de interesse, pois cada uma delas apresenta reações distintas, em função da pressão, luminosidade, temperatura (estratificação), turbulência, vazão e inúmeros outros fatores. Dessa forma, a definição da profundidade de medição está relacionada ao tipo de investigação que definida para tal proposta.

Optou-se pela profundidade de 50cm como padrão para as medições efetuadas, considerando-se que a esta profundidade, foi possível aproximar-se consideravelmente das margens

sem que os eletrodos tocassem o fundo do reservatório, pois nesta pesquisa, o objeto principal recai no método de trabalho e comparação, além de sua aplicação em campo.

O controle dessa profundidade para posicionamento dos sensores foi feito por meio de uma corda de *nylon* fixada ao peso de 500g em uma das extremidades e uma boia de isopor fixada a cerca de 50cm da extremidade sensível dos microsensores. Os cabos para conexão elétrica dos eletrodos foram unidos à corda por meio de abraçadeiras de *nylon Hellermann* conforme ilustra a Figura 6.33.

Figura 6.33 – Arranjo dos microsensores para aplicação no reservatório.

A desvantagem do método utilizado para fixação da profundidade dos microsensores reside na força de arrasto promovida pelo deslocamento do barco, e que, naturalmente, desloca os sensores em direção à superfície da água no sentido da popa da embarcação. Essa força aumenta na proporção em que a velocidade da embarcação aumenta e tal fenômeno pode ocasionar erros nas medições, no que concerne a fixação da profundidade de leitura na água.

Um método mais eficiente e muito utilizado para se evitar tal erro, consiste na fixação dos sensores por meio de haste rígida presa na borda da embarcação, entretanto, tal método também apresenta inconveniências como: comprometimento da estrutura da embarcação, possibilidade de causar danos às sondas em caso de choque com bancos de areia, galhos ou outros objetos submersos e comprometimento na hidrodinâmica da embarcação (quando de pequeno porte como é o caso), pode ainda; oferecer riscos à navegação. Mesmo utilizando-se esse método, existe um movimento de elevação da proa da embarcação na medida em que a velocidade se acentua, o que também promove erros na definição da profundidade das sondas.

Considerando-se tal argumento, o arranjo com as sondas foi ajustado para profundidade de 50cm a partir da “correção” no comprimento da corda, considerando-se o ângulo de deslocamento imposto pela força de arrasto. A Figura 6.34 ilustra o procedimento para tal correção.

Figura 6.34 – Ilustração da ação da força de arrasto nos eletrodos e sua influência na definição da profundidade de leitura.

6.10 – Condições climáticas predominantes no reservatório do Lobo

A área onde se localiza o reservatório do Lobo é predominantemente marcada por períodos de verão úmido entre os meses de novembro e abril, e, inverno seco de maio a outubro, entretanto, o ano de 2014 foi marcado por características atípicas com a ocorrência de verão extremamente seco e quente. Portanto, com ausência de chuvas nos dias que precederam as medições e coletas de amostras.

As coletas de amostras e a aquisição de dados foram realizados em dia típico experimental 19 de maio de 2014, com umidade relativa mínima de 41,97% e máxima de 97,2% e pouca nebulosidade. Os ventos ocorreram predominantemente em direção Norte, com velocidade entre 0,1 e 2,8m/s durante o dia. A pressão de saturação média do vapor foi de 12,3mm/Hg. Chuvas = 0mm. Pressão Atmosférica média 698,8mmHg.

A temperatura mínima do ar registrada foi de 11,9°C e a máxima de 27,1°C.

Os dados climáticos foram obtidos por meio da estação meteorológica do CRHEA, situado às margens do reservatório do Lobo.

6.11 – Descrição dos procedimentos em campo

Para a obtenção dos dados, foi utilizada embarcação motorizada de pequeno porte, constituída por um barco de alumínio da marca Pantanaltica® ano 2004, de 4,98 metros de comprimento e 1 metro de largura média e um motor de popa da marca EVINRUUD® de 15HP. A navegação foi conduzida com velocidade constante (± 2 km/h).

O *pack* de sensores foi fixado na borda posterior direita da embarcação, dessa forma não esteve sujeita às turbulências causadas pelo motor de popa. Os sensores foram fixados por meio da corda de *nylon* de 6mm, de maneira a manter a profundidade dos sensores a 50cm da superfície, considerando-se o arrasto proporcionado pelo deslocamento da embarcação.

A Figura 6.35 (A e B) mostra o posicionamento dos sensores na borda da embarcação.

Figura 6.35 – A e B sensores fixados na borda da embarcação.

No primeiro banco próximo à proa da embarcação e ao lado dos sensores para melhor monitoramento, foi montado o *setup* com os equipamentos: notebook, equipamento de leitura, recipientes para coletas, soluções padrão para calibração dos microsensores, caderno de anotações, sensores reserva, etc., apresentado na Figura 6.36.

Figura 6.36 – *Setup* montado para operação do sistema.

Dado a facilidade em se definir o numero de coletas aquisicionadas a cada tempo (via *software*), optou-se pela taxa de aquisição de 1 ponto a cada 3 minutos, mas o sistema possibilita aquisições com tempo mínimo de até 1pps (pontos por segundo). As medições tiveram inicio no ponto designado “ponto 1”, na entrada do rio Itaqueri.

Considerando-se o comprimento do reservatório de 6.370 metros (CALIJURI, 1988), com a aquisição de 1 ponto a cada 3 minutos, foram obtidos 65 pontos de aquisição de dados, com distância entre pontos de aproximadamente 98 metros, o que representa uma resolução espacial de alta qualidade para avaliações limnológicas. As sondas foram posicionadas em profundidade de 50cm da superfície da água, com velocidade média da embarcação de 3kmh⁻¹.

A definição de quantos pontos de coleta de dados são necessários é bastante sugestiva e pode variar de acordo com cada caso, ou de acordo com a resolução gráfica que se deseja obter; onde deve-se considerar:

- O numero de afluentes;
- Regiões de despejo;
- APPs;
- Áreas urbanizadas ribeirinhas; e
- Comprimento do reservatório ou rio e etc.

Em termos práticos, o número e os tipos de ocorrências que constam do cenário às margens de um reservatório ou rio, contribui com as características limnológicas do corpo d'água e podem efetivamente ser ou não contribuintes de seu grau de contaminação ou trofia.

No caso do reservatório do Lobo, a aquisição de 65 pontos distribuídos longitudinalmente e obtidos em trajetória central no reservatório, oferece densidade de dados que possibilitou a boa qualidade do monitoramento no decorrer do trajeto em direção à barragem.

A coleta de dados teve início na entrada do Rio Itaqueri (ponto 1 da Figura 10) em trajetória longitudinal de aproximadamente 6.340m sentido à barragem do reservatório (ponto 65). O ensaio teve início às 8:15:17 horas do dia 19 de maio de 2014, e foi finalizado às 11:27:17 horas, portanto, com duração de 3 horas e 12 minutos.

7 – APRESENTAÇÕES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 – Resultados gerais de OD, POR e Temperatura.

Por meio da Figura 7.1 é apresentado o percurso feito para aquisição de dados. Devido à grande quantidade de pontos de leitura e a dificuldade em se apresentar graficamente esse volume de dados, foram enumerados os pontos de coleta para identificação.

Na Tabela 7.1, são apresentados os valores obtidos de OD, POR, Temperatura, Dia, Hora, posição *GPS* e o número do ponto de coleta correspondente.

O sistema de aquisição salva os dados no formato *.txt* e posteriormente foram exportados para o Microsoft® Excel para processamento dos dados e plotagem dos gráficos.

Figura 7.1 – Foto aérea do reservatório do Lobo e a trajetória da embarcação com pontos de medição.

Tabela 7.1: Resultados obtidos pelo sistema de medição com micros sensores.

PONTO (Nº)	TEMPERATURA AR (°C)	TEMPERATURA ÁGUA (°C)	OD (mgL ⁻¹)	POR (mV)	COORDENADAS (GPS)	DIA DD/MM/AAAA	HORA HH:MM:SS
1	25,1	20,3	7,82	472	S 22 12 976 W 47 52 508	19/05/2014	08:15:17
2	25,1	20,3	7,82	472	S 22 12 259 W 47 52 521	19/05/2014	08:18:17
3	25,1	20,3	7,82	475	S 22 12 928 W 47 52 535	19/05/2014	08:21:17
4	25,1	20,4	7,84	478	S 22 12 892 W 47 52 549	19/05/2014	08:24:17
5	25,1	20,5	8,1	480	S 22 12 860 W 45 52 568	19/05/2014	08:27:17
6	25,1	20,6	8,27	482	S 22 12 830 W 47 52 583	19/05/2014	08:30:17
7	25,1	20,7	8,67	483	S 22 12 781 W 47 52 603	19/05/2014	08:33:17
8	25,1	20,9	9,21	485	S 22 12 733 W 47 52 620	19/05/2014	08:36:17
9	25,1	21,1	9,33	487	S 22 12 684 W 47 52 638	19/05/2014	08:39:17
10	25,1	21,1	9,4	490	S 22 12 640 W 47 52 657	19/05/2014	08:42:17
11	25,1	21,2	9,42	490	S 22 12 605 W 47 52 670	19/05/2014	08:45:17
12	25,1	21,2	9,42	491	S 22 12 581 W 47 52 689	19/05/2014	08:48:17
13	25,2	21,1	9,43	491	S 22 12 540 W 47 52 719	19/05/2014	08:51:17
14	25,2	21	9,42	492	S 22 12 500 W 47 52 742	19/05/2014	08:54:17
15	25,2	21	9,43	492	S 22 12 456 W 47 52 759	19/05/2014	08:57:17
16	25,2	21	9,44	492	S 22 12 407 W 47 52 776	19/05/2014	09:00:17
17	25,2	21	9,44	489	S 22 12 353 W 47 52 795	19/05/2014	09:03:17
18	25,2	21	9,44	485	S 22 12 299 W 47 52 816	19/05/2014	09:06:17
19	25,2	21	9,45	483	S 22 12 255 W 47 52 834	19/05/2014	09:09:17
20	25,2	21,1	9,46	482	S 22 12 913 W 47 52 856	19/05/2014	09:12:17
21	25,2	21,1	9,46	479	S 22 12 143 W 47 52 885	19/05/2014	09:15:17
22	25,2	21,1	9,45	478	S 22 12 094 W 47 52 911	19/05/2014	09:18:17
23	25,2	21,1	9,49	478	S 22 12 036 W 47 52 939	19/05/2014	09:21:17
24	25,2	21,1	9,5	478	S 22 11 967 W 47 52 975	19/05/2014	09:24:17
25	25,2	21,1	9,6	478	S 22 11 925 W 47 53 015	19/05/2014	09:27:17
26	25,2	21,1	9,64	476	S 22 11 892 W 47 53 043	19/05/2014	09:30:17
27	25,3	21,1	9,67	476	S 22 11 852 W 47 53 078	19/05/2014	09:33:17
28	25,3	21,2	9,68	476	S 22 11 824 W 47 53 111	19/05/2014	09:36:17
29	25,3	21,2	9,68	476	S 22 11 793 W 47 53 140	19/05/2014	09:39:17
30	25,3	21,2	9,68	476	S 22 11 760 W 47 53 180	19/05/2014	09:42:17
31	25,3	21,2	9,67	475	S 22 11 724 W 47 53 220	19/05/2014	09:45:17
32	25,3	21,1	9,65	473	S 22 11 680 W 47 53 261	19/05/2014	09:48:17
33	25,3	21,1	9,65	473	S 22 11 635 W 47 53 303	19/05/2014	09:51:17
34	25,3	21,1	9,64	473	S 22 11 589 W 47 53 349	19/05/2014	09:54:17
35	25,3	21,1	9,64	473	S 22 11 548 W 47 53 368	19/05/2014	09:57:17
36	25,3	21,1	9,65	471	S 22 11 500 W 47 53 417	19/05/2014	10:00:17
37	25,3	21	9,65	471	S 22 11 456 W 47 53 452	19/05/2014	10:03:17
38	25,4	20,8	9,65	468	S 22 11 404 W 47 53 485	19/05/2014	10:06:17
39	25,4	20,5	9,64	468	S 22 11 357 W 47 53 520	19/05/2014	10:09:17
40	25,4	20,3	9,58	465	S 22 11 319 W 47 53 545	19/05/2014	10:12:17
41	25,4	20,2	9,58	464	S 22 11 277 W 47 53 574	19/05/2014	10:15:17
42	25,4	20,1	9,57	463	S 22 11 222 W 47 53 604	19/05/2014	10:18:17
43	25,4	19,9	9,44	460	S 22 11 181 W 47 53 623	19/05/2014	10:21:17
44	25,4	19,9	9,44	459	S 22 11 133 W 47 53 654	19/05/2014	10:24:17
45	25,4	19,8	9,4	455	S 22 11 090 W 47 53 679	19/05/2014	10:27:17
46	25,4	19,8	9,41	450	S 22 11 049 W 47 53 705	19/05/2014	10:30:17
47	25,4	19,8	9,41	448	S 22 11 004 W 45 53 748	19/05/2014	10:33:17
48	25,4	19,8	9,4	447	S 22 10 941 W 47 53 790	19/05/2014	10:36:17
49	25,5	19,8	9,3	446	S 22 10 876 W 47 53 834	19/05/2014	10:39:17
50	25,5	19,8	9,2	445	S 22 10 835 W 47 53 863	19/05/2014	10:42:17
51	25,5	19,9	9,1	443	S 22 10 787 W 47 53 905	19/05/2014	10:45:17
52	25,5	19,9	9	443	S 22 10 735 W 47 53 933	19/05/2014	10:48:17
53	25,5	20	9	443	S 22 10 690 W 47 53 966	19/05/2014	10:51:17
54	25,5	20	8,9	443	S 22 10 641 W 47 53 991	19/05/2014	10:54:17
55	25,6	20	8,8	443	S 22 10 600 W 47 54 015	19/05/2014	10:57:17
56	25,6	20	8,7	442	S 22 10 559 W 47 54 035	19/05/2014	11:00:17
57	25,6	20,1	8,6	442	S 22 10 505 W 47 54 070	19/05/2014	11:03:17
58	25,6	20,3	8,55	442	S 22 10 460 W 47 54 093	19/05/2014	11:06:17
59	25,6	20,4	8,45	442	S 22 10 402 W 47 54 133	19/05/2014	11:09:17
60	25,6	20,6	8,41	442	S 22 10 355 W 47 54 166	19/05/2014	11:12:17
61	25,6	20,6	8,41	441	S 22 10 313 W 47 54 187	19/05/2014	11:15:17
62	25,6	20,7	8,39	441	S 22 10 256 W 47 54 186	19/05/2014	11:18:17
63	25,6	20,7	8,37	441	S 22 10 194 W 47 54 184	19/05/2014	11:21:17
64	25,6	20,7	8,34	441	S 22 10 144 W 47 54 172	19/05/2014	11:24:17
65	25,6	20,8	8,34	441	S 22 10 109 W 47 54 178	19/05/2014	11:27:17

Com o deslocamento longitudinal da embarcação sentido à barragem foi possível obter perfis de oxigênio dissolvido, POR e temperatura de maneira a gerar gráficos que possibilitam a visualização das alterações no decorrer do trajeto. Muitas dessas alterações são decorrentes da entrada de cargas orgânicas no reservatório e o sistema possibilita a visualização de alterações, mesmo que essas cargas sejam despejadas de maneira oculta ou indireta.

7.2 – Perfil de Oxigênio Dissolvido

Os dados referentes à concentração de oxigênio dissolvido a partir de referencial de posicionamento mostrado na Figura 7.1 do reservatório do Lobo são apresentados isoladamente no gráfico da Figura 7.2, lembrando que o ponto 1 corresponde ao extremo sul do reservatório (rio Itaqueri) e o ponto 65 corresponde a barragem (área norte).

Figura 7.2 – Concentração de OD no reservatório do Lobo a 50cm de profundidade (19/05/2014).

No ponto inicial da coleta de dados com o sistema de monitoramento com microssoesores, (ponto 1 – rio Itaqueri) as concentrações de OD ($7,82\text{mg/L}^{-1}$) correspondem aos menores valores obtidos durante todo o trajeto longitudinal do reservatório e estão relacionadas com despejos contidos no rio, que tem origem na cidade de Itirapina – SP e recebe os efluentes do sistema de tratamento de esgoto daquele município e decomposição de macrófitas aquáticas.

No decorrer do trajeto é observada uma rápida recuperação do Oxigênio Dissolvido, que é favorecida pelos ventos, pela diluição e pela autodepuração. Nas proximidades das áreas urbanizadas e com maior densidade de residências às margens do reservatório, ocorre a diminuição progressiva do OD, lembrando que a região não possui tratamento de esgoto e as centenas de residências existentes possuem fossas com tanques sépticos; além disso, as atividades de lazer às margens dessa represa provocam poluição difusa.

As medições mantiveram valores entre $7,82$ e $9,68\text{mgL}^{-1}$ (diferença de $1,86\text{mgL}^{-1}$) sendo que, as maiores concentrações de OD foram observadas em frente a região reflorestada com eucalipto, portanto, pouco urbanizadas.

Quando comparadas às medições feitas por Medeiros (2001) que constam da Tabela 4.1, pode-se observar a elevação nos valores médios referenciados pelo autor, que se mantiveram entre $6,9$ e $8,9\text{mgL}^{-1}$. Tal elevação das concentrações de OD possui estreita ligação com a temperatura, incidência dos ventos e floração das algas.

7.3 – Perfil de Potencia de Óxi-redução

Os dados referentes à medição de POR com referencial de posicionamento são apresentados no gráfico da Figura 7.3.

Figura 7.3 – Medições de POR no reservatório do Lobo a 50cm de profundidade (19/05/2014).

As variações observadas nas medições de POR são características de ambientes aeróbios de caráter oxidante e compatíveis com as variações espaciais de oxigênio dissolvido. As medições observadas de POR apresentam-se menores em regiões onde a carga orgânica é maior, como na entrada do rio Itaqueri e nas regiões onde há maior densidade de residências e poluição difusa.

O valor máximo medido de POR foi de 492mV e o menor valor foi 441mV durante todo o trajeto. Medeiros (2001) referência na Tabela 4.2, valores de POR entre 510 e 578mV, portanto, com caráter mais oxidante para aquela ocasião, não obstante, o fato de as concentrações de OD e medições de temperatura terem apresentado valores menores.

Esse fato permite inferir que desde aquela ocasião (2001) até o presente (2014), ocorreram alterações na qualidade da água, com ação negativa.

7.4 – Perfil de Temperatura da Água

Os dados referentes às medições de temperatura da água são apresentados no gráfico da Figura 7.4 também vinculados a seu referencial de posicionamento no reservatório.

Os valores das medições de temperatura da água são de fundamental importância para a interpretação dos resultados.

Figura 7.4 – Temperatura da água no reservatório do Lobo a 50cm de profundidade (19/05/2014).

Por meio da Figura 7.4, pôde-se observar variações na temperatura da água durante o trajeto da embarcação com medições que variam entre a temperatura mínima de $19,8^{\circ}\text{C}$ e a máxima de $21,2^{\circ}\text{C}$, (diferença de $1,4^{\circ}\text{C}$) e estão relacionadas à estratificação, canalização do vento e às regiões de maior mistura.

7.5 – Perfil de Temperatura do Ar

Os dados referentes às medições de temperatura do ar são mostrados no gráfico da Figura 7.5 também vinculados a seu referencial de posicionamento no reservatório, que consta da Figura 7.1.

Figura 7.5 – Medições de temperatura do ar no reservatório do Lobo a 50cm da superfície (19/05/2014).

As medições de temperatura do ar foram feitas também com o uso do componente LM35 e estavam sujeitas às influências do deslocamento da embarcação durante o trajeto (vento), bem como, às variações temporais que são naturais durante o decorrer do dia e radiação solar, dessa forma, variações térmicas do ar foram registradas como simples referencial, sendo que, a temperatura mínima registrada foi de $25,1^{\circ}\text{C}$ e a máxima de $25,6^{\circ}\text{C}$, portanto, com uma diferença de apenas $0,5^{\circ}\text{C}$ entre o início e o término das medições.

7.6 – Análises físico-químicas de amostras coletadas

Foram coletadas amostras de água do reservatório em recipientes plásticos de 2 litros, em 10 pontos distintos. Os pontos foram classificados como E1, E2, E3, E4 e E5 em alusão à pontos de coleta situados na região central do reservatório, em um eixo longitudinal (sentido Sul – Norte). O ponto E1 localiza-se na entrada do rio Itaqueri e o ponto E5 localiza-se junto à barragem do reservatório. Além dos pontos de coleta localizados no eixo, também foram coletadas 5 amostras em pontos auxiliares, que foram discriminadas como A1, A2, A3, A4 e A5.

As amostras foram coletadas a 50cm de profundidade no reservatório foram rotuladas e acondicionadas em caixa térmica contendo gelo e, aproximadamente 3 horas após a coleta, foram encaminhadas ao Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP para análises.

Foram também coletados, separadamente, mais 200mL⁻¹ nos mesmos pontos de coleta em frasco de vidro âmbar. Os frascos foram previamente tratados com Lugol (solução de I₂ (1%) em equilíbrio com KI (2%) em água destilada, empregado como desinfetante, antisséptico e conservante. Essas coletas também foram mantidas em caixa térmica resfriada com gelo. Posteriormente, foram encaminhadas ao Laboratório Biotace do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP para identificação da flora algal, além de sua distribuição espacial no reservatório.

Por meio da Figura 7.6 é possível se visualizar os pontos de coleta e sua distribuição no reservatório do Lobo.

Tais pontos de coleta foram estrategicamente escolhidos, de maneira a incluir os locais de entrada dos afluentes, regiões centralizadas do reservatório e de sua barragem, além da área onde existe maior densidade de residências e poluição difusa.

Figura 7.6 – Pontos de coleta de amostras no reservatório do Lobo.

A Figura 7.7 apresenta fotos dos 5 pontos com designação E (Eixo) de coleta e suas respectivas coordenadas de localização por *GPS*.

Figura 7.7 – Apresentação de pontos de coleta com designação E (Eixo).

A Figura 7.8 apresenta com fotos dos 5 pontos com designação A (Auxiliar) de coleta e suas respectivas coordenadas de localização por *GPS*.

Figura 7.8 – Apresentação de pontos de coleta com designação A (Auxiliares).

A Tabela 7.2 apresenta os resultados das análises das amostras coletadas nos pontos E1, E2, E3, E4, e E5. As análises foram efetuadas de acordo com a 22ª edição do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1999). O método utilizado para as determinações de OD, POR e temperatura foi a aplicação dos microssensores e do sistema proposto, considerando-se a necessidade de essas determinações serem feitas *in loco*.

Análises adicionais proferidas nos pontos designados A1, A2, A3, A4, e A5 são classificadas na Tabela 7.3, e também foram efetuadas de acordo com a 22ª edição do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1999).

Embora não faça parte do contexto desta pesquisa, na Tabela 9.2 foram incluídos padrões de qualidade para corpos d'água, caracterizado na Classe 1; Classe 2 e Classe 3 das Resoluções CONAMA 357 de 18/03/2005, para se ter comparações sobre a qualidade da água do reservatório do Lobo.

Tabela 7.2: Resultados das análises nos pontos com designação E (Eixos)

PARÂMETROS	UNIDADES	E1	E2	E3	E4	E5	MÉTODO REFERÊNCIA	CONAMA CLASSE 1	CONAMA CLASSE 2	CONAMA CLASSE 3
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	(mg.L ⁻¹)	7,82	9,4	9,6	9,4	8,3	Amperométrico	>6mg.L ⁻¹	>5mg.L ⁻¹	>4mg.L ⁻¹
POR	mV	472	490	476	450	441	Potenciométrico	NSA	NSA	NSA
TEMPERATURA DA ÁGUA	°C	20,3	21,3	21,2	19,8	20,8	LM35	NSA	NSA	NSA
TEMPERATURA DO AR	°C	25,1	22	25,1	25,2	25,2	LM35	NSA	NSA	NSA
COLIFORMES TOTAIS	(UFC.100mL ⁻¹)	1,2 x 10 ⁵	5,9 x 10 ³	3,4 x 10 ²	3,7 x 10 ²	4,3 x 10 ²	SM 9222 B	<200/100mL	<1000/100mL	<2500/100mL
ESCHERICHIA COLI	(UFC.100mL ⁻¹)	9,8 x 10 ²	01	01	01	01	SM 9222 B	NSA	NSA	NSA
CONDUTIVIDADE	(µS.cm ⁻¹)	26,02	14,96	15,26	15,13	14,74	SM 2510 B	NSA	NSA	NSA
COR	(Pt-Co)	163	137	115	109	95	SM 2120 E	Natural mg Pt/L	<75mg Pt/L	NSA
DQO	(mgO ₂ .L ⁻¹)	36	29	39	28	21	SM 5220 D	NSA	NSA	NSA
PROFUNDIDADE MÁX. DISCO DE SECCHI Z _{DS}	m	0,50	0,70	0,80	0,80	0,90	-	NSA	NSA	NSA
FÓSFORO TOTAL	(mgP.L ⁻¹)	0,13	0,06	0,08	0,05	0,03	SM 4500-P E	<0,020mg/L ⁻¹	<0,050mg/L ⁻¹	<0,075mg/L ⁻¹
NITROGÊNIO AMONIACAL	(mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	0,16	0,02	0,06	0,03	0,07	SM 4500-NH ₃ D	*<1,0mg/L ⁻¹	*<1,0mg/L ⁻¹	*5,6mg/L ⁻¹
NITROGÊNIO NITRATO	(mg N-NO ₃ .L ⁻¹)	0,29	0,04	0,05	0,07	0,07	SM 4500-NO ₃ B	<10,0mg/L ⁻¹	<10,0mg/L ⁻¹	10,0mg/L ⁻¹
NITROGÊNIO NITRITO	(mg N-NO ₂ .L ⁻¹)	0,005	< 0,001	0,005	< 0,001	< 0,001	SM 4500-NO ₂ B	<1,0mg/L ⁻¹	<1,0mg/L ⁻¹	1,0mg/L ⁻¹
NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL	(mg N.L ⁻¹)	14	8	11	28	33	SM 4500-NTKB	NSA	NSA	NSA
pH	Unidade de pH	7,14	7,13	8,43	8,35	7,87	SM 4500-H ⁺ B	6 a 9	6 a 9	6 a 9
SÓLIDOS TOTAIS	(mg.L ⁻¹)	55	65	119	90	49	SM 2540 B	NSA	NSA	NSA
SÓLIDOS TOTAIS FIXOS	(mg.L ⁻¹)	10	13	30	30	14	SM 2540 E	NSA	NSA	NSA
SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS	(mg.L ⁻¹)	45	52	89	60	35	SM 2540 E	NSA	NSA	NSA
SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS	(mg.L ⁻¹)	37	53	115	81	41	SM 2540 G	<500mg/L ⁻¹	<500mg/L ⁻¹	<500mg/L ⁻¹
SÓLIDOS DISSOLVIDOS FIXOS	(mg.L ⁻¹)	6	8	29	29	7	SM 2540 G	NSA	NSA	NSA
SÓLIDOS DISSOLVIDOS VOLÁTEIS	(mg.L ⁻¹)	31	45	86	52	34	SM 2540 G	NSA	NSA	NSA
TURBIDEZ	(NTU)	20,0	15,0	13,8	14,1	11,6	SM 2130 B	<40UNT	<40UNT	<100UNT
TOC	(mg C.L ⁻¹)	10,49	8,485	13,10	8,340	7,943	SM 5310 B	NSA	NSA	NSA
DBO	(mgO ₂ .L ⁻¹)	13,6	11,1	17,1	10,8	10,3	SM 5310 B	<3mg/L ⁻¹ O ₂	<5mg/L ⁻¹ O ₂	<10mg/L ⁻¹ O ₂

NSA Parâmetro não se aplicam na classificação CONAMA.
 Enquadramento como CLASSE 1 – Águas doces - CONAMA – Res. 357, (2005).
 Enquadramento como CLASSE 2 – Águas doces - CONAMA – Res. 357, (2005).
 Enquadramento como CLASSE 3 – Águas doces - CONAMA – Res. 357, (2005).

Tabela 7.3: Resultados das análises dos pontos com designação A (Auxiliares)

PARÂMETROS	UNIDADES	A1	A2	A3	A4	A5	MÉTODO REFERÊNCIA	CONAMA CLASSE 1	CONAMA CLASSE 2	CONAMA CLASSE 3
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	(mg.L ⁻¹)	7,82	9,8	9,3	8,9	8,6	Amperométrico	>6mg.L ⁻¹	>5mg.L ⁻¹	>4mg.L ⁻¹
POR	mV	472	495	490	459	414	Potenciométrico	NSA	NSA	NSA
TEMPERATURA DA ÁGUA	°C	20,3	20,8	21,1	21,1	20,8	LM35	NSA	NSA	NSA
TEMPERATURA DO AR	°C	25,1	25,0	25,1	25,1	25,1	LM35	NSA	NSA	NSA
COLIFORMES TOTAIS	(UFC.100mL ⁻¹)	6,3 x 10 ³	2,4 x 10 ³	1,2 x 10 ³	2,0 x 10 ²	8,7 x 10 ²	SM 9222 B	<200/100mL	<1000/100mL	<2500/100mL
ESCHERICHIA COLI	(UFC.100mL ⁻¹)	18	06	02	02	03	SM 9222 B	NSA	NSA	NSA
CONDUTIVIDADE	(µS.cm ⁻¹)	13,09	14,41	15,20	14,42	14,41	SM 2510 B	NSA	NSA	NSA
COR	(Pt-Co)	140	141	113	99	110	SM 2120 E	Natural mg Pt/L	<75mg Pt/L	NSA
DQO	(mgO ₂ .L ⁻¹)	22	36	35	32	31	SM 5220 D	NSA	NSA	NSA
PROFUNDIDADE MÁX. DISCO DE SECCHI Z _{ps}	m	0,60	0,60	0,80	0,80	0,90	-	NSA	NSA	NSA
FÓSFORO TOTAL	(mgP.L ⁻¹)	0,06	0,05	0,04	0,09	0,04	SM 4500-P E	<0,020mg/L ⁻¹	<0,050mg/L ⁻¹	<0,075mg/L ⁻¹
NITROGÊNIO AMONIACAL	(mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	0,03	0,01	0,02	0,04	0,03	SM 4500-NH ₃ D	*<1,0mg/L ⁻¹ pH8	*<1,0mg/L ⁻¹ pH8	*5,6mg/L ⁻¹ pH8
NITROGÊNIO NITRATO	(mg N-NO ₃ .L ⁻¹)	0,03	0,04	0,07	0,08	0,10	SM 4500-NO ₃ B	<10,0mg/L ⁻¹ N	<10,0mg/L ⁻¹ N	10,0mg/L ⁻¹ N
NITROGÊNIO NITRITO	(mg N-NO ₂ .L ⁻¹)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	SM 4500-NO ₂ B	<1,0mg/L ⁻¹ N	<1,0mg/L ⁻¹ N	1,0mg/L ⁻¹ N
NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL	(mg N.L ⁻¹)	11	17	7	17	23	SM 4500-NTKB	NSA	NSA	NSA
pH	Unidade de pH	6,89	7,98	8,24	8,40	7,78	SM 4500-H ⁺ B	6 a 9	6 a 9	6 a 9
SÓLIDOS TOTAIS	(mg.L ⁻¹)	38	64	52	56	65	SM 2540 B	NSA	NSA	NSA
SÓLIDOS TOTAIS FIXOS	(mg .L ⁻¹)	21	30	13	19	15	SM 2540 E	NSA	NSA	NSA
SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS	(mg .L ⁻¹)	17	34	39	37	50	SM 2540 E	NSA	NSA	NSA
SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS	(mg .L ⁻¹)	23	53	41	46	55	SM 2540 G	<500mg/L ⁻¹	<500mg/L ⁻¹	<500mg/L ⁻¹
SÓLIDOS DISSOLVIDOS FIXOS	(mg .L ⁻¹)	17	27	11	18	14	SM 2540 G	NSA	NSA	NSA
SÓLIDOS DISSOLVIDOS VOLÁTEIS	(mg .L ⁻¹)	6	26	30	28	41	SM 2540 G	NSA	NSA	NSA
TURBIDEZ	(NTU)	16,3	15,2	12,2	14,5	13,8	SM 2130 B	<40UNT	<40UNT	<100UNT
TOC	(mg C .L ⁻¹)	7,836	10,80	10,65	8,990	8,671	SM 5310 B	NSA	NSA	NSA
DBO	(mg O ₂ .L ⁻¹)	10,2	14,1	13,8	11,7	11,3	SM 5310 B	<3mg/L ⁻¹ O ₂	<5mg/L ⁻¹ O ₂	<10mg/L ⁻¹ O ₂

NSA Parâmetro não se aplicam na classificação CONAMA.

Enquadramento como CLASSE 1 – Águas doces - CONAMA – Res. 357, (2005).

Enquadramento como CLASSE 2 – Águas doces - CONAMA – Res. 357, (2005).

Enquadramento como CLASSE 3 – Águas doces - CONAMA – Res. 357, (2005).

Com base nas análises apresentadas, e entre os parâmetros analisados que fazem parte da classificação do CONAMA, os Coliformes Totais, Cor e DBO, assim como em alguns pontos, o Fosforo, apresentaram níveis elevados e enquadram o reservatório na Classe 3 da resolução CONAMA 357, principalmente na região de entrada do rio Itaqueri, que recebe a montante, os efluentes da ETE da cidade de Itirapina - SP.

A maior fonte de Fosforo Total tem origem no rio Itaqueri (ponto E1), porém, ela também é encontrada em níveis elevados em outros pontos do reservatório, provavelmente, devido à sua dispersão e poluição difusa; nota-se gradativa mistura, entretanto, em frente ao balneário Santo Antonio (Ponto A4), ocorre o aumento abrupto das concentrações de Fosforo Total.

Os parâmetros Fósforo Total e Coliformes Totais apresentaram concentrações que variam entre os pontos de coleta, em decorrência da mistura e autodepuração.

“CAPITULO II – DA CLASSIFICAÇÃO DOS CORPOS DE ÁGUA CONAMA 357 (2005)”.

Seção I das Águas Doces - Art. 4º.

IV – Classe 3: águas que podem ser destinadas:

- a) Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) À irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.
- c) À pesca amadora;
- d) À recreação de contato secundário; e
- e) À dessedentação de animais.

Evidentemente, como se trata de uma única campanha de amostragem, essa conclusão não pode ser considerada “definitiva”, porém, indica que as águas desse reservatório estão tendo sua qualidade degradada, provavelmente por ações antrópicas. Essas conclusões induzem a se ter um alerta sobre a necessidade de esse reservatório ser mais monitorado e de se criar uma política para sua recuperação e preservação.

7.7 – Análises fitoplanctônicas

Amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Biotace do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP para identificação da flora algal, além de sua distribuição espacial no reservatório. Para essa tarefa foi de muita importância o apoio da Técnica de Laboratório Adriana Cristina Poli Miwa e da Profª. Maria do Carmo Calijuri.

Nas Tabelas 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12 e 7.13 são apresentados os resultados de densidade fitoplanctônica de cada ponto de coleta, dessa forma, é possível se obter a distribuição espacial dos grupos identificados.

Tabela 7.4 – Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E1.

Ponto de coleta: (E1) – Região extremo sul. Entrada do rio Itaqueri. Coordenadas GPS: S22°12.976' W47°52.508'.		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	45051	68,78
Chlorophyceae	9397	14,35
Cryptophyceae	3317	5,06
Crysophyceae	0	0,00
Euglenophyceae	553	0,84
Bacillariophyceae	5251	8,02
Dinophyceae	1382	2,11
Zygnemaphyceae	553	0,84
TOTAL	65503	100,00

Tabela 7.5 – Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E2.

Ponto de coleta: (E2) – Região centro-sul. Camping –Próximo ao São Geraldo Coordenadas GPS: S22°12.580' W47°52.803'.		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	37865	68,16
Chlorophyceae	5251	9,46
Cryptophyceae	1935	3,48
Crysophyceae	553	1,00
Euglenophyceae	3040	5,47
Bacillariophyceae	4975	8,96
Dinophyceae	0	0,00
Zygnemaphyceae	1935	3,48
TOTAL	55553	100,00

Tabela 7.6 – Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E3.

<p>Ponto de coleta: (E3) – Região central. Coordenadas <i>GPS</i>: <i>GPS: S22°11.592' W47°53.156'.</i></p>		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	29020	70,95
Chlorophyceae	6080	14,86
Cryptophyceae	1658	4,05
Crysophyceae	276	0,68
Euglenophyceae	1382	3,38
Bacillariophyceae	2487	6,08
Dinophyceae	0	0,00
Zygnemaphyceae	0	0,00
TOTAL	11885	100,00

Tabela 7.7 – Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E4.

<p>Ponto de coleta: (E4) – Região central norte. Coordenadas <i>GPS</i>: <i>GPS: S22°10.960' W47°53.875'.</i></p>		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	44498	74,19
Chlorophyceae	10503	17,52
Cryptophyceae	829	1,38
Crysophyceae	0	0,00
Euglenophyceae	1382	2,30
Bacillariophyceae	2764	4,61
Dinophyceae	0	0,00
Zygnemaphyceae	1658	2,76
TOTAL	61634	100,00

Tabela 7.8 – Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta E5.

<p>Ponto de coleta: (E5) – Extremo norte. Barragem do reservatório.</p> <p>Coordenadas <i>GPS</i>: <i>GPS: S22°10.114'W47°54.164'</i>.</p>		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	45880	59,07
Chlorophyceae	22663	29,18
Cryptophyceae	0	0,00
Crysophyceae	829	1,07
Euglenophyceae	1382	1,78
Bacillariophyceae	6633	8,54
Dinophyceae	276	0,36
Zygnemaphyceae	1382	1,78
TOTAL	79046	100,00

Tabela 7.9– Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A1.

<p>Ponto de coleta: (A1) – Região Sudoeste. Entrada do rio do Lobo.</p> <p>Coordenadas <i>GPS</i>: <i>S22°12.862'W47°52.254'</i>.</p>		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	20453	61,16
Chlorophyceae	1658	4,96
Cryptophyceae	0	0,00
Crysophyceae	553	1,65
Euglenophyceae	3040	9,09
Bacillariophyceae	6633	19,83
Dinophyceae	1106	3,31
Zygnemaphyceae	0	0,00
TOTAL	33443	100,00

Tabela 7.10 – Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A2.

<p>Ponto de coleta: (A2) – Região sudeste. Entrada do Córrego São Geraldo. Coordenadas <i>GPS</i>: S22°12.396'W47°52.580'.</p>		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	64121	62,37
Chlorophyceae	18794	18,28
Cryptophyceae	3869	3,76
Crysophyceae	553	0,54
Euglenophyceae	3869	3,76
Bacillariophyceae	11608	11,29
Dinophyceae	0	0,00
Zygnemaphyceae	1106	1,08
TOTAL	103921	100,00

Tabela 7.11 – Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A3.

<p>Ponto de coleta: (A3) – Margem sudeste. Coordenadas <i>GPS</i>: S22°11.817' W47°52.815'.</p>		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	71307	61,72
Chlorophyceae	28744	24,88
Cryptophyceae	2.487	2,15
Crysophyceae	829	0,72
Euglenophyceae	4699	4,07
Bacillariophyceae	6633	5,74
Dinophyceae	829	0,72
Zygnemaphyceae	0	0,00
TOTAL	115529	100,00

Tabela 7.12 – Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A4.

<p>Ponto de coleta: (A4) – Região nordeste. Praia do Balneário Santo Antonio.</p> <p>Coordenadas GPS: GPS: S22°11.325'W47°53.400'.</p>		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	19347	61,95
Chlorophyceae	7426	23,89
Cryptophyceae	0	0,00
Crysophyceae	0	0,00
Euglenophyceae	1935	6,19
Bacillariophyceae	2487	7,96
Dinophyceae	0	0,00
Zygnemaphyceae	0	0,00
TOTAL	31232	100,00

Tabela 7.13 – Resultados de análises fitoplanctônica do ponto de coleta A5.

<p>Ponto de coleta: (A5) – Entrada do Córrego das Perdizes</p> <p>Coordenadas GPS: GPS: S22°11.194'W47°53.256'.</p>		
GRUPO	Densidade Total (indivíduos por mL)	Percentual (%)
Cyanobactéria	60528	68,65
Chlorophyceae	17412	19,75
Chlamydomonas	0	0,00
Cryptophyceae	1382	1,57
Crysophyceae	0	0,00
Euglenophyceae	2764	3,13
Bacillariophyceae	6080	6,90
Dinophyceae	0	0,00
Zygnemaphyceae	276	0,31
TOTAL	88443	100,00

Foram constatadas ocorrências de espécies (*Anabaena flos-aquae* – por exemplo) que pode apresentar potencial teor de toxicidade, o que se torna preocupante. Ocorrem durante o verão e outono, em sistemas aquáticos ricos em nutrientes e com circulação. Podem tolerar flutuações nas condições de luz e circulação abaixo da zona fótica. São espécies r-estrategistas, também chamadas de ruderais. As espécies do gênero *Aphanizomenon* são conhecidas em todo mundo como produtoras de neurotoxinas.

A presença de cianobactérias mostra a potencialidade de, no futuro, caso haja algum “bloom”, de ocorrer danos para usuários do local, com contato direto com a água em locais com sua infestação. A sequência completa das fito análises é apresentada no Anexo 1.

7.8 – Avaliação do Índice de Estado Trófico

Para o cálculo do Índice de Estado Trófico (IET) do reservatório do Lobo, foi utilizada Tabela 7.14, referente ao Índice de Carlson (CARLSON, 1977) modificado por Toledo *et al.* (1983) e Toledo (1990) que, utilizando-se de método estatístico baseado em regressão linear, transformou as expressões originais, adequando-as as dos ambientes subtropicais (CETESB, 2004).

O IET utiliza avaliações de três parâmetros: (i) transparência (disco de Secchi), (ii) clorofila *a* e (iii) fósforo total, entretanto, como a avaliação trófica não faz parte do escopo original desse trabalho, não foram proferidas análises de clorofila, dessa forma, foram considerados apenas a transparência (disco de Secchi) e fósforo total para a presente avaliação, que é feita separadamente para cada parâmetro.

Tabela 7.14 – Classificação do Estado Trófico para reservatórios, segundo índice de Carlson Modificado por Toledo (1983).

Classificação do Estado Trófico - Reservatórios				
Categoria (Estado Trófico)	Ponderação	Secchi - S (m)	P-total - P (mg.m⁻³)	Clorofila <i>a</i> (mg.m⁻³)
Ultraoligotrófico	IET ≤ 47	S ≥ 2,4	P ≤ 8	CL ≤ 1,17
Oligotrófico	47 < IET ≤ 52	2,4 > S ≥ 1,7	8 < P ≤ 19	1,17 < CL ≤ 3,24
Mesotrófico	52 < IET ≤ 59	1,7 > S ≥ 1,1	19 < P ≤ 52	3,24 < CL ≤ 11,03
Eutrófico	59 < IET ≤ 63	1,1 > S ≥ 0,8	52 < P ≤ 120	11,03 < CL ≤ 30,55
Supereutrófico	63 < IET ≤ 67	0,8 > S ≥ 0,6	120 < P ≤ 233	30,55 < CL ≤ 69,05
Hipereutrófico	IET > 67	0,6 > S	233 < P	69,05 < CL

A Tabela 7.15 apresenta os resultados da classificação de IET com base na Classificação do Estado Trófico de Carlson modificado por Toledo, para o parâmetro de Fósforo total analisado nos 10 pontos de coleta do reservatório.

Tabela 7.15 – Classificação do IET do reservatório do Lobo com base em P-total.

CLASSIFICAÇÃO DO IET (PARA P – TOTAL)	PONTOS DE COLETA									
	EIXO LONGITUDINAL					AUXILIARES				
	E1	E2	E3	E4	E5	A1	A2	A3	A4	A5
ULTRAOLIGOTRÓFICO										
OLIGOTRÓFICO										
MESOTRÓFICO				X	X		X	X		X
EUTRÓFICO		X	X			X			X	
SUPEREUTRÓFICO	X									
HIPEREUTRÓFICO										

A fim de buscar melhor entendimento, o reservatório foi dividido – embora sem refinamento preciso – em três compartimentos, para melhor apresentação de seu estado trófico, considerando-se apenas as concentrações de P-total, conforme ilustra a Figura 7.9, que utiliza o mesmo padrão de cores da Tabela 7.15 para classificação de cada estado trófico.

Figura 7.9 – Divisão do reservatório em três compartimentos: IET de P-total.

No Compartimento A observa-se, a partir das análises apresentadas, que existe predominância da condição supereutrófica, principalmente nas proximidades do ponto de coleta E1 (rio Itaqueri).

No que tange ao Compartimento B, existe área de mistura bastante acentuada e apesar dos pontos A2 e A3 apresentarem classificação mesotrófica, o compartimento B foi classificado como eutrófico, devido à predominância desse caráter até os pontos E3 e A4, com maior alcance longitudinal.

No Compartimento B observaram-se condições mesotróficas (proximidades da barragem).

A Tabela 7.16 também apresenta os resultados da classificação de IET com base na Classificação do Estado Trófico de Carlson modificado por Toledo, porém, para o parâmetro Profundidade Máx. (Disco de Secchi Z_{DS}).

Tabela 7.16 – Classificação do IET do reservatório do Lobo com base na Profundidade (Secchi Z_{DS}).

CLASSIFICAÇÃO DO IET (PROFUNDIDADE MÁX. DISCO DE SECCHI Z_{DS})	PONTOS DE COLETA									
	EIXO LONGITUDINAL					AUXILIARES				
	E1	E2	E3	E4	E5	A1	A2	A3	A4	A5
ULTRAOLIGOTRÓFICO										
OLIGOTRÓFICO										
MESOTRÓFICO										
EUTRÓFICO			X	X	X			X	X	X
SUPEREUTRÓFICO		X				X	X			
HIPEREUTRÓFICO	X									

Da mesma maneira, a fim de buscar melhor entendimento, o reservatório foi dividido – embora sem refinamento preciso – em três compartimentos, para melhor apresentação de seu estado trófico, considerando-se apenas a Profundidade Máx. Disco de Secchi z_{ds} , conforme ilustra a Figura 7.10.

Figura 7.10 – Divisão do reservatório em três compartimentos: IET de Profundidade Secchi Z_{ds} .

No Compartimento A se observa, a partir das análises apresentadas, que existe predominância da condição hipereutrófica, principalmente nas proximidades do ponto de coleta E1 (rio Itaqueri).

Com relação ao Compartimento com designação B, que abrange os pontos de coleta A1, E2 e A2 a classificação foi supereutrófica. Há de se considerar que as altas cargas que afluem pelo rio Itaqueri (ponto E1) se difundem pelas regiões dos pontos A1, E2 e A2.

O Compartimento C abrange a maior área do reservatório e agrega os pontos de coleta A3, E3, E4, A4, A5 e E5. O Compartimento C foi classificado como eutrófico.

As classificações aqui apresentadas foram estabelecidas com a colaboração do Prof. Davi Gasparini F. Cunha do SHS/EESC-USP.

8 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

8.1 – Conclusões

- Os microssores propostos para este trabalho se mostraram efetivamente adequados para o monitoramento ambiental. O sistema foi concebido de maneira a diminuir os custos dos eletrodos e o volume de equipamentos normalmente transportados para avaliações em campo e o resultado

obtido foi satisfatório, o que inclui a utilização do componente LM35 para medição de temperatura com excelente precisão e tempo de resposta.

- O sistema para medição e *software* com conexão *USB* desenvolvidos, apresentaram robustez e confiabilidade necessárias para aplicações em campo ou em laboratório, sendo que, a transmissão de dados via *GPRS* em locais com acesso à celular, disponibiliza grande facilidade e versatilidade para obtenção de medições em campo em períodos longos, ou em locais de difícil acesso, proporcionando ao técnico, o acesso aos dados mensurados a partir de qualquer local do mundo com acesso à internet. O vínculo criado entre as medições e as coordenadas *GPS* viabilizam o registro temporal de cada ponto de medição de maneira precisa.
- Os testes efetuados em laboratório e em campo, para validação, demonstraram sua aplicabilidade e grandes vantagens se comparados com macro eletrodos, em aspectos importantes como: depleção, estabilidade, tempo de resposta e sensibilidade ao *stirring*. A utilização de matéria-prima miniaturizada possibilitou a redução de custos para produção dos eletrodos.
- As medições obtidas de OD, POR e Temperatura do reservatório do Lobo possuem alta qualidade no que concerne à resolução e proporcionam a visão geral do ambiente aquático em estudo.
- Não houve necessidade de substituição dos eletrodos durante os testes em campo.
- A vida útil do eletrodo, que é estimada em 3 meses, pelos fabricantes de macro eletrodos íon-seletivos, foi semelhante à vida útil dos microsensores usados nesta pesquisa.
- Os resultados das determinações de OD, POR e Temperatura resultaram compatíveis entre si, e os perfis levantados (com relativa facilidade) permitem concluir que a metodologia proposta oferece resultados consistentes.
- Embora não constem do escopo básico dessa pesquisa, foi feita a avaliação trófica das águas do reservatório. Constatou-se que (na data do levantamento), vários parâmetros se enquadravam em corpos de água Classe 3.

8.2 – Recomendações

O *pack* de microssensores projetado para essa aplicação proporcionou desempenho bastante satisfatório, entretanto, seria adequado se o *pack* de eletrodos possuísse geometria que o mantivesse com maior estabilidade, considerando-se os efeitos hidrodinâmicos quando se trata de instrumentação embarcada e em movimento.

Ainda nesse contexto, o suporte para fixação dos eletrodos deve ser elaborado de maneira a respeitar a profundidade de leitura desejada e, mais uma vez, buscar minimizar os efeitos do arraste. Dessa forma, seria possível se obter medições com maior velocidade da embarcação, tomando proveito da alta velocidade de resposta dos microssensores.

Para aplicações estáticas, ou seja, pontuais, será necessário o desenvolvimento de um flutuador capaz de acomodar a instrumentação e sensores, com um sistema de ancoragem adequado, além de carregados de bateria por energia solar para proporcionar autonomia ao sistema.

Conforme descrito, a presente pesquisa incidiu sobre o desenvolvimento e aplicação de microssensores de OD e POR como prova de conceito, dessa forma, seria altamente atrativo o desenvolvimento de microssensores para outros parâmetros como: pH, Nitrato, Amônia, etc. que pudessem efetuar medições simultaneamente e ser acondicionados em um pequeno *pack* para aplicações limnológicas.

Com relação ao reservatório do Lobo e em decorrência das análises efetuadas, foi possível se obter um vislumbre do nível de degradação daquele corpo hídrico e torna-se recomendável que os órgãos de gerenciamento ambiental, usuários, associações e etc. se mobilizem para que haja tratamento adequado ao esgoto sanitário das áreas urbanizadas às margens do reservatório, além do monitoramento e controle ambiental em toda a bacia drenada por afluentes do reservatório do Lobo.

Nessa pesquisa apenas foram utilizados sensores a 0,50m de profundidade, contudo existe a possibilidade de serem dispostos em várias profundidades, o que permite determinações de perfis de algumas variáveis.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBINO, A. L. D., (1987). **Estudo sobre a fauna de peixes da bacia do rio Jacaré-Açu (Estado de São Paulo) com uma avaliação preliminar dos efeitos de dois barramentos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP. 168p.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, (1999). *Standard methods for the examination of water and wastewater.*, American Water Works Association, Water Environment Federation. Copyright.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, (2005). *Standard Methods for the Examination of water and waste*. Ed. 21, 2005. Disponível em: <<http://www.standardmethods.org/store/ProductView.cfm?ProductID=195>>. Acesso em 16 junho. 2011.
- APPLICATION BULLETIN, (2011). *Oxidation Reduction Potential (ORP)/REDOX and Free Chlorine*. Produced by Myron L Co. Disponível em: <http://www.myronl.com/PDF/application_bulletins/orp_ab.pdf>. Acesso em 11 jun. 2011.
- ARGENTON, E.C. , (2004). **Limnologia, balneabilidade e impactos ambientais: uma análise temporal e espacial na represa do Lobo (Broa), Itirapina/Brotas-SP**. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11958, (1989). **Água – Determinação de oxigênio dissolvido- Método do eletrodo de membrana**. Rio de Janeiro, 1989. Disponível em: <<http://www.abntnet.com.br/fiprint.aspx?FonteID=4427>> . Acesso em 12 mai. 2007.
- BAIRD, C. , (1997). *Environmental chemistry*. Nova Iorque: W.H. Freeman & Co. cap.9.
- BARGUIL, S. R., (1998). **Geoprocessamento aplicado ao monitoramento de cerrado: um estudo de caso na porção noroeste da APA Corumbataí (SP)**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos. 151p.
- BARTH, F.T., POMPEU, C. T.; FUI, H. D.; TUCCI, C. E. M., (1987). **Modelos para gerenciamento de recursos hídricos**. São Paulo, Nobel/ ABRH. Coleção ABRH de Recursos Hídricos, v.1.
- BAUMEISTER; W., (1990). *Meeresaquaristik*, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- BEER, D., SRINIVASAN, R. & STEWART, P. S., (1994). *Directed measurement of chlorine penetration into biofilms during disinfection*. *Appl. Environ. Microbiol.***60**, 4339-4344.
- BEYENAL, H., AND LEWANDOWSKI, Z., (2001). **Mass transport dynamics, activity, and structure of sulfate reducing biofilms**. *AIChE*.**47**, 1689-1697.
- BOYER, T.P; CONKRIGHT, M. E LEVITUSS., (1999). *Seasonal variability of dissolved oxygen and percent oxygen saturation in the Atlantic and Pacific Oceans*. *Deep-Sea Research*, v. 46, p. 1593-1613.

- BRITSKI, H. A.; SATO, Y; ROSA, A.B.S., (1984). **Manual de identificação de peixes da bacia do São Francisco**. Brasília: Câmara dos Deputados. Coordenação de publicações – CODEVASF, Divisão de Piscicultura e Pesca. 143p.
- CALIJURI, M. C.; TUNDISI, J. G. , (1990). **Limnologia comparada das represas do lobo (Broa) e Barra Bonita** – Estado de São Paulo: mecanismos de funcionamento e bases para o gerenciamento. **Revista Brasileira de biologia**, Rio de Janeiro, v.50, n.4, p.839-913,Nov.
- CALIJURI, M. C., (1988). **Respostas fisioecológicas da comunidade fitoplanctônica e fatores ecológicos em ecossistemas com diferentes estágios de eutrofização**. 293p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,165p.
- CAMARGO, R. S. N., (1991). Regulamentação da APA Corumbataí – SP. In': Tauk, S.M. (ed.). **Análise Ambiental: uma visão multidisciplinar**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista. P. 104-07.
- CARLSON, R. E., (1977). *A Trophic State Index for Lakes*. *Limnology and Oceanography* 22(2):361-369.
- CASTANHO, M. A. P.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; MORO, J. R., (2004). **Desenvolvimento de uma célula do ponto fixo do zinco para calibração de sensores de temperatura**. *Rev. Bras. Apli. Vácuo*, **23** (1), 41-46.
- CATUNDA, S. Y. C.; DEEP, G. S.; FREIRE, R. C. S. , (1998). **Compensação da temperatura na medição de concentração de oxigênio dissolvido**. *Proceeding sof XII Congresso Brasileiro de Automática*, Uberlândia, MG – BRASIL, p. 9-14.
- CESP (CENTRAL DE ENERGIA DE SÃO PAULO), (1987). **Comunidade de peixes de reservatórios no sul do Brasil**. *Rev. Brasil. Biol.*, 47 (4): 493-500.
- CEUB, (2014). **Fundamentos GPS Sistema de Posicionamento Global**. Curso de cartografia básica. Instituto CEUB de Pesquisa e Desenvolvimento. Disponível em: <www.ufscar.br/~debe/geo/paginas/.../pdf/gps/Fundamento%20GPS.pdf>. Acesso em 26/06/2014.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), 2004. **Relatório de Qualidade das Águas interiores de São Paulo**. São Paulo - SP.
- CHALAR , G. & TUNDISI, J. G., (1999). *Main processes in the water column determined by Wind and rainfall at Lobo (Broa) Reservoir. Implications for phosphorus cycling. Theoretical reservoir ecology and its applications*. Edited by J. G. Tundisi and M. Straskraba, *International Institute of Ecology, Brazilian Academy of Sciences and Backhuys Publishers*, pp. 53-65.
- CHU, C.R., & JIRKA, G.H., (1992). *Turbulent gas flux measurements below the air-water interface of a grid-stirred tank*, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 35(8):1957-1968.
- CHU, C.R.; SOONG, C.K., (1997). *Numerical simulation of wind-induced entrainment in a stably stratified water basin*. *Journal of Hydraulic Research*, v. 35, n. 1, p. 21-41.
- CLARK, L. C. J., (1959). *Electrochemical device for chemical analysis*. *United States Patent* 2913386.

- CONAMA nº. 357 , (2005). **Classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Brasília, DF.17 mar. 2005.
- DELELLO, D., (2008). **Composição e distribuição (especial e temporal) de macrófitas aquáticas no reservatório do Lobo (Broa), Itirapina/Brotas, SP.** EESC/USP, 160 p. Dissertação (Mestrado).
- DUSSART, H. B. & C. FRANCIS-BOEUF, (1949). *Technique du dosage de l'oxigène dissous dans l'eau.* Circ. CREO (Center for Research on Education Opportunity). (IT) 1: 1-8.
- FARIA, D. S., (2008). **Capacidade de auto depuração do Ribeirão Anicuns/GO.** TCC Universidade Católica de Goiás, Dept. Eng. Ambiental. Goiania – GO.
- FATT, I. (1975). *Polarographic Oxygen Sensor: Its Theory of Operation and its Application in Biology, Medicine and Technology.* CRC Press: Cleveland, 278p.
- FEENEY, R.; HERDAN, J.; NOLAN, M. A.; TAN, S. H.; TARASOV, V. V.; KOUNAVES, S. P.; , (1998). *Electroanalysis.* v. 89, n.10.
- FERNANDES, L. F.; WOSIACK, A. C.; DOMINGUES, L.; PACHECO, C. V.; LAGOS, P. E.; (2011). **Cianobactérias e cianotoxinas.** Cap. 11, p. 1-14. Disponível em: <[http://www.sanepar.com.br/sanepar/gecip/forum.nsf/205dceedb88c9ab703256c2c005e0402/ba89b4392e096d7903256ebd0067cf02/\\$FILE/cap%2010%20cianotoxinas.doc](http://www.sanepar.com.br/sanepar/gecip/forum.nsf/205dceedb88c9ab703256c2c005e0402/ba89b4392e096d7903256ebd0067cf02/$FILE/cap%2010%20cianotoxinas.doc)>. Acesso em: 13 ago. 2014.
- FIGUEIROA, F. E.V., (1996). **Avaliação econômica de ambientes naturais.** O caso das áreas alagadas. Uma proposta para a Represa do Lobo (Broa), Itirapina, SP. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- GNAIGER, E.; FORSTNER H., (1983). *Polarographic Oxygen Sensors. Aquatic and Physiological Applications.* Berlin / New York : Springer-Verlag, 370p.
- GLOYNA, E. F., (1976). **Facultative waste stabilization ponds design. In: Ponds as a wastewater treatment alternative.** Gloyna, E.F; Malinas, J.F. pp 143-157. Univ. of Texas Press – Austin – USA.
- GOLTERMANN, H. L., R. S. CLYMO AND M. A. N. OHNSTAD., (1969). *Methods for Physical and Chemical Analysis of Freshwaters.* Blackwell Scientific Publication, Oxford, London.
- GONZALES. B. C., (2009). **Confecção de microssensores e sua aplicação para estudos de biofilme empregado no tratamento de águas residuárias.** Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos – SP.
- GRANADEIRO, C. M. M., (2003). **Modelagem da circulação de um reservatório tropical Polimítico.** Tese de (Doutorado), Universidade de São Paulo EESC, São Carlos.
- GRANADO, D. C., (2004). **Variações nictemerais e sazonais na estrutura da comunidade fitoplânctônica num sistema de lagoas de estabilização (Novo Horizonte, SP).** 130 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.

- GUIA ECOLÓGICO, (2012). **Despertando a consciência que preserva** – Disponível em: <<http://guiaecologico.wordpress.com/2011/07/18/voce-sabe-como-funciona-a-autodepuracao-em-rios/>>. Acesso em: 18 jul.
- HENRY, C. S., & FRITSCH, I., (1999). "*Microcavities containing individually addressable recessed microdisk and tubular nanoband electrodes*," *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3367-3373.
- HENRY, R. ; TUNDISI, J. G.; CURI, P. R. (1983). **Fertilidade potencial em ecossistemas aquáticos: estimativa através de experimentos de eutrofização artificial**. *Cienc.Cult.*, 35(6): 798-804.
- HODGES, B. R.; IMBERGER, J.; SAGGIO, A.; WINTERS, K. B., (2000). *Modeling basin-scale internal waves in a stratified lake*. *Limnol. Oceanogr.*, v. 45, p. 1603-1620.
- HUBERTZ, E.D. & CAHOON, L.B., (1999). *Shortterm variability of water quality parameters in two shallow estuaries of North Carolina*. *Estuaries*, v. 22, p. 814-823.
- HUTCHINSON, G. E., (1973). *Eutrophication*. *Am. Scient.*, 61: 269-279.
- INAG, (2009). **Qualidade ecológica e gestão integrada de albufeiras: contrato nº 2003/067/INAG**. Lisboa – PT.
- IMBERGER, J.; PATTERSON, J. C., (1990). *Physical limnology*. *Adv. Appl. Mech.*, V. 27, p. 303-475.
- JANZEN, J.G., SCHULZ, H.E. AND LAMON, A.W., (2008). **Medidas da concentração de oxigênio dissolvido na superfície da água (Text in Portuguese: Measurements of dissolved oxygen concentration at the water surface)**. *Eng. Sanit. Ambient.* v.13, n. 3, 278-283.
- JESUS, T. A., (2008). **Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do lago de Garças (São Paulo-SP), durante o século XX, com base nos estoques de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sedimento lacustre**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP. 135p.
- JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. (1982). "**Tratamento de Esgotos Domésticos**" - Vol. I - Concepções Clássicas de Tratamento - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) - 2ª. Edição - Rio de Janeiro. 536p.
- JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. (2005). **Tratamento de esgoto doméstico**. 4. ed. ABES. Rio de Janeiro: SEGRAC. Cap.1,pg.1. ISBN: 85.905545-1-1.
- KELLNER, E., (2000). **Modelação matemática do comportamento térmico de lagoas de estabilização: a estratificação e seus efeitos**. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos – USP.
- KIMMEL, B.L.; LIND, O.T.; PAULSON, L.J. (1990). *Reservoir primary production*. In: **Thornton, K.W.**; Kimmel, B.L.; Payne, F.E. (ed.). *Reservoir limnology: ecological perspectives*. New York: John Wiley & Sons, 1990. p.133-193.
- KLEEREKOPER, H. (1990). **Introdução ao estudo da Limnologia**. 2.ed. Porto Alegre - RS, Editora da Universidade/UFRGS. 329 p.

- KOJIMA, K.; MORIGUCHI, H.; TAKAHASHI, K.; KANEKO, T.; YASUDA, K., (2004). *Na Agar-based on-chip neural-cell-cultivation system for stepwise control of network pattern generation during cultivation*. *Sensors and Actuators*, v. 99, p. 156-162.
- KRANZ, C.; FRIEDBACHER, G.; MIZAIKOFF, B., (2001). *Modeling the response function of dual-enzyme microbiosensors*. *Anal. Chem.* v.73, p.2491.
- KUNDU, P. K. (1990). *Fluid Mechanics*. San Diego: Academic Press, United States, 638 p.
- LAMON, A.W.; CAMPOS, J. R.; SILVEIRA, P. E.; SIMAN, R. R., (2007). **Confecção, Avaliação e Aplicação de Microsensores de Oxigênio Dissolvido para Estudos de Biofilmes**. In: 24o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Belo Horizonte – MG.
- LAVAL, B.; IMBERGER, J., (2003). *Modeling circulation in lakes: spatial and temporal variations*. *Limnol. Oceanogr. by the American Society of Limnology and Oceanography, Inc.*, v. 48(3), p. 983-994.
- LEWANDOWSKI, Z. & BEYENAL, H., (2001). *Limiting-current-type microelectrodes for quantifying mass transport dynamics in biofilms*. *Methods in Enzymology*. 331, 337-359.
- LEWANDOWSKI, Z. & BEYENAL, H., (2003). *Use of microsensor to study biofilm*. Lens, S.; Moran, A. P.; Mahony, T.; Stoodley, P.; O'flaherty, V. *Biofilms in medicine, Industry and Environmental Biotechnology: Characteristics, Analysis and Control*. London-UK, Cap.21, p.374-411.
- LEWANDOWSKI, Z., & STOODLEY, P. (1995). *Flow induced vibrations, drag force, and pressure drop in conduits covered with biofilm*. *Wat. Sci. Tech.* **32**(8), 19-26.
- LIERMANN, L., BARNES, J., KALINOWSKI, A. S., ZHOU, B. E. AND BRANTHEY, S. L., (2000). *Microenvironments of pH in biofilms grown on dissolving silicate surfaces*. *Chemical Geology*. 171, 1-6.
- LIMNOLOGIA, (2014). **Wikipédia, a enciclopédia livre** – Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Limnologia>> Acesso em 01 de abril de 2014.
- LINCOLN, R. J.; BOXSHALL, G. A. & CLARK, P. F., (1982). *A dictionary of ecology, evolution and systematics*.Cambridg University Press.
- LINO, G. L. (2011). **A fraude do aquecimento global: como um fenômeno natural foi convertido numa falsa emergência mundial**. 3.ed. RJ: CAPAX DEI, 168p. (ISBN: 9788598059129).
- LIU, X.; ROE, F.; JESAITS, A. AND LEVANDOWSKI, Z., (1998). *Resistance of biofilms to the catalase inhibitor 3-amino-1,2,4-triazole*.*Biotechnol.Bioeng.***59**, 156-162.
- LU, R.;YU, T., (2002). *Fabrication and evaluation of an oxygen microelectrode applicable to environmental engineering and science*. *J. Environ. Sci.* v.1, p. 225-235.
- MACINTYRE, S.; ROMERO, J. R.; KLING, G. W., (2003). *Spatial-temporal variability in surface layer deepening and lateral advection in na embayment of Lake Victoria, East Africa*. *Limnol. Oceanogr.*, v. 47, p. 656-671.
- MARGALEF, R. (1983). **Limnologia**, Ediciones Omega, S.A., Barcelona. 1010 p.

- MARINELLI, C. E., (2002). **Introdução de espécies, estrutura dos habitats e padrões de diversidade da ictiofauna em ecótonos do Reservatório do Broa, SP**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 157p.
- MARTIN, G.; LAFFORT, P., (1991). *Odeurs et Désodorisation dans l'Environnement*. Paris: Tec&Doc Lavoisier, 452 pp.
- MATSUMOTO, T.; SCHINCARIOL, L. C. S., (1998). **Avaliação da distribuição longitudinal de OD e DBO em lagoa de estabilização**. In: *Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 26 (AIDIS 98). Lima-Peru. **Anais eletrônicos...** 1998. p.1-8. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/peru/bratar217.pdf>> . acesso em 13/08/2011.
- MEDEIROS, G. R. (2011). **Desenvolvimento e distribuição de espécies de macrófitas aquáticas em áreas alagadas da represa do Lobo-Broa (UHE Carlos Botelho) em função do estado trófico**. São Carlos – SP Universidade de São Paulo-EESC/ USP. Dissertação (Mestrado).
- MEDIÇÃO DE TEMPERATURA, (2011). **Universidade Federal de Santa Catarina Pós-Graduação em Metrologia Científica Industrial Departamento de Engenharia Mecânica Laboratório de Metrologia e Automatização**. P. 1-61. Disponível em: <<http://www.labmetro.ufsc.br/Disciplinas/EMC5236/Temperatura.pdf>>. acesso em 15/08/2011.
- MENDES, L. B., (2011). **Análise dos efeitos do agrotóxico Vermitec® 18CE em *Daniorerio* (Cypriniformes, Cyprinidae) por meio de estudos experimentais**. Dissertação (mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- MENEZES, N. L., (1984). **Características Anatômicas e Filogenia na Família Veloziaceae**. Tese (Livre Docência), Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo.
- METCALF & EDDY .INC., (2003). *Wastewater engineering treatment and reuse*. 4. ed. New York, *Mc Graw - Hill Book*, 60p.
- MOLION, L. C. B., (2006). **Aquecimento global, El Niños, manchas solares, vulcões e oscilação decadal do Pacífico**. *Rev. Climanalise*, S. José dos Campos - SP, v.3, n.1, ago., p.1-5.
- MONTGOMERY, H. A. C.; THOM, N. S. & COCKBURN, A., (1964). *Determination of dissolved oxygen by the Winkler method and the solubility of oxygen in pure water and sea water*. J. appl. Chem., 14: 280-296.
- MORAES, E. M., (1978). **Ciclo sazonal, distribuições horizontal e vertical e inter-relação ecológica de nutrientes na Represa do Lobo (Brotas–Itirapina, SP)**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Biociências, USP, São Paulo. 153p.
- MOREIRA, M. F. P., (2007). **Secagem de Gel de Agar**. **Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos**. São Carlos, 2000. Disponível em: <http://www.bdt.d.ufscar.br/tde_arquivos/10/TDE-2004-09-22T13:26:51Z-214/Publico/DissMFPM.pdf>. Dissertação (mestrado). acesso em: 25 jul. 2007.
- MORTMER, C. H., (1974). *Lake hydrodynamics*. Mitt. Internat. Verein. Limnol., v. 20, p. 124-197.
- MOTA, SUETÔNIO. (1995). **Preservação e conservação de recursos hídricos**. pg. 83. R. Janeiro-RJ: ABES.

- MOTHEO, D.F., (2005). **Estudo limnológicos na represa Carlos Botelho (Itirapina/Brotas-SP): uma reavaliação comparativa do sistema Lobo-Broa. 103p.** Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.
- PIVELI, R. P., (2014). **Oxigênio dissolvido e matéria orgânica em águas. aula 10.** Disponível em <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAPBcAD/fasciculo-10-oxigenio-dissolvido-materia-organica#>>. Acesso em 02 de abril de 2014.
- QUEIROZ, O. T. M. M., (2000). **Impactos das atividades turísticas em áreas de reservatório: uma avaliação socioambiental do uso e ocupação na área da represa do Lobo, município de Itirapina, SP. 238p.** Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,
- REDUCTION POTENTIAL, (2012). *From Wikipedia, the free encyclopedia* – Disponível em <http://en.wikipedia.org/wiki/Reduction_potential>. Acesso em: 08 ago. 2012.
- REVSBECH, N. P., (1989). *An oxygen microelectrode with a guard cathode.* Limnol Oceanogr. v.34, n.2, p. 474-478.
- REVSBECH, N. P.; JORGENSEN B. B., (1986). *Microelectrodes: their use in microbial ecology.* Adv. Microb. Ecol. 9 p. 293-352,
- RIO, M. C. M. G. (2003). **Modelagem da circulação de um reservatório tropical polimítico.** Universidade de São Paulo, São Carlos – EESC. Tese (Doutorado) - Ciências Biológicas.
- RUEDA, F.J. ; SCHLADOW, S.G. (2003). *The internal dynamics of a large polymictic lake. Part II: three-dimensional numerical simulations.* ASCE J. Hydraulic Engineering, 129(2), 92-101.
- SAGGIO, A. A.; IMBERGER, J., (2001). *Mixing and turbulent fluxes in the metalimnion of a stratified lake.* Limnol. Oceanogr., v. 46, p. 392-409.
- SANTEGOEDS, C. M.; SCHRSMM, A. ; DE BEER, D., (1998). *Microsensors as a tool to determine chemical microgradients and bacterial activity in wastewater biofilms and flogs.* Biodegradation. 9, 159-167.
- SANTOS, A. C. A., (2003). **Heterogeneidade espacial e Variabilidade temporal de dois Reservatórios com diferentes graus de trofia, no estado de São Paulo.** Tese (Doutorado), São Carlos-SP, Universidade de São Paulo. pp 63.
- SCHUTZ, A. R., (2003). **Caracterização Sazonal da Exportação de Matéria Particulada (SESTON) e Dissolvida do Sistema Hidrológico do Taim para a Lagoa Mirim (Rio Grande do Sul, Brasil).** Porto Alegre: UFRGS. 106. Dissertação (Mestrado).
- SMITH, R. L., (1990). *Ecology and field biology.* 4^a ed. New York – USA: Harper Collins.
- SOIL CHEMISTRY, (2011) . *Oxidation Reduction. Produced by University of California.* Disponível em: <<http://lawr.ucdavis.edu/classes/ssc102/Section9.pdf>>. Acesso em 10 jun.
- SOUZA, D. A., (1993). **Bacia do Ribeirão e represa do Lobo: bases ecológicas para o planejamento regional, manejo e conservação.** Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo.

- STRASKRABA, M.; BLASKA, P.; BRANDL, Z.; HEJZLAR, P.; KOMÁRKOVÁ, L.; KUBECKA, J.; NESMERÁK, I.; PROCHÁZKOVÁ, L.; STRASKRABOVÁ, V. & VYHNÁLEK, V., (1993). ***Framework for investigation and evaluation of reservoir water quality in Czechoslovakia***. In: STRASKRABA, M., TUNDISI, J. G. & DUNCAN, A. (eds.). ***Comparative reservoir limnology and water quality management***. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p: 169-212.
- STRASKRABA, M. & HOCKING, G., (2002). ***The effect of theoretical retention time on the hydrodynamics of deep rivers valley reservoirs***. Int. Ver Hydrobiol. V. 87, n.1, p: 61-83.
- STRASKRABA, M.; TUNDISI, J. G., (2000). ***Diretrizes para o gerenciamento de lagos***. IIE-Instituto Internacional de Ecologia. São Carlos. 258 p.
- STRIXINO, G. B. M. A., (1973). ***Sobre a ecologia dos macro invertebrados do fundo, na represa do Lobo***. 188f. Tese (doutorado) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- STEWART, P. S., RAYNER, R., ROE, F. AND REES, W. M., (2001). ***Biofilm penetration and disinfection efficiency of alkaline hypochlorite and chlorosulfamates***. J. Appl. Microbiol.. 91, 525-532.
- SÚAREZ, Y. R.; JÚNIOR, M. P., (2005). ***Organização das assembleias de peixes em riachos da bacia do rio Iguatemi, Estado do Mato Grosso do Sul***. ActaSci. Biol. Sci., v. 27, no. 2, p. 161-167, April/June.
- TATEOKI, G. T. (2007). ***Monitoramento de Dados via Internet baseado em Telefonia Celular***. UNESP - Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira. Dissertação (Mestrado).
- TEMPEL, T. V. D; GUNDERSEN, J. K.; NIELSEN, M. S., (2002). ***The micro distribution of oxygen in Danablu cheese measured by a microsensor during ripening***. International journal of food microbiology.v.75, p.157-161.
- THOMANN, R.V., MUELLER, J.A. (1987). ***Principles of surface water quality modeling and control***. Harpel International Edition. 644 p.
- THORNTON, K. W., (1990). ***Perspectives on reservoir limnology***. In: Thornton, K. W., Kimmel, B. L. & Payne, F. E. (ed) ***Reservoir Limnology***. Wiley Interscience Publication. New York. P: 1-14.
- TOLEDO, JR. A. P., (1990) - ***Informe preliminar sobre os estudos para a obtenção de um índice para a avaliação do estado trófico de Reservatórios de regiões quentes tropicais***. Outubro de 1990.
- TOLEDO, JR. A. P.; TALARICO, M.; CHINEZ, S. J.; AGUDO, E. G., (1983) ***A aplicação de modelos simplificados para a avaliação do processo da eutrofização em lagoas e Reservatórios tropicais***. CBES, 12, 1983. Camboriú.
- TRIQUES, M. R. M. (1996). ***Estudos sobre a aplicação de ultra microeletrodos para determinação de oxigênio dissolvido em água***. Tese Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 117p., defesa em 20 dez.

- TUNDISI, J. G. ; HINO, K., (1981). *List of species and growth seasons of phytoplankton in a shallow tropical reservoir*. Rev Bras Biol, Rio de Janeiro, v. 41, p. 63-68.
- TUNDISI, J.G., (1985). **Represas artificiais: Perspectivas para o controle e manejo da qualidade da água para usos múltiplos**. IV Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos (Anais), p. 36-59.
- TUNDISI, J.G., (1986). *The Lobo (Broa) ecosystem*. Ciência Interamericana, Washington, v.25, n.114, p. 18-31.
- TUNDISI, J.G., (1986a). **Limnologia de represas artificiais**. Boletim de Hidráulica e Saneamento. EESC-USP, 11: 1-46.
- TUNDISI, J.G., (1986b). *Local Community Involvement in Environmental Planning and Management: focus on river basin management – The Lobo-Broa reservoir case study. Expert Group Workshop on Environmental Planning and Management for Local and Regional Development: Focus on Training Aspects Derived from Studies of Inland Water Management*. Otsuand Nagoya, Japan. UNCRD, ILEC, UNEP.
- TUNDISI, J.G., (1977). **Produção, “Standing-stock”, fracionamento do fitoplâncton e fatores ecológicos em ecossistemas lacustre artificial (Represa do Lobo) São Carlos**. 253p. Tese (Livre-Docência) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- TUNDISI, J. G., MATSUMURA – TUNDISI, T., (1995). *The Lobo-Broa ecosystem research*. In’: Tundisi J. G.; Bicudo, C. E. M.; Matsumura-Tundisi, T. (eds.). **Limnology in Brasil**. P.219-43.
- TUNDISI, J. G.; MATSUMURA- TUNDISI, T.; ROCHA, O.; ESPÍNDULA, E.L.G., (2000). **Represa do lobo: 30 anos de pesquisa, gerenciamento e participação da comunidade**. In: Jorgensen, S.E.; Vollenweider, R.A. (eds.) **Diretrizes para o gerenciamento de lagos**. Volume 1. Traduzido. Editor em Português: J.G. Tundisi. São Carlos: ILEC; IIE; UNEP. 171-75 p.
- TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; LUIZ, S., (2003). **Gerenciamento e recuperação das bacias hidrográficas dos rios Itaqueri e Lobo e da represa da UHE Carlos Botelho (lobo-Broa)**. São Carlos: Instituto Internacional de Ecologia. 72p.
- UNEP, (1999). *Planning and management of lakes and reservoirs: an integrated approach to eutrophication*. Osaka: the International Environmental Technology Centre of the United Nations Environmental Program.
- VERHAGEN, J. H. G., (1994). *Modeling phytoplankton patchiness under the influence of Wind-driven currents in lakes*. Limnol. Oceanogr. V. 39, n. 7, p: 1551-1565.
- VIRET, H.; PRINGAULT, O.; DURAN, R., (2006). *Impact of zinc and nickel on oxygen consumption of benthic microbial communities assessed with microsensors*. Science of the Total Environment. p.367 302-311.
- VON SPERLING, M., (2005). **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte p. 38 -237.
- WEBER, C. A., (1907). *Aufbau und Vegetation der Moore Nord deutschlands*. Beibl. Bot. Jahrb. 90: 19–34.

- WERNER, E.; IMBERGER, J.; SAGGIO, A., (2002). *Biogeochemical response to physical forcing in the water column of a warm monolithic lake*. *Biogeochemistry*, v. 61, p. 291-307.
- WHO; UNICEF, (2005). *Water for life: making it happen*. Geneva: WHO.
- WINKLER, L.W., (1888). *Die bestimmung des im wasses gelost ensauer stoffes*. *Chem. Ber.*, v.21, p. 2843 – 2855.
- XIA, Y. N.; ROGERS, J. A.; PAUL, K. E.; WHITESIDES, G. M., (1999). *Chem. Rev.*, 99, 1823.

ANEXO A

A1 – Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E1.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS											DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO										TOTAL		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Cyanobacteria													
Anabaena	1				1					1	3	829	1,27
Aphanizomenon	12	10	14	16	13	11	9	10	8	9	112	30955	47,26
Aphanocapsa	5	3	6	5	2	5	5	4	3	4	42	11608	17,72
Lyngbia	1			1			1		2	1	6	1658	2,53
Chlorophyceae													
Actinastrum					1			1			2	553	0,84
Ankistrodesmus	1					1					2	553	0,84
Chlorella vulgaris	1	2	1		2		2		1		9	2487	3,80
Chlorococcum	1				1				1		3	829	1,27
Chroococcus	1			1					1		3	829	1,27
Closteriopsis	1			1				1			3	829	1,27
Coelastrum				1			1				2	553	0,84
Dictiosphaerium		1				1				1	3	829	1,27
Monoraphidium		1				1			2		4	1106	1,69
Scenedesmus	1							1		1	3	829	1,27
Cryptophyceae													
Chilomonas			1			1					2	553	0,84
Cryptomonas brasilienses	2	1	1		2		3			1	10	2764	4,22
Crysophyceae													
											0	0	0,00
Euglenophyceae											0	0	0,00
Trachelomonas		1							1		2	553	0,84
Bacylariophyceae													
Aulacoseira	2		1	1	1	1		2		1	9	2487	3,80
Ciclotella	1	2		2		1			1		7	1935	2,95
Frustulia						1					1	276	0,42
Navicula		1					1				2	553	0,84
Dinophyceae													
Gymnodinium	1					1					2	553	0,84
Peridinium		1			1			1			3	829	1,27
Zygnemaphyceae													
Closterium											0	0	0,00
Cosmarium											0	0	0,00
Micrasterias											0	0	0,00
Staurastrum		1			1						2	553	0,84
Total											237	65503	100,00

A2 – Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E2.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS										TOTAL	DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Cyanobacteria													
Anabaena			1			1	1			1	4	1106	1,99
Aphanizomenon	7	8	7	5	9	12	16	9	14	12	99	27362	49,25
Aphanocapsa	5	2	2	4	4	4	3	2	4	3	33	9121	16,42
Cylindrospermopsis											0	0	0,00
Lyngbia											0	0	0,00
Merismopedia		1									1	276	0,50
Phormidium											0	0	0,00
Chlorophyceae													
Actinastrum	1		1							1	3	829	1,49
Ankistrodesmus											0	0	0,00
Chlorella vulgaris											0	0	0,00
Chlorococcum											0	0	0,00
Chroococcus											0	0	0,00
Closteriopsis											0	0	0,00
Coelastrum											0	0	0,00
Desmodesmus			1			1					2	553	1,00
Dictiosphaerium		1		1				1			3	829	1,49
Glococystis	1			1							2	553	1,00
Monoraphidium											0	0	0,00
Scenedesmus											0	0	0,00
Chlamydomphyceae													
Chlamydomonas	2		1	1	2			3			9	2487	4,48
Cryptophyceae													
Chilomonas											0	0	0,00
Cryptomonas brasilienses	1	2		1			1	2			7	1935	3,48
Crysophyceae													
Malomonas			1				1				2	553	1,00
Euglenophyceae													
Euglena	1	2	2		1		1		2		9	2487	4,48
Trachelomonas	1			1							2	553	1,00
Bacyllariophyceae													
Achnanthes											0	0	0,00
Aulacoseira		1			1	1					3	829	1,49
Ciclotella	2	1	1	1	1		1		1	1	9	2487	4,48
Frustulia	1			1							2	553	1,00
Gomphonema											0	0	0,00
Melosira			1			1					2	553	1,00
Navicula											0	0	0,00
Synedra		1		1							2	553	1,00
Dinophyceae													
Gymnodinium											0	0	0,00
Peridiniun											0	0	0,00
Zygnemaphyceae													
Closterium											0	0	0,00
Cosmarium	1		1		2		1			1	6	1658	2,99
Micrasterias						1					1	276	0,50
Staurastrum											0	0	0,00
Total											201	55553	100,00

A3– Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E3.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS											DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO										TOTAL		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Cyanobacteria													
Anabaena	2	1				1			1		5	1382	3,38
Aphanizomenon	6	6	10	12	8	8	11	11	6	6	84	23216	56,76
Aphanocapsa	2	3	1	1	2	1	1	1	1	1	14	3869	9,46
Chroococcus		1			1						2	553	1,35
Cylindrospermopsis											0	0	0,00
Lyngbia											0	0	0,00
Merismopedia											0	0	0,00
Microcystis											0	0	0,00
Phormidium											0	0	0,00
Chlorophyceae													
Actinastrum		2	1	1	1	1		1		1	8	2211	5,41
Ankistrodesmus											0	0	0,00
Chlorella vulgaris											0	0	0,00
Chlorococcum											0	0	0,00
Closteriopsis			1					1			2	553	1,35
Coelastrum		1				1					2	553	1,35
Desmodesmus											0	0	0,00
Dictyosphaerium			1					1			2	553	1,35
Gloeocystis											0	0	0,00
Monoraphidium	1	2		1		1			1	1	7	1935	4,73
Pediastrum											0	0	0,00
Scenedesmus			1								1	276	0,68
Sphaerocystis											0	0	0,00
Tetraedrom											0	0	0,00
Chlamydomphyceae													
Chlamydomonas											0	0	0,00
Cryptophyceae													
Chilomonas											0	0	0,00
Cryptomonas brasilienses			2		1	1			1	1	6	1658	4,05
Crysophyceae													
Mallomonas						1					1	276	0,68
Euglenophyceae													
Euglena	1	1			1			1		1	5	1382	3,38
Trachelomonas											0	0	0,00
Bacillariophyceae													
Achnanthes											0	0	0,00
Aulacoseira	1				1						2	553	1,35
Cyclotella		1	2			1			1	1	6	1658	4,05
Frustulia											0	0	0,00
Gomphonema											0	0	0,00
Melosira											0	0	0,00
Navicula			1								1	276	0,68
Nitzschia											0	0	0,00
Synedra											0	0	0,00
Dinophyceae													
Ceratium											0	0	0,00
Gymnodinium											0	0	0,00
Peridinium											0	0	0,00
Zygnemaphyceae													
Closterium											0	0	0,00
Cosmarium											0	0	0,00
Micrasterias											0	0	0,00
Staurastrum											0	0	0,00
Total											148	40905	100,00

A4 – Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E4.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS											DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO										TOTAL		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Cyanobacteria													
Anabaena		1	1		1			1	2		6	1658	2,76
Aphanizomenon	9	8	17	13	10	10	9	17	12	14	119	32890	54,84
Aphanocapsa	3	3	2	1	2	5	3	4	1	1	25	6910	11,52
Chroococcus											0	0	0,00
Cylindrospermopsis		2		2		1		1			6	1658	2,76
Lyngbia											0	0	0,00
Merismopedia	1							2			3	829	1,38
Microcystis		1						1			2	553	0,92
Phormidium											0	0	0,00
Chlorophyceae													
Actinastrum											0	0	0,00
Ankistrodesmus	1	3	1		1			3	5	2	16	4422	7,37
Chlorella vulgaris	2	1	1	2		1		3	1		11	3040	5,07
Chlorococcum											0	0	0,00
Closteriopsis											0	0	0,00
Coelastrum											0	0	0,00
Desmodesmus											0	0	0,00
Dictyosphaerium											0	0	0,00
Gloeocystis											0	0	0,00
Golenknia											0	0	0,00
Monoraphidium											0	0	0,00
Pediastrum											0	0	0,00
Scenedesmus		1		1			2				4	1106	1,84
Sphaerocystis											0	0	0,00
Tetraedrom											0	0	0,00
Chlamydomphyceae													
Chlamydomonas		2		2		1	1			1	7	1935	3,23
Cryptophyceae													
Chilomonas											0	0	0,00
Cryptomonas brasilienses	1		1							1	3	829	1,38
Crysoephyceae													
Mallomonas											0	0	0,00
Euglenophyceae													
Euglena											0	0	0,00
Lepocinclis		1					1			1	3	829	1,38
Trachelomonas	1		1								2	553	0,92
Bacillariophyceae													
Achnanthes											0	0	0,00
Aulacoseira	1		1			1		1		1	5	1382	2,30
Cyclotella	1			1				1	1	1	5	1382	2,30
Frustulia											0	0	0,00
Gomphonema											0	0	0,00
Melosira											0	0	0,00
Navicula											0	0	0,00
Nitzschia											0	0	0,00
Synedra											0	0	0,00
Dinophyceae													
Ceratium											0	0	0,00
Gymnodinium											0	0	0,00
Peridiniun											0	0	0,00
Zygnemaphyceae													
Closterium		2		1			1				4	1106	1,84
Cosmarium											0	0	0,00
Micrasterias											0	0	0,00
Staurastrum		1							1		2	553	0,92
Total											217	59976	100,00

A5 – Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta E5.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS											DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO										TOTAL		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Cyanobacteria													
Anabaena	1		2		1	2			2	3	11	3040	3,91
Aphanizomenon	7	15	15	7	13	13	5	16	13	9	113	31232	40,21
Aphanocapsa	3	2	1	2	2	4	2	1	3	2	22	6080	7,83
Chroococcus		2	1								3	829	1,07
Cylindrospermopsis	2			1	1	1					5	1382	1,78
Lyngbia	2	1	2								5	1382	1,78
Merismopedia											0	0	0,00
Microcystis			1	1		1					3	829	1,07
Phormidium		1		2		1					4	1106	1,42
Chlorophyceae													
Actinastrum											0	0	0,00
Ankistrodesmus	1	1		2	1	1	1	3		2	12	3317	4,27
Chlorella vulgaris	5	2	3	6	3	3	4	8	8	3	45	12437	16,01
Chlorococcum											0	0	0,00
Closteriopsis		1									1	276	0,36
Coelastrum				1		1					2	553	0,71
Desmodesmus											0	0	0,00
Dictyosphaerium		2			1						3	829	1,07
Gloeocystis		1	1								2	553	0,71
Golenknia											0	0	0,00
Monoraphidium	1			1	1	2					5	1382	1,78
Pediastrum											0	0	0,00
Scenedesmus			1					1	1		3	829	1,07
Sphaerocystis											0	0	0,00
Tetraedrom											0	0	0,00
Chlamydomphyceae													
Chlamydomonas		2	3	1		1		1	1		9	2487	3,20
Cryptophyceae													
Chilomonas											0	0	0,00
Cryptomonas brasiliensis											0	0	0,00
Crysophyceae													
Mallomonas		1			1			1			3	829	1,07
Euglenophyceae													
Euglena		1	1				1			2	5	1382	1,78
Lepocinclis											0	0	0,00
Trachelomonas											0	0	0,00
Bacillariophyceae													
Achnanthes											0	0	0,00
Aulacoseira	1		1	1	1	2	1	1	1		9	2487	3,20
Cyclotella	1	1	2	2	2						8	2211	2,85
Frustulia											0	0	0,00
Gomphonema											0	0	0,00
Melosira	1		1	2		1	1				6	1658	2,14
Navicula											0	0	0,00
Nitzschia											0	0	0,00
Synedra	1										1	276	0,36
Dinophyceae													
Ceratium				1							1	276	0,36
Gymnodinium											0	0	0,00
Peridiniun											0	0	0,00
Zygnemaphyceae													
Closterium			1	1							2	553	0,71
Cosmarium											0	0	0,00
Micrasterias											0	0	0,00
Staurastrum		2					1				3	829	1,07
Total											281	77664	100,00

A6 – Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A1.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS											DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO										TOTAL		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Cyanobacteria													
Anabaena	1		1			1					3	829	2,48
Aphanizomenon	5	1	5	4	5	2	6	6	6	5	45	12437	37,19
Aphanocapsa	5		1	2	1		1		2		12	3317	9,92
Cylindrospermopsis	1		1		1		2			1	6	1658	4,96
Lyngbia	1			1			2		1		5	1382	4,13
Phormidium	1			1				1			3	829	2,48
Chlorophyceae													
Actinastrum	1	1		1		1				1	5	1382	4,13
Ankistrodesmus											0	0	0,00
Chlorella vulgaris											0	0	0,00
Chlorococcum											0	0	0,00
Chroococcus											0	0	0,00
Closteriopsis											0	0	0,00
Coelastrum											0	0	0,00
Dictiosphaerium			1								1	276	0,83
Monoraphidium											0	0	0,00
Scenedesmus											0	0	0,00
Cryptophyceae													
Chilomonas											0	0	0,00
Cryptomonas brasilienses											0	0	0,00
Crysophyceae													
Malomonas		1				1					2	553	1,65
Euglenophyceae													
Euglena	2	2	2	1	1		1	1		1	11	3040	9,09
Trachelomonas											0	0	0,00
Bacyllariophyceae													
Achnanthes			1								1	276	0,83
Aulacoseira	1		2		1			2			6	1658	4,96
Ciclotella	2	1		2		1	1			1	8	2211	6,61
Frustulia			1			1					2	553	1,65
Gomphonema	1								1		2	553	1,65
Melosira		1		1			1	1		1	5	1382	4,13
Navicula											0	0	0,00
Dinophyceae													
Gymnodinium					1						1	276	0,83
Peridinium		1				1		1			3	829	2,48
Zygnemaphyceae													
Closterium											0	0	0,00
Cosmarium											0	0	0,00
Micrasterias											0	0	0,00
Staurostrum											0	0	0,00
Total											121	33443	100,00

A7 – Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A2.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS											DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO										TOTAL		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Cyanobacteria													
Anabaena	2	1	2		2	1	1		2	2	13	3593	3,49
Aphanizomenon	12	13	16	8	15	12	10	12	15	11	124	34272	33,33
Aphanocapsa	3	5	3	5	4	6	4	2	2	2	36	9950	9,68
Cylindrospermopsis	6	5	4	3	5	3	6	6	3	2	43	11885	11,56
Lyngbia	2	3	2	3	1	1	1	1	2		16	4422	4,30
Merismopedia											0	0	0,00
Phormidium											0	0	0,00
Chlorophyceae													
Actinastrum	3	2	1	1	3	4	1	2	3	2	22	6080	5,91
Ankistrodesmus											0	0	0,00
Chlorella vulgaris	2	1	1	2	2	1	1	2			12	3317	3,23
Chlorococcum											0	0	0,00
Chroococcus											0	0	0,00
Closteriopsis	2		1		1	1	1				6	1658	1,61
Coelastrum											0	0	0,00
Desmodesmus					1			1		1	3	829	0,81
Dictiosphaerium	2	1		1		1			1		6	1658	1,61
Glococystis	2	2	1	1	1	2	1		1		11	3040	2,96
Monoraphidium	1			1			1				3	829	0,81
Pediastrum			1								1	276	0,27
Scenedesmus											0	0	0,00
Tetraedrom			1								1	276	0,27
Chlamydomphyceae													
Chlamydomonas	1			1				1			3	829	0,81
Cryptophyceae													
Chilomonas											0	0	0,00
Cryptomonas brasilienses	2	2	3	2	2		1	1		1	14	3869	3,76
Crysophyceae											0	0	0,00
Malomonas			1				1				2	553	0,54
Euglenophyceae													
Euglena	2	3	2		2		1	3	1		14	3869	3,76
Trachelomonas											0	0	0,00
Bacylariophyceae													
Achnanthes											0	0	0,00
Aulacoseira	2	1	1	2	1	1	1	1	1		11	3040	2,96
Ciclotella	2	2	2	1	2	1	3	1	2	1	17	4699	4,57
Frustulia											0	0	0,00
Gomphonema											0	0	0,00
Melosira	2	1	3	1	2	1	1	1			12	3317	3,23
Navicula		1					1				2	553	0,54
Synedra											0	0	0,00
Dinophyceae													
Gymnodinium											0	0	0,00
Peridiniun											0	0	0,00
Zygnemaphyceae													
Closterium		1				1					2	553	0,54
Cosmarium											0	0	0,00
Micrasterias											0	0	0,00
Staurastrum	1			1							2	553	0,54
Total											372	102815	100,00

A8 – Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A3.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS											TOTAL	DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Cyanobacteria														
Anabaena												0	0	0,00
Aphanizomenon	26	24	24	16	21	22	22	23	19	21		218	60252	52,15
Aphanocapsa	3	3	4	5	5	3	2	2	2	3		32	8844	7,66
Chroococcus		2		1		1		1	1			6	1658	1,44
Cylindrospermopsis												0	0	0,00
Lyngbia												0	0	0,00
Merismopedia												0	0	0,00
Microcystis			1					1				2	553	0,48
Phormidium												0	0	0,00
Chlorophyceae														
Actinastrum	2	4	3	3	5	2	5	4	6	5		39	10779	9,33
Ankistrodesmus												0	0	0,00
Chlorella vulgaris												0	0	0,00
Chlorococcum												0	0	0,00
Closteriopsis	1		1		1							3	829	0,72
Coelastrum												0	0	0,00
Desmodesmus		1			1		1	1				4	1106	0,96
Dictyosphaerium	1	1	2	1		1				1		7	1935	1,67
Gloeocystis												0	0	0,00
Monoraphidium					1				1			2	553	0,48
Pediastrum												0	0	0,00
Scenedesmus												0	0	0,00
Sphaerocystis	1				1							2	553	0,48
Tetraedrom				1								1	276	0,24
Chlamydomonadales														
Chlamydomonas	5	14	2	6	5	4	5	1	2	2		46	12714	11,00
Cryptophyceae														
Chilomonas		1										1	276	0,24
Cryptomonas brasiliensis	1		2	1	2	1	1					8	2211	1,91
Crysophyceae														
Mallomonas			1			1			1			3	829	0,72
Euglenophyceae														
Euglena	3	4	1	1	2	3		1		2		17	4699	4,07
Trachelomonas												0	0	0,00
Bacillariophyceae														
Achnanthes												0	0	0,00
Aulacoseira	1			1					1			3	829	0,72
Cyclotella	2	2	1	1	1		1	2				10	2764	2,39
Frustulia												0	0	0,00
Gomphonema												0	0	0,00
Melosira	2	1		2		1		1		1		8	2211	1,91
Navicula												0	0	0,00
Nitzschia	1			1				1				3	829	0,72
Synedra												0	0	0,00
Dinophyceae														
Ceratium			1			1			1			3	829	0,72
Gymnodinium												0	0	0,00
Peridinium												0	0	0,00
Zygnemaphyceae														
Closterium												0	0	0,00
Cosmarium												0	0	0,00
Micrasterias												0	0	0,00
Staurastrum												0	0	0,00
Total												418	115529	100,00

A9 – Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A4.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS											TOTAL	DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Cyanobacteria														
Anabaena			2		1		1		1			5	1382	4,42
Aphanizomenon	5	6	3	2	3	4	5	6	6	8		48	13267	42,48
Aphanocapsa	2		1			1	2		2	1		9	2487	7,96
Chroococcus												0	0	0,00
Cylindrospermopsis	2		2		3				1			8	2211	7,08
Lyngbia												0	0	0,00
Merismopedia												0	0	0,00
Microcystis												0	0	0,00
Phormidium												0	0	0,00
Chlorophyceae														
Actinastrum	1		1			1			1			4	1106	3,54
Ankistrodesmus		2						2		1		5	1382	4,42
Chlorella vulgaris	2		3			1			1			7	1935	6,19
Chlorococcum												0	0	0,00
Closteriopsis												0	0	0,00
Coelastrum												0	0	0,00
Desmodesmus												0	0	0,00
Dictyosphaerium		1		1				1				3	829	2,65
Gloeocystis												0	0	0,00
Monoraphidium												0	0	0,00
Pediastrum												0	0	0,00
Scenedesmus	1				1							2	553	1,77
Sphaerocystis												0	0	0,00
Tetraedrom												0	0	0,00
Chlamydomphyceae														
Chlamydomonas	2			1			1		1	1		6	1658	5,31
Cryptophyceae												0	0	0,00
Chilomonas												0	0	0,00
Cryptomonas brasilienses												0	0	0,00
Crysophyceae														
Mallomonas												0	0	0,00
Euglenophyceae														
Euglena	2	1				1		1	1	1		7	1935	6,19
Trachelomonas												0	0	0,00
Bacillariophyceae														
Achnanthes												0	0	0,00
Aulacoseira	1			1			1					3	829	2,65
Cyclotella	2		1		1				1	1		6	1658	5,31
Frustulia												0	0	0,00
Gomphonema												0	0	0,00
Melosira												0	0	0,00
Navicula												0	0	0,00
Nitzschia												0	0	0,00
Synedra												0	0	0,00
Dinophyceae														
Ceratium												0	0	0,00
Gymnodinium												0	0	0,00
Peridinium												0	0	0,00
Zygnemaphyceae														
Closterium												0	0	0,00
Cosmarium												0	0	0,00
Micrasterias												0	0	0,00
Staurostrum												0	0	0,00
Total											113	31232	100,00	

A10 – Série completa de análise fitoplanctônica do ponto de coleta A5.

GRUPOS	NÚMERO DE INDIVÍDUOS											DENSIDADE	ABUNDÂNCIA RELATIVA
	CAMPO										TOTAL		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Cyanobacteria													
Anabaena	1		1			1		1			4	1106	1,25
Aphanizomenon	11	17	18	15	15	14	15	18	18	21	162	44774	50,78
Aphanocapsa	6	7	4	5	2	5	2	3	3	4	41	11332	12,85
Chroococcus											0	0	0,00
Cylindrospermopsis											0	0	0,00
Lyngbia											0	0	0,00
Merismopedia	1	2	1			1		2			7	1935	2,19
Microcystis		1		1	1			1	1		5	1382	1,57
Phormidium											0	0	0,00
Chlorophyceae													
Actinastrum											0	0	0,00
Ankistrodesmus	2	3	4	2	3	5	2	5	2	4	32	8844	10,03
Chlorella vulgaris	3	1	5	1	2	2	1	3	1	3	22	6080	6,90
Chlorococcum											0	0	0,00
Closteriopsis											0	0	0,00
Coelastrum											0	0	0,00
Desmodesmus											0	0	0,00
Dictyosphaerium											0	0	0,00
Gloeocystis											0	0	0,00
Golenknia							1				1	276	0,31
Monoraphidium		1			1						2	553	0,63
Pediastrum	1		1			1			1		4	1106	1,25
Scenedesmus		1		1							2	553	0,63
Sphaerocystis											0	0	0,00
Tetraedrom											0	0	0,00
Chlamydomphyceae													
Chlamydomonas											0	0	0,00
Cryptophyceae													
Chilomonas											0	0	0,00
Cryptomonas brasiliensis	1		1			1	1			1	5	1382	1,57
Crysophyceae													
Mallomonas											0	0	0,00
Euglenophyceae													
Euglena											0	0	0,00
Lepocinclis		1	1	1	2		1			1	7	1935	2,19
Trachelomonas	1		1				1				3	829	0,94
Bacillariophyceae													
Achnanthes											0	0	0,00
Aulacoseira	1	1	1	2		1		1		1	8	2211	2,51
Cyclotella	1	2		1	1		2	1	1	1	10	2764	3,13
Frustulia					1	1					2	553	0,63
Gomphonema											0	0	0,00
Melosira											0	0	0,00
Navicula			1						1		2	553	0,63
Nitzschia											0	0	0,00
Synedra											0	0	0,00
Dinophyceae													
Ceratium											0	0	0,00
Gymnodinium											0	0	0,00
Peridinium											0	0	0,00
Zygnemaphyceae													
Closterium				1							1	276	0,31
Cosmarium											0	0	0,00
Micrasterias											0	0	0,00
Staurastrum											0	0	0,00
Total											319	88167	100,00