

DANIELA SGARBI COCENZA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SENSORES ALTERNATIVOS
PARA O MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE ESGOTO TRATADO EM
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO**

Sorocaba

2022

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

DANIELA SGARBI COCENZA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SENSORES ALTERNATIVOS PARA O
MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE ESGOTO TRATADO EM ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”, na área de Tratamento de Efluentes, Preservação e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto

Sorocaba

2022

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*

unesp
Sorocaba

C666d Cocenza, Daniela Sgarbi
Desenvolvimento e avaliação de sensores alternativos para o monitoramento da qualidade de esgoto tratado em estação de tratamento / Daniela Sgarbi Cocenza. -- Sorocaba, 2022
105 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Leonardo Fernandes Fraceto

1. águas residuais purificação. 2. monitoramento ambiental.
3. detectores ópticos. 4. análise de correlação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação e desenvolvimento de sensores alternativos para monitoramento da qualidade de esgoto tratado em estação de tratamento

AUTORA: DANIELA SGARBI COCENZA

ORIENTADOR: LEONARDO FERNANDES FRACETO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. LEONARDO FERNANDES FRACETO (Participação Virtual)
Engenharia Ambiental / Unesp ICT Sorocaba

Prof. Dr. GERSON ARAÚJO DE MEDEIROS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia Câmpus de Sorocaba
Unesp

Dr. ANDRÉ LERMONTOV (Participação Virtual)
Grupo Águas do Brasil

Sorocaba, 08 de março de 2022

AGRADECIMENTOS

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

À minha família por todo o apoio e torcida sempre.

Ao Professor Leonardo Fernandes Fraceto, meu orientador e que há muitos anos vem me acompanhando e contribuindo com meu aprendizado e caminhada. Obrigada a toda confiança e acolhimento.

Ao Sr. Fernando Nitatori, Supervisor Técnico da Seção de Informática do Câmpus, e que deu todo apoio para que a ideia dos protótipos pudesse ser confeccionada.

À Universidade “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, pelo corpo docente, demais servidores, colegas, laboratórios e toda estrutura que desde minha graduação contribuem na minha formação profissional.

Aos meus pais Sandra e Joaquim que são meu alicerce, por toda a motivação, por sempre acreditarem em mim e serem meu porto seguro. A meu irmão Gabriel pelo apoio e por ouvir meus desabafos.

Ao meu companheiro e amigo Rodrigo que esteve comigo em todos os momentos e assumiu por muitas vezes o nosso pequeno para que fosse possível concluir esta etapa. Sem você não teria sido possível.

Ao meu filho Augusto que me acompanhou na gestação nas aulas, por todo o carinho, toda a paciência com a minha ausência e toda a parceria e colaboração com o seu papai.

À minha sobrinha Lavínia por brincar muito com o Augusto. E também a Lourdes, Priscila e Flávio por serem rede de apoio.

Aos meus amigos que acreditaram e brindaram comigo, em especial à Maria Luísa pela paciência e revisões linguísticas.

À empresa Grupo Águas do Brasil por todo o apoio e flexibilidade que disponibilizaram, em especial aos meus gestores e colegas de trabalho.

RESUMO

A crescente preocupação mundial com a gestão da qualidade da água, tanto em seu meio natural, quanto em sua utilização pela população, trouxe também a expansão da necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para monitoramento das fontes de água, sistemas de potabilização e sistemas de tratamento de efluentes. O presente projeto tem como objetivo desenvolver duas provas de conceito (PoC), para protótipos com sensores alternativos de monitoramento da qualidade para os parâmetros de Nitrato e Turbidez e avaliar a correlação entre os resultados de Turbidez e DQO do histórico de dados de uma estação de tratamento de esgoto sanitário por lodos ativados. A primeira PoC, para análise de Nitrato, foi feita baseado na detecção direta, utilizando como fonte de luz um LED na faixa do ultravioleta, e um fotoresistor para conversão do sinal em concentração, sem uso de reagentes. Para este protótipo não houve resultado satisfatório, sendo necessário maiores estudos. A segunda PoC para análise de Turbidez, utilizou um sensor de baixo custo disponível no mercado, para o qual foi feita validação com padrões analíticos e foram obtidos resultados satisfatórios. Para testes realizados com amostras de esgoto tratado foi necessária uma segunda validação baseada no método da adição de padrões, na qual foi utilizada uma amostra de efluente tratado com Turbidez de 21,7 NTU, para avaliar possíveis interferentes. O limite de detecção do sensor foi de 30 NTU e para aplicação qualitativa, o protótipo mostrou bons resultados que indicaram potencial. O gráfico de dispersão do histórico de dados e análise de correlação entre os parâmetros de Turbidez e DQO, demonstraram alta assertividade considerando-se que 88% dos resultados com menos de 60 NTU apresentaram DQO menor que 115 mg/L e 87% das vezes atenderam ao critério exigido de no mínimo 80% de eficiência de remoção de DBO. O coeficiente de correlação para os dados tratados foi de 0,9 para Pearson e 0,82 para a equação de regressão linear com a análise de resíduos atendendo às condições requeridas e mostrando que há evidência de correlação. A aplicação possibilita o uso como ferramenta de controle operacional, com redução do custo e tempo de análises, otimizando desvios e a obtenção de maior série histórica de monitoramento, facilitando a gestão e a tomada de decisões.

Palavras-chave: Qualidade de efluente, águas residuais purificação, monitoramento ambiental, detectores ópticos, Nitrato, Turbidez, Demanda Química de Oxigênio, análise de correlação.

ABSTRACT

The growing worldwide concern with the management of water quality, as in its natural environment as in its use by the population, has also brought the expansion of the need to develop new technologies for monitoring water sources, potable water treatment plant, and wastewater treatment plant. This research aims to develop two proofs of concept (PoC) for prototypes of alternative sensors of quality monitoring for Nitrate and Turbidity parameters and to establish the correlation between the results of Turbidity and COD from the data history of an activated sludge wastewater treatment plant. The first PoC for Nitrate analysis was based on the principle of direct detection, using a LED in the ultraviolet range as a light source, and a photoresistor for the signal conversion in concentration without reagent use. There was no successful outcome for this prototype, requiring further studies. The second PoC for Turbidity analysis used a commercially available low-cost sensor to which was done the analytical validation and it obtained a successful outcome. Tests carried out with treated wastewater samples required a second validation based on the method of standard addition, which used a sample of the treated wastewater with Turbidity of 21.7 NTU in order to evaluate possible interferences. The sensor detection limit was 30 NTU, and for the qualitative application, the prototype showed good results which indicated potentiality. The scatter plot of the data history and the correlation analysis between the Turbidity and COD parameters demonstrated a high assertiveness, considering that 88% of the results with less than 60 NTU presented COD lower than 115 mg/L, and 87% most of the time met the required criterion of at least 80% of BOD removal efficiency. The data correlation coefficient was 0.9 for Pearson, and 0.82 for the linear regression equation, and the analysis of residuals shows that there is correlation evidence. The application enables to use it as a tool of operational control, reducing the cost and time of the analysis, optimizing deviations, and obtaining the greatest data history of monitoring, promoting management and decision-making.

Keywords: Wastewater Quality; Wastewater Treatment; Environmental Monitoring; Optical detectors, Nitrate; Turbidity; Chemical Oxygen Demand; Correlation Analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Interface Energia-Homem-Resíduo.....	20
Figura 2 - Representação das frações e classificações da série de sólidos.	30
Figura 3 - Representação da reflexão, refração, difração e absorção da luz devido a presença de sólidos em suspensão na água.	33
Figura 4 - Representação das metodologias de medição da Turbidez.	34
Figura 5 - Diagrama medição de absorbância dos sensores utilizando UV e fotoresistor.....	37
Figura 6 – Espectro de comprimentos de onda (UV - Ultravioleta, EUV - Ultravioleta extremo, VIS – Visível, IV – Infravermelho).....	38
Figura 7 - Sensor de Turbidez modelo SKU - SEN0189.	40
Figura 8 - Curva da relação entre a tensão em Volts e a Turbidez em NTU.....	42
Figura 9 - Gráficos de dispersão exemplificando a correlação entre variáveis	45
Figura 10 - Imagem do suporte para a cubeta	47
Figura 11 - Diagrama de conexão do sensor com fotoresistor	48
Figura 12 - Diagrama de conexão do sensor UV	49
Figura 13 - Esquema de ligação do sistema óptico do sensor	50
Figura 14 - Diagrama de conexão do Sensor ao Arduino	50
Figura 15 - Varredura em espectrofotômetro para solução de Nitrato	52
Figura 16 - Curva padrão para o Nitrato no espectrofotômetro a 200nm	53
Figura 17 - Resultados leitura do sensor de Nitrato método UV	54
Figura 19 - Curva padrão Nitrato obtidas por leitura em 500 nm por método colorimétrico.....	55
Figura 20 - Resultados leitura do sensor para Nitrato método colorimétrico.....	56
Figura 21 - Curva padrão das soluções de Turbidez 0 a 100 NTU.	58

Figura 22 - Curva padrão das soluções de Turbidez 100 a 1000 NTU.	58
Figura 23 - Curva padrão das soluções de Turbidez 10 a 1000 NTU.	59
Figura 24 - Curva sensor de Turbidez de 0 a 100 NTU.....	60
Figura 25 - Curva sensor de Turbidez de 100 a 1000 NTU.....	60
Figura 26 - Curva sensor de Turbidez de 10 a 1000 NTU.....	61
Figura 27 - Comparativo dos resultados na faixa de 30 a 100 NTU.....	62
Figura 28 - Comparativo dos resultados na faixa de 100 a 1000 NTU.....	62
Figura 29 - Comparativo dos resultados na faixa de 30 a 1000 NTU.....	63
Figura 30 - Curva de adição de padrão para Turbidez.....	64
Figura 31 - Matriz de correlação histórico de dados.....	69
Figura 32 - Painel de correlação do histórico de dados	70
Figura 33 - Distribuição da frequência absoluta Turbidez	71
Figura 34 - Distribuição da frequência relativa Turbidez.	71
Figura 35 - Distribuição da frequência absoluta DQO.....	72
Figura 36 - Distribuição da frequência relativa DQO.....	72
Figura 37 - Gráfico de dispersão da Turbidez pela DQO	74
Figura 38 - Gráfico de percentil Turbidez.	75
Figura 39 - Gráfico de percentil DQO.....	76
Figura 40 - Gráfico de percentil da Eficiência de remoção em DBO.	76
Figura 41 - Gráfico de Dispersão da Turbidez e DQO - Dados compilados em intervalos.....	77
Figura 42 - Valores DQO Observados e Estimados.....	78
Figura 43 – Gráfico dos resíduos da DQO Observada e DQO Estimada pela sequência de dados	79
Figura 44 – Gráficos dos resíduos e DQO Observada e Estimada	80

Figura 45 – Histograma dos dados de Resíduo da DQO	81
Figura 46 – Boxplot dos dados de Resíduo	81
Figura 47 – Gráficos Quantil-Quantil (QQ) e de probabilidade normal dos resíduos	82
Figura 48 – Gráfico de Autocorrelação dos resíduos	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Impactos causados pelo lançamento de esgoto sem tratamento.....	21
Tabela 2 - Dados da especificação do sensor de Turbidez.....	41
Tabela 3 - Resultados da curva de calibração de Turbidez.	57
Tabela 4 - Resultados da curva de calibração de Turbidez em esgoto tratado.....	65
Tabela 5 - Resultados amostras de esgoto.....	67
Tabela 6 - Resumo resultados amostras.....	68

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3. FUNDAMENTOS CONCEITUAIS E PRÁTICOS RELACIONADOS À PESQUISA	17
3.1 Aspectos Gerais sobre o monitoramento da qualidade da água e efluentes no panorama atual de Saneamento Básico	17
3.2 Tratamento de esgoto e o impacto na proteção ambiental	19
3.3 Exigências Legais da qualidade para lançamento em rios	22
3.4 Principais parâmetros de qualidade monitorados em corpos hídricos e no esgoto bruto ou tratado	22
3.4.1 Cor e Turbidez.....	22
3.4.2 Temperatura.....	23
3.4.3 pH (Acidez e Alcalinidade)	24
3.4.4 Nitrogênio e Fósforo	25
3.4.5 Oxigênio Dissolvido	26
3.4.6 Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio	28
3.4.7 Sólidos.....	30

3.4.8	Indicadores de poluição.....	31
3.5	Princípios teóricos do monitoramento e medição de Nitrato	31
3.6	Princípios teóricos do monitoramento e medição de Turbidez	32
4.	PROPOSTA DE TRABALHO E DE SENSORES PARA MONITORAMENTO .	35
4.1	Proposta para análise de Nitrato e desenvolvimento do protótipo	35
4.2	Validação do protótipo para detecção de Nitrato	39
4.3	Proposta para análise de Turbidez e desenvolvimento do protótipo.....	39
4.4	Validação do protótipo para medição de Turbidez	41
4.5	Análise correlacional de parâmetros de monitoramento de qualidade de efluente tratado.....	43
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	47
5.1	Componentes do protótipo para análise de Nitrato.....	47
5.2	Componentes do protótipo para análise de Turbidez	49
5.3	Preparo das soluções padrão de Nitrato	51
5.4	Preparo das soluções padrão de Turbidez.....	51
6.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	52
6.1	Resultados do protótipo para análise de Nitrato na leitura de padrões.....	52
6.2	Resultados do protótipo para análise de Turbidez na leitura de padrões	56
6.3	Resultados do protótipo de Turbidez na leitura de amostras.....	63

6.4	Resultados da análise correlacional de parâmetros de monitoramento de qualidade de efluente tratado	68
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
	APÊNDICES	93
	Apêndice I - Código do sensor para Nitrato utilizando fotoresistor.....	93
	Apêndice II - Código do sensor para Nitrato utilizando sensor UV.....	96
	Apêndice III – Código sensor de Turbidez.....	99
	ANEXOS	101
	Anexo I – Fotos protótipo para Nitrato.....	101
	Anexo II – Fotos protótipo para Turbidez	103

1. INTRODUÇÃO

A importância em se garantir uma boa qualidade de água para a população, reforça a crescente necessidade de avanços nas tecnologias e controles existentes (O'FLYNN, B. *et al.*, 2007).

A qualidade da água, em primeiro lugar, afeta a população e os ecossistemas, mas traz impactos diretos para a economia, uma vez que também tem papel fundamental nos setores de energia, produção de alimentos e industrial (SHANNOM e BOHN *et al.*, 2008).

Garantir uma boa qualidade da água e segurança nos sistemas para atender as necessidades básicas de consumo é um grande desafio, pois a combinação de fatores como os listados abaixo, permitem que ocorra alto impacto das atividades antrópicas nos recursos hídricos:

- Aumento de grandes centros urbanos e da industrialização;
- Necessidade de maior produção de alimentos com aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas;
- E a morosidade da modernização das legislações de controle (GEETHA e GOUTHAMI, 2016).

Além do fator de disponibilidade de água para possível tratamento e distribuição, outro problema de grande peso são as atividades no entorno dos corpos hídricos e a qualidade dos efluentes gerados que podem comprometer as fontes de água. Isso ocorre devido a contribuição de nutrientes e compostos químicos que mudam as características naturais da água para fins de potabilização, com impacto nos custos e aumento da dificuldade de alternativas de tratamento para a água (LAMON, 2014).

O saneamento ainda não é uma realidade global, segundo a UNICEF em 2017 apenas 45% da população mundial se encontrava conectada a sistemas de coleta e tratamento de esgoto. O impacto social e econômico é muito difícil de ser mensurado, pois a disseminação de doenças é intensificada, aumentando os custos com a saúde e número de mortes, além da dificuldade de desenvolvimento e valorização das áreas mais carentes de infraestrutura.

O monitoramento dos recursos hídricos e histórico de resultados é muito importante para possibilitar o acompanhamento e assegurar que as características de

qualidade sejam mantidas ou melhoradas e para dar suporte a implementação de políticas para proteção do ambiente e conseqüentemente da saúde humana. Já nas unidades de tratamento de água, esgoto ou distribuição, os dados gerados dão suporte a gestão destes sistemas (MYERS, 2017).

Com objetivo de maior proteção dos mananciais, cresce também a preocupação com a qualidade e eficiência de tratamento das estações de efluentes e como estes retornam ao ambiente (STOREY, GAAG, BURNS, 2011).

Sensores para o monitoramento contínuo em campo e ferramentas que disponibilizem a informação em tempo real, em geral tem ainda custo elevado, reduzindo sua aplicação. Com isso, o monitoramento das informações se torna escasso, dificultando análises tanto para pesquisas e avanços de tecnologia, como para quem administra os sistemas de abastecimento de água para a população e trata efluentes (SHANNON, 2008).

Projetos utilizando plataformas *open-source*, tem obtido avanços no desenvolvimento de softwares e hardwares, como por exemplo com a aplicação do Arduino. A criação de sistemas automáticos de registro de dados, com obtenção de resultados confiáveis a custos reduzidos, tem mostrado potencial diferenciado, consolidando uma perspectiva que essas ferramentas, sejam o caminho para a obtenção de maior histórico de dados no monitoramento ambiental, principalmente para regiões com menos recursos e menor acessibilidade (HUND, et al., 2016).

O controle de sistemas de tratamento a maior parte do tempo utiliza métodos manuais de coleta e análises realizadas em laboratórios. A depender da escala e nível de complexidade analítica do parâmetro, pode haver necessidade de encaminhamento da amostra à laboratório externo, aumentando ainda mais o tempo entre a coleta e resultado.

Com base neste contexto, o desenvolvimento de sistemas de monitoramento de qualidade acessíveis, com boa confiabilidade e que tragam maior agilidade no tempo de resposta, além do aprofundamento no monitoramento e interpretação de dados em estações de tratamento de efluentes são demandas atuais.

As mesmas, convergem com a necessidade de otimização dos controles, tomadas de decisão nas operações dos sistemas mais assertivas e com menor tempo de

resposta, para garantia de melhores resultados e redução de possíveis desvios operacionais. Este trabalho se baseou na análise e desenvolvimento de sensores alternativos, e na interpretação de resultados, utilizando ferramentas estatísticas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho propõe a montagem de dois protótipos com sensores para análise de Nitrato e Turbidez, visando facilitar e ampliar suas aplicações, para otimizar o monitoramento, aumentar o número de dados coletados e dar maior agilidade, como ferramentas para obtenção de maior assertividade na tomada de decisão e controle operacional de uma estação de tratamento de esgoto.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Montar os dois protótipos de sensores, PoCs (*Proof of Concept*), para análise dos parâmetros de Nitrato e Turbidez;
- Para a PoC de Nitrato, desenvolver um sensor para análise direta, utilizando LED na faixa do ultravioleta e sem uso de reagentes, com objetivo de reduzir o tempo de análise, facilitar o manejo da amostra e a obtenção de histórico de dados deste parâmetro, uma vez que é um parâmetro comumente utilizado para avaliação de poluição antropogênica e na avaliação de performance de estações de tratamento de efluente;
- Para a PoC Turbidez, utilizar um sensor de baixo custo já disponível no mercado, com princípio de leitura por infravermelho, a fim de medir seu desempenho e possibilidade de aplicação, por se tratar de um parâmetro relativamente fácil de ser monitorado, e com ampla aplicação;
- Validar a operação das duas PoCs, comparando-os a métodos já consolidados;
- Avaliar seus resultados e possibilidades de aplicação e
- Utilizar ferramentas de estatística e análise de correlação entre parâmetros de monitoramento, na interpretação de histórico de dados do efluente tratado de uma estação de tratamento municipal.

3. FUNDAMENTOS CONCEITUAIS E PRÁTICOS RELACIONADOS À PESQUISA

3.1 Aspectos Gerais sobre o monitoramento da qualidade da água e efluentes no panorama atual de Saneamento Básico

A Organização Mundial da Saúde (OMS) em sua última atualização em 2019, apontava que no ano de 2017, 785 milhões de pessoas no mundo ainda não tinham acesso a água de qualidade, e faz uma estimativa que no ano de 2025, metade da população mundial, poderá estar em áreas sofrendo com estresse hídrico. Além disso, apenas 31% contam com acesso a um sistema de coleta e tratamento de esgoto, sendo um dado alarmante do impacto potencial no ambiente e aumento da dificuldade de manejo dos recursos hídricos.

Tecnologias de tratamento mais acessíveis economicamente, utilizando menos químicos, que garantam qualidade de desinfecção, utilizando menor quantidade de energia no tratamento e com impactos ambientais reduzidos em sua operação, tem sido alvo de diversas linhas de pesquisa para desenvolvimento e tem mostrado bons resultados (SHANNON *et al.*, 2008).

Um número crescente de contaminantes vem sendo relatados nos efluentes. De compostos tradicionalmente conhecidos como nutrientes e metais tóxicos, cada vez mais se observa a presença de compostos orgânicos persistentes, disruptores endócrinos, pesticidas, antibióticos entre outros, que chegam a água resultantes de atividades industriais, ou porque são subprodutos, ou porque estão presentes em despejos de esgotos sanitários (SNYDER *et al.*, 2003).

A contaminação das fontes de água, é problema tanto em países em desenvolvimento quanto em países altamente industrializados e desenvolvidos, sendo identificados diversos componentes e motivos diferentes. O que se nota é que os contaminantes aparecem normalmente em função do grau de saneamento, hábitos da população e tipos de atividades antropogênicas desenvolvidas na região (RAPOSO, *et. al*, 2009).

Muito tem sido discutido sobre qual o impacto dessas substâncias a longo prazo para a população, mas ainda há pouco histórico de dados a respeito de quais são os níveis atuais de contaminação (CAMPBELL *et al.*, 2006).

Uma das necessidades deste cenário é melhorar os controles de qualidade, buscando disponibilizar os resultados de forma rápida e prática. Quando comparados aos métodos tradicionais de controle em laboratório, os avanços em controles mais modernos podem oferecer um maior número de dados e melhor tempo de resposta na tomada de decisão, aumentando a proteção à saúde da população e ambiental. Dependendo do parâmetro, principalmente quando se considera a possibilidade de contaminações acidentais, ou que ocorrem de forma esporádica, a identificação rápida deste tipo de variação, pode tornar possível que medidas sejam tomadas, sem maiores prejuízos à população ou ao ambiente (STOREY, GAAG, BURNS, 2011).

Cada caso deve ser avaliado individualmente, pois alguns parâmetros podem mascarar resultados, cada região terá uma necessidade, cada bacia hidrográfica tem características naturais diferentes, atividades industriais diferentes, que devem ser consideradas.

Sem o monitoramento constante, o modelo de coletas programadas, realizadas manualmente, podem não conseguir ser representativas para registrar picos de concentrações, demandando tempo na execução e dificultando a interpretação dos resultados, uma vez que os dados serão distribuídos em um maior intervalo de tempo, para sistemas que são muito dinâmicos. As análises de qualidade coletadas de forma contínua e em maior frequência, preferencialmente com analisadores de múltiplos parâmetros, permitem detectar a tendência dos resultados e distribuição no tempo.

Ao buscar maior flexibilidade, melhores diagnósticos de poluição dos recursos, maior número de amostras e melhor avaliação na gestão de captação e tratamento de água e efluentes, há necessidade destes controles serem aplicados em maior escala, com qualidade de dados confiável e a custos aceitáveis (ARAVINDA *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, houve aumento de publicações e estudos focados no desenvolvimento de instrumentação mais simples e barata para análises de qualidade da água. Neste contexto o desenvolvimento em plataformas *open source* tem acelerado e se espalhado em diversas áreas de atuação por serem gratuitas (BUITENHUIS *et al.* 2010).

Manter uma boa qualidade de água nos rios é benéfico tanto para a população quanto para os ecossistemas aquáticos. Ações de remediação são possíveis e podem

trazer bons resultados, mas costumam ser mais onerosas e mais difíceis de serem executadas do que aquelas que evitam a poluição (ARAVINDA *et al.*, 2013).

Estas pesquisas têm conseguido resultados para análise de parâmetros considerados mais complexos, as quais, os métodos tradicionais de laboratório, demandam recursos e longos tempos de execução. Há resultados para análises por exemplo, da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda química de oxigênio (DQO) por método colorimétrico e nefelométrico, em uma plataforma *open source*, com obtenção de dados confiáveis, com custo ente 7,5 a 15 vezes menor do que os analisadores convencionais disponíveis no mercado (WIJNEN, ANZALONE e PEARCE, 2014).

No Brasil, o panorama do saneamento é alarmante. Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), de 2018, o acesso à água tratada no país atingia cerca de 83,6% da população, enquanto ao sistema de coleta era de 53,2% e ao de esgoto tratado apenas 46,3%.

A Organização Mundial da Saúde define saneamento como “o controle de todos os fatores do meio físico do homem, que exercem ou podem exercer efeito contrário sobre seu bem-estar físico, social ou mental”. O que demonstra que a falta dele acarreta problemas difíceis de serem mensurados em mais de uma esfera (WHO, 2004).

Em uma pesquisa feita no estado de São Paulo, repetiu-se o experimento realizado em outros lugares do mundo, a fim de quantificar a presença de cocaína nas águas superficiais e potáveis. Assim, como nos estudos anteriores, foi possível a detecção, porém nas águas superficiais, as concentrações encontradas foram de 10 a 100 vezes maiores do que os dados obtidos anteriormente na Itália e Espanha, reforçando o impacto do déficit de tratamento de esgoto que enfrentamos no país (CAMPBELL *et al.*, 2006).

3.2 Tratamento de esgoto e o impacto na proteção ambiental

Ao longo da história, a água e o alimento sempre foram fatores determinantes para possibilitar a permanência do homem no local e conseqüentemente formar uma

comunidade. Considerando a importância da água também para o sucesso da obtenção de alimentos, pode-se concluir que é o principal recurso determinante.

E é também por conta desta importância, que o estabelecimento de comunidades no passado e de grandes cidades atualmente se dê sempre vizinha a boas fontes de água ou rios, ou dependa de obras que possibilitem o transporte do recurso para próximos aos locais de consumo.

O mesmo conceito, pode ser considerado para a geração de resíduos, predominantemente de esgoto, lixo e material particulado, que é uma consequência da utilização de recursos naturais. Por sua vez, haverá o mesmo grau de importância, para que estes resíduos sejam afastados ou devidamente tratados a fim de não causar danos ou prejuízos ao seu entorno.

Na prática, o manejo dos recursos e dos resíduos gerados pelas atividades é uma linha tênue para que não haja impactos nas fontes. A Figura 1 representa a interface existente entre recursos e resíduos gerados pelo homem (JORDÃO e PESSÔA, 2011)

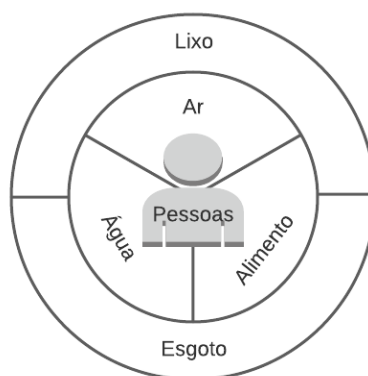


Figura 1 - Interface Energia-Homem-Resíduo.

Fonte: Adaptado de Jordão e Pessôa, 2011

Alguns estudos têm buscado quantificar os prejuízos econômicos associados aos problemas de poluição dos recursos hídricos. Com o crescimento populacional e a conurbação de cidades, o manejo de esgoto de uma cidade, tem impacto direto no custo de tratamento de água da cidade vizinha (MURRAY *et. al*, 2019).

A Tabela 1, apresenta uma relação de consequências que podem ocorrer nos corpos d'água que recebem lançamento de esgoto sem o devido tratamento.

Devido à complexidade e a quantidade de possíveis impactos se faz tão importante e necessário o tratamento de esgoto e de efluentes industriais de forma adequada à legislação vigente e às características específicas do corpo receptor que for ser utilizado para o despejo do efluente final tratado.

Tabela 1 - Impactos causados pelo lançamento de esgoto sem tratamento.

-
- | | |
|----|---|
| 1 | Matérias orgânicas solúveis: causam a depleção do oxigênio dissolvido nos rios e estuários, podem gerar gostos e odores às fontes de abastecimento de água. Exemplo: fenóis |
| 2 | Matérias tóxicas e íons de metais pesados. Exemplo: cianetos, Cu, Zn, Hg etc. |
| 3 | Cor e Turbidez: indesejáveis do ponto de vista estético e que exigem maior complexidade ao tratamento de água nas estações de tratamento. |
| 4 | Elementos nutritivos (Nitrogênio e Fósforo): Aumentam a eutrofização |
| 5 | Materiais refratários: Podem formar espumas e não são removidos em tratamentos convencionais. Exemplo: ABS |
| 6 | Óleo e matérias flutuantes: Acarretam problemas estéticos e interferem na decomposição biológica |
| 7 | Ácidos e álcalis: Interferem na decomposição biológica e vida aquática |
| 8 | Substâncias que produzem odores na atmosfera: Principalmente devido a liberação de sulfetos e gás sulfídrico, ocasionando desconforto |
| 9 | Matérias em suspensão: Se depositam formando bancos de lodo nos rios ou canalizações que conduzem o esgoto |
| 10 | Temperatura: Poluição térmica conduzindo a redução do oxigênio dissolvido, devido à redução do valor de saturação na água |
-

Fonte: Adaptado de Jordão e Pessoa (2011).

3.3 Exigências Legais da qualidade para lançamento em rios

No âmbito federal no Brasil a principal legislação que define os padrões de qualidade que devem ser mantidos os corpos d'água e os padrões de lançamento de efluentes são as resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011.

A resolução CONAMA 274/2000 complementa, definindo os padrões para balneabilidade.

As águas doces são classificadas pela resolução CONAMA 357/2005 de acordo com a sua qualidade e qual tipo de uso a que se destinam. Em seu Capítulo II, Seção I, Artigo 4º, são apresentadas cinco classificações: Classe especial, Classe I, Classe II, Classe III e Classe IV. Os corpos hídricos classificados como Classe Especial, são em geral locais próximos a nascentes ou com qualidade da água muito boa, permitindo o abastecimento humano após uma etapa de desinfecção.

Corpos hídricos classificados como Classe I, II ou III, podem ser utilizados após tratamento adequado para abastecimento de água, enquanto os de classe IV, são considerados apenas para navegação e harmonia paisagística.

Qualquer atividade que envolva o despejo de algum efluente, deverá seguir os critérios estabelecidos para que após uma zona de mistura, o corpo hídrico se mantenha no enquadramento que a montante.

Cada estado pode ainda ter legislações complementares com padrões mais restritivos ou ainda determinar em alguns casos específicos, no processo de licenciamento ambiental do empreendimento, quais os parâmetros e concentrações máximas que deverão ser controladas.

3.4 Principais parâmetros de qualidade monitorados em corpos hídricos e no esgoto bruto ou tratado

3.4.1 Cor e Turbidez

Enquanto a cor é associada à presença de sólidos dissolvidos de origem orgânica ou inorgânica, a Turbidez se refere à presença de sólidos em suspensão. No esgoto bruto, não são parâmetros comumente monitorados, pois sempre estarão

presentes, mas ainda assim, a cor pode indicar no esgoto doméstico se é mais fresco ou séptico (JORDÃO e PESSÔA, 2011).

Já no efluente tratado podem ser indicadores do desempenho do sistema de tratamento e ganham importância com relação ao aspecto estético daquela água que retornará a um corpo hídrico. No caso de processos que considerem o reuso do efluente tratado, ou utilizem a solução para desinfecção com a tecnologia de ultravioleta, passam a ser parâmetros também monitorados (MULLINS *et al.*, 2018)

Nas águas superficiais a interpretação destes parâmetros depende da finalidade e de outras características em conjunto. Em águas naturais sem poluição, estima-se que de 50 a 70% do carbono orgânico total é de origem das substâncias húmicas que são geradas nos processos naturais de decomposição e são responsáveis por conferir cor às águas. Desta forma, o parâmetro pode estar muito associado às características da região daquele corpo hídrico (CAMPOS *et al.*, 2005).

As características do manancial podem influenciar na Turbidez, porém este parâmetro também pode indicar a situação de processos erosivos às margens, devido à falta de mata ciliar para proteção ou de atividades que estejam acontecendo como a agricultura. Nestes casos, pode-se observar um aumento da Turbidez nos episódios de chuva e acompanhar através do monitoramento, quão rápido está a acontecer e quanto tempo o manancial retornará à sua condição inicial antes da chuva.

A análise de Turbidez é utilizada em várias áreas de estudo além dos controles da qualidade da água e efluentes. Há estudos que a utilizam também na área de aquicultura, silvicultura, engenharia civil e ecologia para diferentes ambientes aquáticos como fluviais, marinhos, glaciais, de costas e estuários (KITCHNER *et al.*, 2017).

3.4.2 Temperatura

O monitoramento da temperatura da água é importante por causa dos seus efeitos em reações químicas, na alteração de taxas de reação e, conseqüentemente, na vida aquática. Devido à temperatura, a solubilidade de diversos compostos e gases e, em especial do oxigênio dissolvido, pode ser alterada.

São duas as principais preocupações para o seu monitoramento:

1) Como majoritariamente os tratamentos de efluentes envolvem etapas estritamente biológicas, a mudança de temperatura do meio pode influenciar esses processos, podendo reduzir a atividade de microrganismos de interesse para o tratamento e até mesmo interromper ou inibir a atividade.

2) Nos corpos hídricos a alteração de temperatura pode resultar em grandes prejuízos à vida aquática, principalmente devido à alteração da concentração de oxigênio dissolvido no meio.

No caso de efluentes industriais e oriundos de processos de resfriamento, exigem atenção especial para não haver prejuízos aos sistemas de tratamento (METCALF e EDDY, 2016)

3.4.3 pH (Acidez e Alcalinidade)

De forma geral, a vida aquática é bastante sensível a alterações de pH e é presente em uma faixa estreita de medição, normalmente entre os valores de 6 a 9. A medição de pH quando feita utilizando-se um pHmetro, é baseada na leitura de um potenciômetro conectado a um eletrodo, fazendo-se a conversão das escalas do potencial do eletrodo para a escala do pH, que é logarítmica. A medida indicará a acidez, neutralidade ou alcalinidade daquela água.

Para os efluentes despejados nas redes de coleta, há a exigência também no controle de pH, limitando-os a faixa de 6 a 9, pois efluentes com valores mais ácidos podem danificar ou reduzir a vida útil das tubulações. Além disso, processos de tratamento biológico, exigem uma faixa de pH de operação entre 6,5 a 9,5, para se ter uma boa condição de metabolização da matéria orgânica. Valores extremos na escala, se mostram bastante difíceis para serem tratados. Dependendo da característica, pode ser necessária a adição de químicos para a correção dos valores para se alcançar as das faixas ideais de trabalho (CAVALCANTI, 2009).

De forma geral, há a necessidade de controle e acompanhamento deste parâmetro que pode ter impacto, por exemplo, no meio aquático sobre o balanço entre as concentrações do íon amônio, ou amônia na forma gasosa, ou ainda impactar em processos de tratamento de água, como na etapa de coagulação (JORDÃO e PESSÔA, 2011; DI BERNARDO *et al.*, 2011).

3.4.4 Nitrogênio e Fósforo

Nitrogênio e fósforo são compostos conhecidos como nutrientes e bioestimulantes essenciais para o desenvolvimento de quaisquer seres vivos, sendo encontrados na natureza de diferentes formas.

No entanto, em concentrações excessivas no meio aquático, podem se tornar um grave problema ao ambiente e à saúde humana, criando condições propícias ao desequilíbrio do meio e podendo causar um processo de eutrofização, onde ocorre uma floração excessiva de algas que consomem o oxigênio dissolvido do meio podendo gerar toxinas.

Nas águas superficiais em geral, é possível ser identificada a presença de algas e cianobactérias. De forma microscópica, elas podem se apresentar de forma individual ou agrupadas e são compostas basicamente por fitoplâncton e zooplâncton. Por conta de seu tamanho pequeno e seu mecanismo de absorção, elas são capazes de se desenvolver e utilizar nutrientes que estejam presentes na água mesmo que em baixas concentrações, o que não seria possível para organismos com maiores dimensões (RODRIGUEZ *et al.*, 2002).

Este impacto é gerado por fontes de poluição pontuais ou difusas, de origem das atividades antropogênicas, destacando-se a agricultura pelo uso de fertilizantes químicos e a falta de tratamento de esgotos domésticos ou efluentes industriais, como os principais geradores (MURRAY *et al.*, 2019).

O elemento nitrogênio é bastante complexo por poder ser encontrado naturalmente em diferentes formas, como gás nitrogênio, constituinte de 78% da atmosfera terrestre, Nitrogênio Amoniacal, Nitritos, Nitratos ou ainda combinado a compostos orgânicos (MOO *et al.*, 2016).

Quanto ao fósforo, assim como o nitrogênio, é um elemento essencial para propiciar o crescimento de quaisquer seres vivos, mas em excesso, também auxilia nos processos de eutrofização já citados. Porém, diferentemente do nitrogênio, o fósforo não é encontrado em recursos hídricos de forma natural, a não ser por poluição antropogênica.

O maior consumo de fósforo se dá na agricultura com os fertilizantes e sua extração é feita na forma de minério, o qual não possui um ciclo renovável de recuperação, sendo este um elemento finito.

O esgoto possui concentrações consideráveis de fósforo presentes e devido à dependência da agricultura moderna para este elemento e o receio do consumo das reservas existentes, cada vez mais as pesquisas têm se aprofundado na recuperação do fósforo dos efluentes como produto, mostrando-se como uma possível solução (YAN *et al.*, 2018).

É por conta do potencial de impacto de seu excesso no ambiente, que se dá a importância do monitoramento das concentrações destas substâncias. Nos recursos hídricos a presença pode ser utilizada como indicador de contaminação ou presença de efluentes sem o devido tratamento.

Enquanto nas estações de tratamento, há exigência legal do controle de concentração máxima para lançamento, e monitoramento a montante e a jusante do ponto de despejo. No Brasil o CONAMA nº 357/2005, quando faz a classificação dos corpos hídricos, determina as faixas de concentrações para Nitrogênio Amoniacoal, Nitrito e Nitrato. Já as concentrações para lançamento, são determinadas pelas legislações estaduais ou de acordo com as licenças de operação dos empreendimentos, avaliando a atividade e características do manancial que irá receber o efluente tratado.

No estado de São Paulo, por exemplo, o decreto nº 8468 de 1976 determina que mesmo que tratados, o lançamento de efluentes para rios de classe II não podem exceder as concentrações máximas após a zona de mistura no rio de 10 mg/L de Nitrato e 1 mg/L de Nitrito. No caso de rios classe III, há também o critério de 0,5 mg/L de Amônia após a zona de mistura. Não há uma determinação a respeito da concentração de Fósforo, que em geral pode ser exigida na própria licença de operação pela Cetesb.

3.4.5 Oxigênio Dissolvido

A presença de oxigênio dissolvido na água é fonte essencial para a vida de uma série de seres vivos e seu monitoramento é importante na caracterização da

qualidade de um corpo hídrico. A transferência do oxigênio presente no ar para a água, segue os princípios da Lei de Henry, que define a concentração de saturação de um gás na água como a relação de temperatura e a pressão exercida na superfície da água. Desta forma, a altitude do local exerce influência (Equação 1).

$$C_{sat} = \alpha \cdot P_{gás} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_{sat} = Concentração de Saturação

α = Constante de variação inversamente proporcional à temperatura

$P_{gás}$ = Pressão de um gás exercida sobre a superfície da água

Os resultados obtidos desta relação entre concentração de saturação, temperatura e pressão, podem ser obtidas em tabelas já disponibilizadas em outros estudos (LAMON, 2014, JORDÃO e PESSÔA, 2011).

Além disso, a salinidade pode exercer influência na solubilidade. Nas águas superficiais, outro fator relevante que impacta na concentração de oxigênio dissolvido presente em um corpo hídrico é a característica hidráulica, pois quanto maior a velocidade de escoamento, maior serão os resultados encontrados. Rios que possuem corredeiras ou quedas em seu curso, terão maiores concentrações que lagoas, por exemplo (JANZEN, SCHULZ e LAMON, 2008).

E por fim, a atividade fotossintética de algas pode ser uma fonte geradora de oxigênio dissolvido, sendo que em condições em que haja excesso de nutrientes (nitrogênio e fósforo) presentes, pode ocorrer a eutrofização do meio.

Neste caso, deve se observar que em um monitoramento ambiental é importante que este parâmetro seja avaliado em conjunto com outros, pois se considera como bom resultado medições de oxigênio dissolvido altas em rios e lagos. Contudo, caso estes valores sejam influenciados pela ocorrência de eutrofização, esta passa a indicar um problema de desequilíbrio no meio e poluição (VON SPERLING, 2017).

Nas estações de tratamento de efluentes o monitoramento é essencial, quando o tratamento biológico possui uma fase aeróbia, na qual para que ocorra a degradação

da matéria orgânica os microrganismos aeróbios presentes utilizam o oxigênio na respiração (JORDÃO e PESSÔA, 2011).

Além disso, é exigido o monitoramento a montante e a jusante do ponto de lançamento do efluente tratado, pois caso esteja ocorrendo contribuição de carga orgânica, ao ser descartada, após a zona de mistura com o corpo receptor, a tendência é que por conta da degradação da matéria orgânica presente, ocorra a redução da concentração do oxigênio dissolvido, indicando o impacto daquele lançamento.

3.4.6 Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) são parâmetros importantes na caracterização de efluentes e na avaliação de mananciais, indicando a matéria orgânica presente.

A DQO é determinada pela medição da quantidade de oxigênio necessária na oxidação química da matéria orgânica, biodegradável ou não, utilizando-se um oxidante químico forte, normalmente a reação ocorre em meio ácido e é feita com permanganato ou dicromato de potássio. Após a reação, a amostra passa a apresentar cor, e por método colorimétrico, é realizada a quantificação do residual de oxidante (CHONG *et al.*, 2013).

O parâmetro apesar de não ser exigido pelas legislações federais, pode ser solicitado em algumas legislações estaduais ou especificamente em licenças de operação, principalmente na área industrial (JORDÃO e PESSÔA, 2011).

A DBO, por sua vez, é a medição de forma indireta da quantidade de matéria orgânica, pela quantificação do oxigênio necessário para oxidar biologicamente a matéria orgânica biodegradável. A análise ocorre em um tempo definido, a depender do tipo de amostra, pode ser necessária a adição de microrganismos, chamados de semente, a amostra inicial.

A amostra é mantida sobre condições controladas de temperatura, sendo a mais usada 20°C e em um período determinado, normalmente de 5 dias. Neste processo, apenas os compostos orgânicos possíveis de serem degradados de forma biológica são considerados, e inclusive a depender do efluente industrial, se houver a

presença de substâncias com toxicidade ou inibidoras, pode não ser possível a realização da análise.

Em 1908 a DBO foi escolhida como a análise indicadora da poluição por matéria orgânica no Reino Unido e o período de incubação hoje utilizado de 5 dias de análise foi determinado àquela época, por ser a estimativa de tempo necessário para que a água de qualquer rio do país, fosse levada da nascente à sua foz (JOUANNEAU *et al.*, 2014).

Variações de resultados podem acontecer, devido às dificuldades em se controlar a população microbiana presente na amostra. Estudos indicam que mesmo em laboratórios certificados a variação dos resultados é próxima a 20% e pode ser ainda maior, caso sejam avaliados laboratórios diferentes para as mesmas amostras. Isso faz com que o controle analítico do laboratório para sua execução seja bastante rígido para se obter resultados confiáveis (RIEDEL *et al.*, 2002, JOUANNEAU, *et al.* 2014).

É uma análise importante na interpretação e controle de poluição de mananciais, sendo exigida pela legislação tanto no corpo hídrico, quanto nas estações de tratamento, como forma de controle da eficiência de remoção da matéria orgânica no processo.

Apesar disso, não é uma análise prática para suportar controles de processo nas estações de tratamento ou que permita a obtenção de resultados em um intervalo de tempo próximo a coleta. (CHONG *et al.*, 2013).

O histórico das análises de DQO e DBO, pode fornecer uma relação praticamente constante entre os dois parâmetros. A relação dos resultados da DBO e DQO, pode ser utilizada como indicador da fração biodegradável do efluente em questão, enquanto a relação da DQO e DBO, pode ser utilizada no dimensionamento de novas estações (JOUANNEAU *et al.*, 2014).

Devido a diferença de tempos de análise entre os dois parâmetros, a análise tradicional de DQO leva em torno de 2 a 3 horas para ser realizada em comparação com 5 dias para a análise da DBO, conhecer a relação entre os parâmetros pode agilizar a interpretação dos resultados. Cabe um ponto de atenção em relação ao resíduo gerado da análise de DQO, que precisa de destinação especial.

3.4.7 Sólidos

A fração de sólidos em uma amostra é considerada um parâmetro físico. O esgoto doméstico bruto é constituído por 99% de água e 1% de sólidos. É esta fração que exige todas as etapas de tratamento previstas nas estações.

Em geral, materiais mais grosseiros já são removidos no gradeamento e não estarão presentes nas amostras. Os sólidos podem ser classificados de acordo com a dimensão das partículas, em função da sua sedimentabilidade ou ainda em função do procedimento de secagem que pode ser em temperatura média ou alta (METCALF e EDDY, 2016).

A Figura 2 ilustra todas estas classificações.

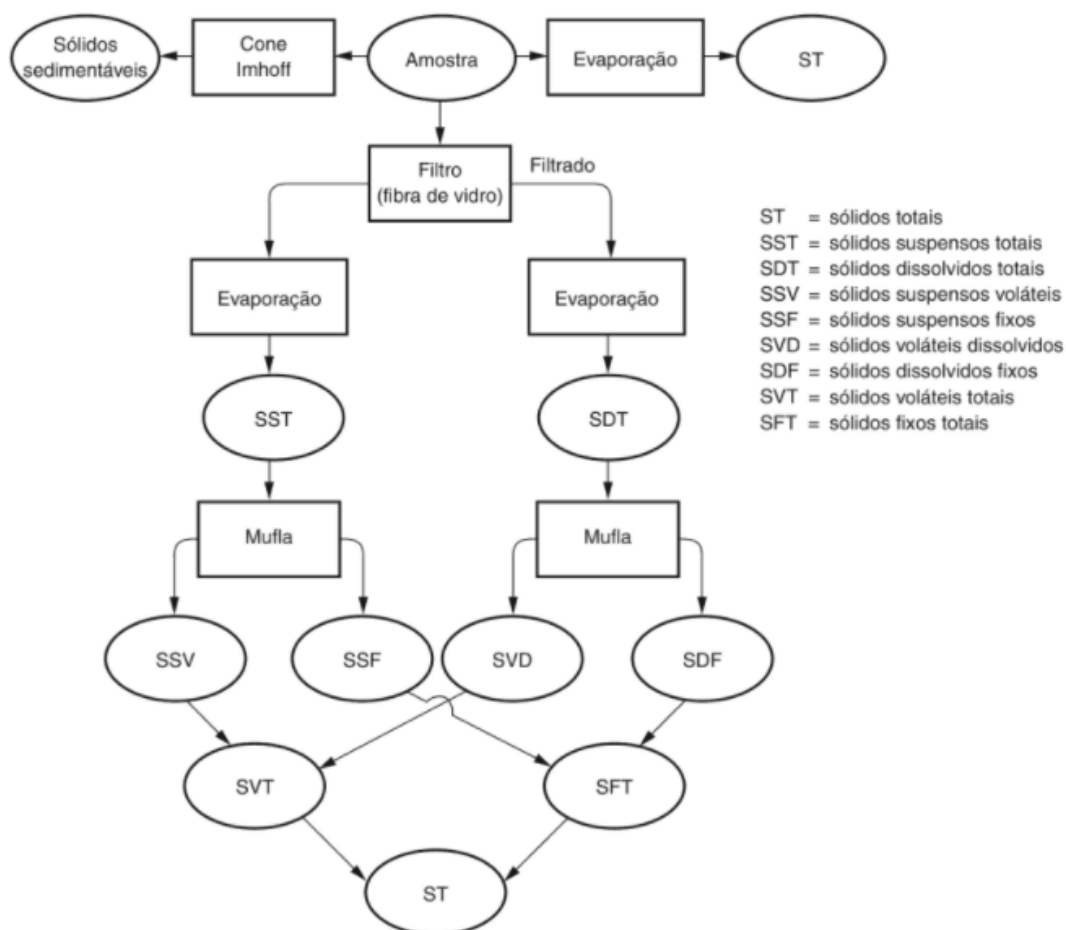


Figura 2 - Representação das frações e classificações da série de sólidos.

Fonte: METCALF e EDDY, 2016.

A análise de sólidos é utilizada tanto na caracterização do esgoto bruto como no controle de processo em estações de tratamento, sendo que ainda há exigência legal para o lançamento pela CONAMA 357/2005 e complementada nas legislações estaduais. Em alguns casos, é realizada também no monitoramento ambiental.

3.4.8 Indicadores de poluição

É ampla a gama de parâmetros além dos já expostos, que podem ser monitorados a depender do objetivo ou investigação que se tenha interesse. Quando se trata de efluentes industriais, o tipo da indústria pode direcionar qual tipo de poluente deve ser especificamente monitorado.

Os cloretos, por exemplo, são encontrados nos mananciais naturalmente devido a sua alta solubilidade e por estarem disponíveis no solo. No entanto, caso haja algum despejo de esgoto, seja doméstico ou industrial, haverá incremento.

Já o sulfato, óleos e graxas e substâncias surfactantes, sempre serão indicativos da presença de poluição ocorrida pelo despejo sem o devido tratamento.

A definição da necessidade do monitoramento de outros parâmetros como o controle de microrganismos, por exemplo Coliformes totais e fecais, *Escherichia coli*, Esterococos, Estreptococos, Helmintos, Protozoários e Cianobactérias, pode estar pautada na preocupação com os padrões de qualidade necessários para o fornecimento de água à população ou ao uso da água para fins de recreação (JORDÃO e PESSÔA, 2011).

3.5 Princípios teóricos do monitoramento e medição de Nitrato

O Nitrogênio é um elemento de muita importância para todos os seres vivos, sendo essencial em sua composição. Pode-se apresentar na natureza de diferentes formas como Nitrogênio gasoso, Amônia, Nitrato, Nitrito e outros compostos orgânicos.

A maior parte das legislações ambientais exige o monitoramento como forma de determinação da qualidade de mananciais e da eficiência de tratamento em estações de tratamento de efluentes, pois em excesso, pode provocar diversos

problemas no ambiente, sendo os fenômenos de eutrofização um dos mais conhecidos e com piores impactos ao ecossistema (MURRAY *et al.*, 2019).

Para o controle da qualidade da água potável para consumo humano, há exigência nas legislações das concentrações máximas de Nitrato, devido ao potencial de causar doenças severas quando ocorre consumo por longos períodos. No Brasil, a portaria nº 888/ 2021 do Ministério da Saúde, determina um limite máximo de 10 mg/L de Nitrato, mesma concentração determinada pela agência Norte Americana, *Environmental Protection Agency* (EPA), enquanto a agência da União Europeia 11,3 mg/L e a Organização Mundial da Saúde 11 mg/L, reforçando a visão global da importância do monitoramento deste parâmetro (LI *et al.*, 2018).

O Nitrato é um poluente bem conhecido por causar poluição hídrica e em solos, sendo a espectrometria, colorimetria, cromatografia de íons, e espectrometria de massa os principais métodos de análise. Os métodos listados apresentam resultados precisos, mas exigem a utilização de reagentes caros e tóxicos, equipamentos caros e que demandam da equipe de laboratório, cuidados na manipulação e no descarte final dos resíduos (LI *et al.*, 2018, PELLERIN *et al.*, 2013, MOO *et al.*, 2016).

Existem analisadores de mercado disponíveis que utilizam o princípio de detecção do Nitrato pela absorção na faixa de comprimento de onda ultravioleta, porém, além de alto custo para a aquisição, possuem alto custo de manutenção e de operação, devido ao uso de lâmpada do deutério e consumo de energia (MURRAY *et al.*, 2019)

3.6 Princípios teóricos do monitoramento e medição de Turbidez

A Turbidez é um parâmetro físico das amostras de água e sua quantificação é influenciada pela presença de sólidos suspensos com maior dimensão, como silte e argila, ou de matéria orgânica na forma de partículas coloidais, plâncton e microrganismos.

Em razão da influência de diferentes fatores no resultado, pode ocorrer de amostras com valores de Turbidez semelhantes, terem partículas em suspensão com características diferentes (DI BERNARDO *et al.*, 2011).

Há um número grande de estudos e revisões bibliográficas que abordam as metodologias e diferentes aplicações da análise de Turbidez. Justamente devido à

diversidade de áreas e monitoramentos, há discussão a respeito da interpretação desta característica e dos métodos de medição que podem ser utilizados.

A interpretação do resultado, é o primeiro ponto de divergência, pois nos estudos que avaliam os ecossistemas, a informação de Turbidez está relacionada à importância da luz no meio aquático e sua interpretação estará associada a outros parâmetros como a redução de visibilidade e atividade de fotossíntese.

Já em estudos que visam a avaliação de processos erosivos, degradação do entorno dos rios, e no tratamento de água e efluentes, sua interpretação poderá estar relacionada ao transporte de sedimentos ou a quantificação de sólidos suspensos (KITCHNER *et al.*, 2017).

A Turbidez é um parâmetro óptico (Figura 3), e sua medição se baseia na quantificação da luz que atravessa uma amostra, descontadas as frações que se dispersam, refletem ou é absorvida, quando uma amostra é exposta a um feixe de luz. Ao passar pela amostra, a luz que encontra partículas, é desviada para outra direção. Com isso, quanto menor o resultado de Turbidez de uma amostra, menor é o desvio da quantidade de luz emitida em relação à direção inicial da emissão e maior precisão será exigida no instrumento de medição para ser possível a quantificar o desvio (ZIEGLER, *et al.*, 2002).

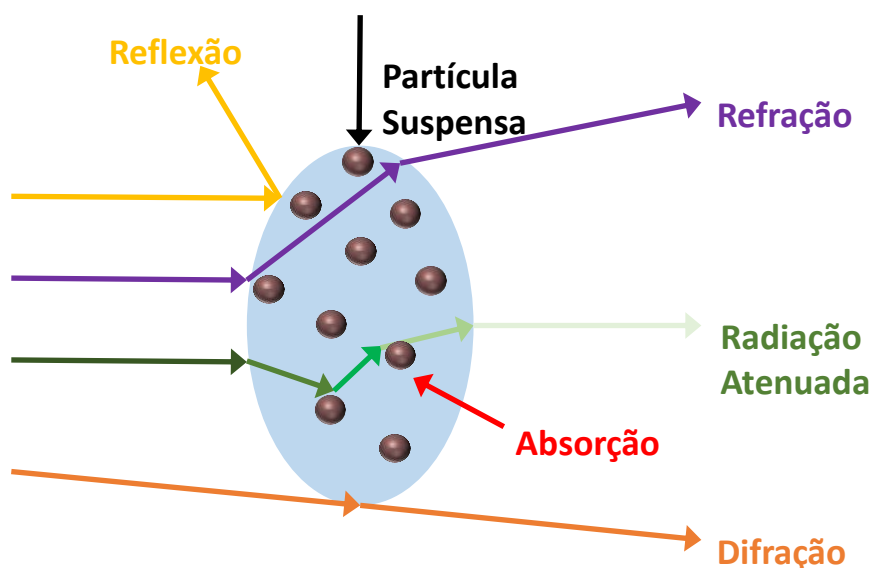


Figura 3 - Representação da reflexão, refração, difração e absorção da luz devido a presença de sólidos em suspensão na água.

Fonte: Adaptado de Kitchner (2017).

Outro ponto de discussão, se refere aos princípios de medição e suas respectivas nomenclaturas. Os turbidímetros, como são conhecidos os instrumentos popularmente utilizados, se dividem em dois tipos de metodologia: a turbidimetria em que se determina a quantidade de luz absorvida pela amostra e a nefelometria, em que se determina a fração de luz que é dispersada ao passar pela amostra, sendo neste caso o ângulo de 90° o considerado mais sensível para a medição (Figura 4) (BIN OMAR e BIN MATJAFRI, 2009).

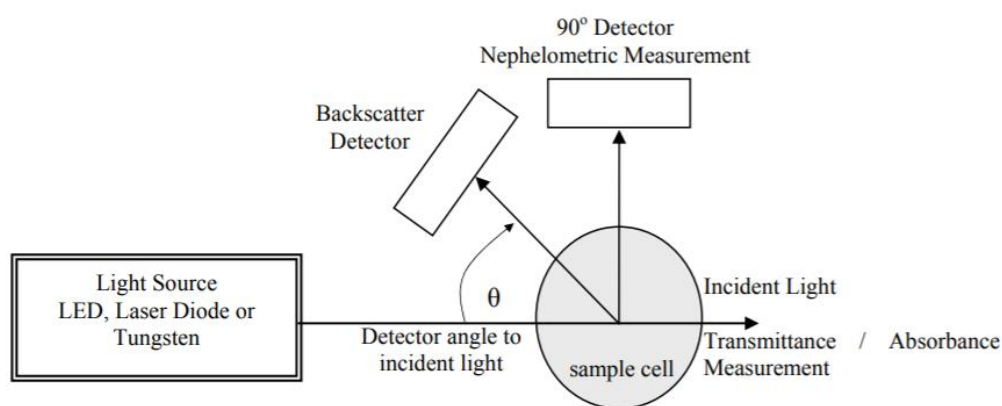


Figura 4 - Representação das metodologias de medição da Turbidez.

Fonte: BIN OMAR, A.F. e BIN MATJAFRI, M.Z., 2009.

Os resultados das medições em geral podem ser expressos em FAU (*Formazin Attenuation Units*) ou NTU (*Nephelometric Turbidity Units*). A primeira unidade se refere ao método descrito acima de turbidimetria, no qual o resultado se refere à diferença entre o feixe de luz emitido e o recebido. Já a unidade NTU, se refere ao método nefelométrico, com a medição da fração de luz que é refletida pela amostra em um ângulo de 90° em relação à emissão (MULLINS *et al.*, 2018).

4. PROPOSTA DE TRABALHO E DE SENSORES PARA MONITORAMENTO

4.1 Proposta para análise de Nitrato e desenvolvimento do protótipo

Com base no que foi apresentado a respeito da importância do monitoramento de Nitrato, utilizado tanto no monitoramento ambiental quanto na qualidade da água potável e de efluentes tratados, este trabalho propõe a confecção de uma prova de conceito. O protótipo para a determinação da concentração de Nitrato, tem como princípio a medição direta do parâmetro, sem uso de reagentes, utilizando uma fonte de luz com comprimento de onda na faixa do ultravioleta e um fotoresistor sensível, para realizar a leitura e converter este sinal em concentração.

Em seu trabalho, Murray *et al.* (2019) cita que além do impacto ambiental que já foi discutido, a poluição por nutrientes causa impactos econômicos, com uma estimativa que os custos apenas nos Estados Unidos sejam da ordem de 2,2 bilhões de dólares por ano.

O desenvolvimento de sensores com leitura direta para parâmetros usualmente analisados por métodos tradicionais que exigem manipulação da amostra e uso de reagentes, possibilita avanços para facilitar e tornar mais acessível um monitoramento de forma mais contínua e com maior número de dados, facilitando o entendimento dos agentes causadores, horários de pico, comportamento e impactos. Muitos avanços já ocorreram, mas majoritariamente o valor de algumas sondas disponíveis no mercado, ainda inviabilizam a aplicação (GEETHA e GOUTHAMI, 2016).

Sensores para análise de Nitrato utilizando ultravioleta (UV) e fotômetros, apesar de terem alto custo, podem ser encontrados para aplicação no controle de efluentes, estudos das costas e oceanográficos, porém para controle de águas superficiais ou controles de processos de tratamento, o interesse é mais recente. Estes sensores se baseiam na medição da absorvância pelo Nitrato em um determinado comprimento de onda e este resultado é interpretado como a concentração presente na amostra (PELLERIN *et al.*, 2013).

A medição da capacidade de um material absorver luz é conhecida como absorvância. Sendo assim, a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma substância presente em uma solução, pode ser convertida a concentração, seguindo

os princípios da Lei de Beer que rege o princípio da espectrofotometria, conforme equação 2.

$$I = I_0 \times 10^{-kc} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

I = Intensidade da luz transmitida

I_0 = Intensidade da luz emitida

k = Constante de absorção

c = Concentração do meio absorvente

Uma vez conhecidas a quantidade de luz emitida e o caminho óptico, a concentração poderá ser determinada, conforme demonstrado na Figura 5 e na equação 3.

$$c = \frac{A_\lambda}{\epsilon_\lambda \times L} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

c = Concentração do meio absorvente

A_λ = Absorbância em um comprimento de onda (λ)

ϵ_λ = Absorção molar da substância

L = Caminho óptico

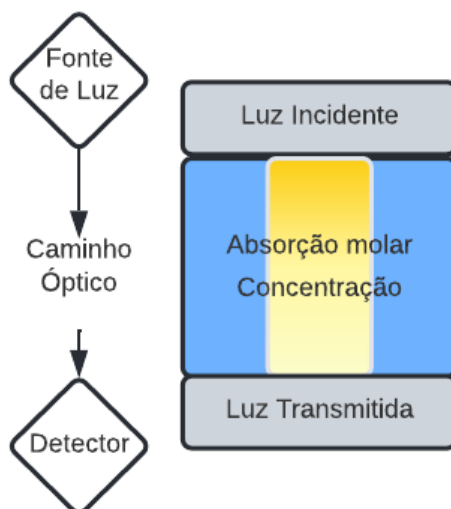


Figura 5 - Diagrama medição de absorvância dos sensores utilizando UV e fotoresistor.

Fonte: Adaptado de PELLERIN et al., 2013.

As fontes de luz conhecidas como LED (*light emitting diode*), passaram a ser extensivamente aprimoradas e utilizadas em análises químicas nas últimas décadas. No trabalho de Li *et al.* (2016) é citado que um dos primeiros trabalhos registrados com aplicação deste tipo é de 1976, e a partir desta data, houve um aumento crescente ao longo dos anos, especialmente em análises utilizando absorvância e fluorescência. Porém, ele faz uma observação que até a década de 90, a aplicação se dava no espectro da luz visível, e só a partir dos anos 2000, se iniciaram os trabalhos com utilização de LED no espectro do ultravioleta.

Substâncias orgânicas em geral absorvem em comprimentos de onda menores que 300nm. As lâmpadas de LED apresentam vantagens em comparação às lâmpadas convencionais devido ao seu menor custo, associado a uma vida útil longa, baixo consumo de energia, tamanho compacto, boa estabilidade e dispensando o uso de lentes ópticas (SHARMA *et al.*, 2015), mas a aplicação em análises utilizando como fonte emissora LEDs com comprimento de onda conhecido como baixo ultravioleta, é recente e reportada por Schmid *et al.* (2008).

Segundo Moo *et al.* (2016), a presença de Nitrito e Nitrato na água, pode ser um indicador para correlação com outras formas de nitrogênio, e propõem um método utilizando a análise simultânea de Nitrito e Nitrato por um sensor com fibra óptica,

sendo uma alternativa mais rápida de análise, sem uso de reagentes e com custos e resultados atrativos.

O projeto prevê a prototipagem de um suporte para cubeta onde é realizada a leitura da análise, composta por um suporte para o LED com comprimento de onda no baixo ultravioleta e um suporte para cubeta com o fotoresistor que ao receber a fração de luz que passa pela amostra, gera um sinal que é processado por um microcontrolador do tipo Arduino Uno R3. As duas peças se encaixam, formando uma câmara de detecção sem permitir a entrada de luz externa. O desenho dos suportes se baseou no projeto descrito por Conte *et al.* (2018), disponibilizado em: www.thingiverse.com/thing:2760937.

É considerado ultravioleta, quando o comprimento de onda daquela luz está na faixa de 100 a 400 nm. Dentro deste espectro o baixo ultravioleta considera a faixa de 100 a 280 nm, conforme figura 6.

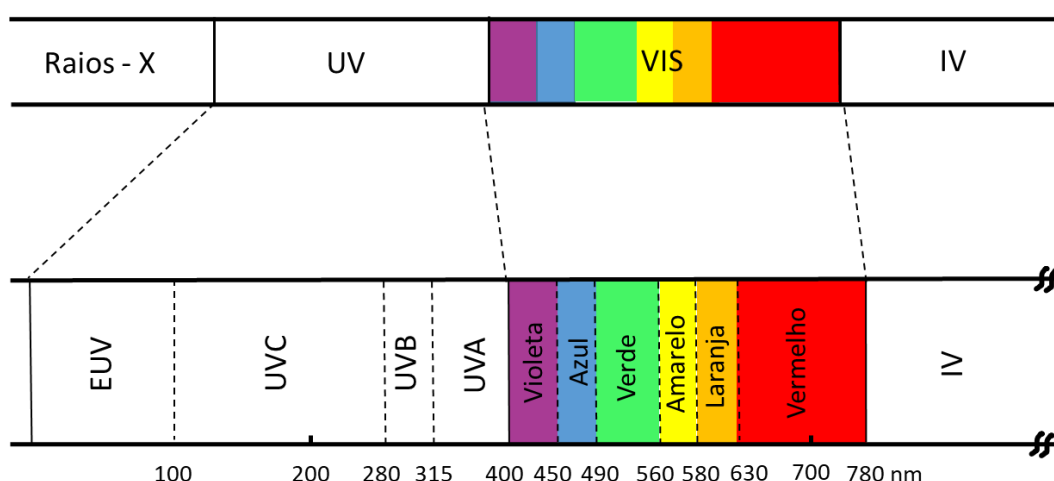


Figura 6 – Espectro de comprimentos de onda (UV - Ultravioleta, EUV - Ultravioleta extremo, VIS – Visível, IV – Infravermelho)

Fonte: Adaptado de Tuchin (2015)

Observa-se que neste conceito de medição abordado, o fotoresistor tecnicamente não mede a absorbância e sim a transmitância da solução, que é a quantidade de luz que passa pela amostra e incide no detector. A absorbância e a transmitância se relacionam, sendo que para uma amostra que não possua nenhuma substância com capacidade de absorção de luz, o valor de absorbância será zero, e o de transmitância 100% (PELLERIN *et al.*, 2013).

4.2 Validação do protótipo para detecção de Nitrato

Após a montagem do protótipo o trabalho prevê avaliar a estabilidade da leitura e se há sensibilidade na detecção.

Na sequência, serão feitas amostras com concentrações de Nitrato conhecidas, e as mesmas serão analisadas utilizando-se espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR6000, pelo método de leitura direta na faixa do UV, com objetivo de traçar uma curva de calibração, validando as soluções de Nitrato em questão, e utilizando-as para avaliação do protótipo proposto.

Caso haja validação e seja possível determinar também uma curva de calibração conhecida, será realizada nova etapa de testes, adicionando concentrações conhecidas de Nitrato à uma amostra real e avaliando a resposta.

Desta forma, conseguirá se obter melhor visualização dos resultados, se há algum tipo de interferente presente, principalmente se as concentrações iniciais da amostra forem muito baixas ou próximas do limite de detecção do método. Espera-se desta forma melhor precisão no ajuste da equação para leitura das concentrações (LI *et al.*, 2018).

Em comparação ao método colorimétrico que se baseia na redução com cádmio, o método por UV se mostra de fácil execução e sem a necessidade de reagentes. No entanto, cabe observar que há um ponto de atenção com relação a interferentes, pois como outras substâncias orgânicas também tem capacidade de absorção neste espectro, dependendo do caso como Nitrito, Brometo e Turbidez, podem prejudicar a detecção (PELLERIN *et al.*, 2013).

4.3 Proposta para análise de Turbidez e desenvolvimento do protótipo

O parâmetro de Turbidez é amplamente conhecido e seu método de análise pode ser baseado na turbidimetria ou na nefelometria, como foi detalhado no item 3.6 deste trabalho. A aplicação do monitoramento deste parâmetro é ampla em tudo que envolve a água, como nos campos de tratamento de água e efluentes, águas superficiais e subterrâneas e ainda água salgada.

O número de equipamentos disponíveis no mercado por sua vez também é bastante amplo e por isso, para este parâmetro, optou-se por montar um protótipo para leitura de Turbidez, utilizando um sensor já existente e de baixo custo, o que sempre traz vantagem do ponto de vista de disponibilidade de aplicação, para avaliar sua performance e confiabilidade. No entanto, o principal interesse neste caso, será a análise e interpretação dos resultados obtidos, visando a aplicação inicialmente em efluente tratado de estações de tratamento de esgoto sanitário.

O sensor escolhido foi o SKU-SEN0189 do fabricante DFROBOT, que usa o princípio de leitura por luz infravermelha entre um emissor e um receptor que estão em um ângulo de 180° um em relação ao outro, conforme apresentado na Figura 77. A parte transparente chamada de ponta de prova deverá ficar submersa a amostra e a parte superior com o invólucro preto é onde ocorre o condicionamento do sinal.

Alguns estudos apontam que a utilização de luz infravermelha para a detecção pode ser em especial interessante em amostras ambientais, pois em comprimentos de onda acima de 800 nm, a interferência por exemplo de cor, em geral causada pela presença de substância húmicas dissolvidas, é reduzida (KITCHNER *et al.*, 2017).



Figura 7 - Sensor de Turbidez modelo SKU - SEN0189.

Fonte: Autora, 2022

Na Tabela 2, são apresentados os principais dados do sensor.

Tabela 2 - Dados da especificação do sensor de Turbidez.

Parâmetro	Especificação
Faixa de medição	0% – 3,5% (0 – 3000 NTU)
Tensão de alimentação	5V
Tensão de saída	0 - 4,5V
Corrente de consumo	40mA
Tempo de resposta	<500ms
Temperatura de trabalho	5 - 90°C

Fonte: DFROBOT, 2018.

De acordo com a característica da amostra que é feita a leitura, o receptor do sensor fornecerá uma tensão de saída, variando de 0 a 4,5 V.

A montagem do protótipo prevê o uso de um microcontrolador tipo Arduino Uno R3 e uma fonte para alimentação.

4.4 Validação do protótipo para medição de Turbidez

Por se tratar neste caso da montagem de um protótipo, utilizando um sensor já disponível no mercado, será preparado um padrão de Turbidez e primeiramente validado, utilizando-se para isso um turbidímetro de bancada do fornecedor da marca HACH, modelo 2100Q.

O próprio fornecedor disponibiliza uma equação da relação da leitura de tensão pelo respectivo valor de Turbidez em NTU, conforme Figura 8.

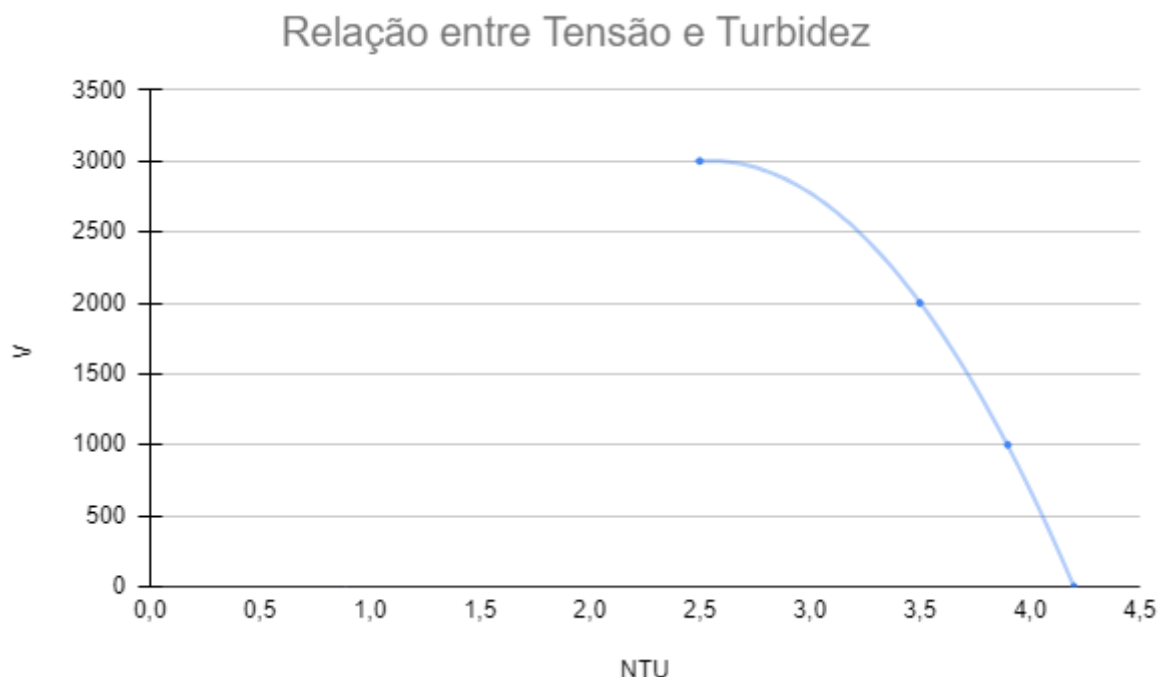


Figura 8 - Curva da relação entre a tensão em Volts e a Turbidez em NTU.

Fonte: Autora 2022.

Porém, para a aplicação proposta neste trabalho, a faixa de resultado de interesse será de 0 a 1000 NTU. Como pode ser observado no gráfico do fabricante é um trecho com alta inclinação, indicando até mesmo a possibilidade de os resultados nesta faixa terem comportamento linear. Por conta disso, será realizada verificação da sensibilidade e repetibilidade das leituras, através do preparo de soluções padrão de Turbidez. Com estes dados, é possível a obtenção de uma curva de calibração específica para o sensor do protótipo proposto.

Após validação com as soluções padrão, a próxima etapa proposta é realizar a leitura com amostras de efluente tratado de estação de tratamento de esgoto sanitário com nível secundário.

Devido as amostras ambientais serem consideradas complexas, deve-se avaliar também a possível presença de interferentes nos resultados. Neste caso, o projeto prevê uma adaptação ao método de adição de padrão, usualmente aplicada nas técnicas de espectrometria de absorção ou de emissão atômica na área de química analítica.

Quando se assume que há a possibilidade de interferentes influenciarem no resultado, ou há dificuldade de detecção devido as baixas concentrações, o método

de adição de padrão é uma ferramenta com aplicação consolidada. Neste, é feita a comparação entre uma primeira curva de calibração e uma segunda na qual a cada ponto da curva é adicionado padrão em concentração conhecida. É considerado que a resposta será linear à medida que se aumentam as concentrações. Após plotar as duas curvas em conjunto, os coeficientes angulares das duas curvas são comparados para avaliar se há diferença significativa que deva ser avaliada (SAXBERG, *et al.*, 1979).

4.5 Análise correlacional de parâmetros de monitoramento de qualidade de efluente tratado

A análise de correlação de parâmetros e o uso da regressão linear na estatística começou a ser oficialmente nomeada e utilizada desta forma por volta de 1885 por Francis Galton. Cerca de uma década depois, Karl Pearson definiu a fórmula de cálculo que até os dias de hoje é uma das mais utilizadas na avaliação de dados de forma científica, pois anteriormente as análises eram baseadas em suposições de causa e efeito.

Hoje uma das principais formas de validação estatística para experimentos em qualquer área de estudo é a análise do coeficiente de correlação, podendo ser associada a equações de regressão dos dados (RODGERS e NICEWANDER, 1988). Cabe esclarecer que enquanto a correlação indica o grau de interdependência entre as duas variáveis em questão, a regressão linear, é a forma de expressar a relação entre elas (ASUERO *et al.*, 2006). Muitas vezes o maior interesse será em avaliar a força da linearidade entre os parâmetros e não a previsão dos mesmos, pois uma alta correlação não necessariamente está ligada a uma alta causalidade, e sim que existe uma boa tendência de linearidade entre os parâmetros (VON SPERLING *et al.*, 2020).

O coeficiente de correlação de Pearson é representado pela letra r e é um índice adimensional que varia entre -1 e 1, com o sinal indicando o comportamento da relação entre duas variáveis quantitativas da seguinte forma:

- $r > 0$: y aumenta com o aumento do x
- $r < 0$: y diminui com o aumento do x

Quando o resultado se aproxima de zero, o resultado indica não haver dependência linear (VON SPERLING *et al.*, 2020).

Em conjunto com esta análise, a forma gráfica de plotar um diagrama de dispersão das duas variáveis é o primeiro passo na análise, sendo uma ferramenta visual das mais utilizadas na apresentação dos dados, sendo possível verificar a associação, a dependência e a presença de pontos extremos, conhecidos como *outliers* (ASUERO *et al.*, 2006). A Figura 9 exemplifica as combinações de resultados nos gráficos de dispersão para duas variáveis x e y.

É importante, principalmente se tratando de estudos na área ambiental que os dados classificados como *outliers* sejam avaliados, pois apesar de poderem provocar distorções nos resultados, sempre que possível, devem ser interpretados se tratam-se de erros por exemplo de coleta ou analíticos, não sendo representativos e podendo ser excluídos, ou se tratam-se de dados confiáveis, e que indicam desvios no processo importantes de serem conhecidos (VON SPERLING *et al.*, 2020).

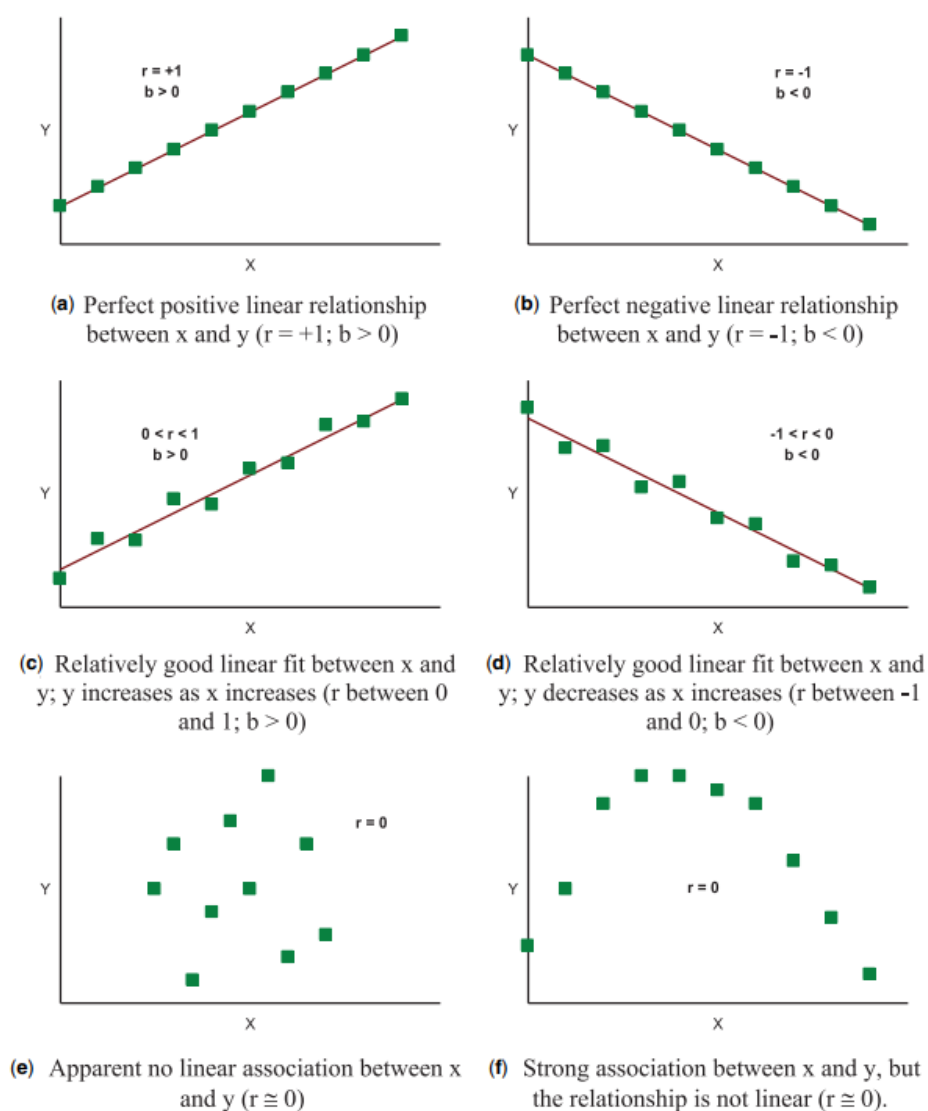


Figura 9 - Gráficos de dispersão exemplificando a correlação entre variáveis

Fonte: VON SPERLING *et al.*, 2020

O parâmetro estatístico de covariância, também pode ser interpretado como a medida da associação linear de duas variáveis, porém é interessante observar, que neste caso, não ocorre um ajuste da escala entre elas, podendo dificultar a interpretação dos resultados.

Existem outros coeficientes de correlação que foram desenvolvidos e podem ser utilizados, a depender do tipo de variáveis com que se trabalha. O coeficiente de Spearman, por exemplo, representado pela letra grega ρ . Neste caso, trata-se de uma medida de correlação não paramétrica, não sendo necessária a suposição de linearidade entre as variáveis (AKOGLU, 2018).

Aprofundando a avaliação dos resultados de correlação obtidos, podem ser usadas outras ferramentas estatísticas como os testes de hipótese e o chamado t estatístico, que indicará se o resultado obtido no r de Pearson ocorreu por acaso, ou com qual probabilidade a mesma associação irá se repetir (BRUCE e BRUCE, 2019, MONTEIRO, 2020).

No caso da proposta de modelos de regressão para estimativa de dados, Von Sperling (2020) destaca a importância de se avaliar os resultados obtidos nos resíduos das análises, que é a diferença entre os valores observados e os valores estimados quando aplicado o modelo proposto. A análise deve validar as seguintes suposições:

- a) Os resíduos devem assumir uma distribuição linear e ter média igual a zero;
- b) Devem ser independentes não apresentando autocorrelação;
- c) A distribuição dos dados ser normal;
- d) Apresentar variância constante (homocedasticidade).

O uso da estatística tem se tornado ainda mais interessante nos estudos de análises ambientais com o aumento das tecnologias de monitoramento, ampliação do número de dados coletados em tempo real e uso de ferramentas como redes neurais artificiais, aumentando a previsibilidade de eventos, rapidez na tomada de ações e praticidade no gerenciamento de sistemas (HOWARD *et al.*, 2004, TUMER e EDEBALI, 2015).

O presente trabalho propõe analisar a correlação da Turbidez, que é um dos parâmetros objeto do estudo e da proposta de um dos protótipos, com os principais parâmetros monitorados em efluentes domésticos tratados, sendo eles a DQO, DBO, SST (sólidos suspensos totais), RS (resíduos sedimentáveis), Nitrogênio Total, Nitrogênio Amoniacal, Nitrato e Nitrito. E a partir dos resultados obtidos, aprofundar as interpretações, validações e possíveis aplicações do monitoramento da Turbidez.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Componentes do protótipo para análise de Nitrato

O suporte para a cubeta, composto de duas partes deslizantes, uma servindo de suporte para o LED e a outra onde é colocada a cubeta com amostra e o suporte do fotoresistor (Figura 10), foram confeccionados utilizando-se impressão 3D. A tecnologia utilizada foi a de modelagem por fusão e deposição, conhecida da sigla em inglês como FDM, aplicando como material o *Acrylonitrile Butadiene Styrene* (ABS) preto, e acabamento com vapor de acetona.

O desenho dos suportes se baseou no projeto descrito por Conte *et al.* (2018), disponibilizado em: www.thingiverse.com/thing:2760937.

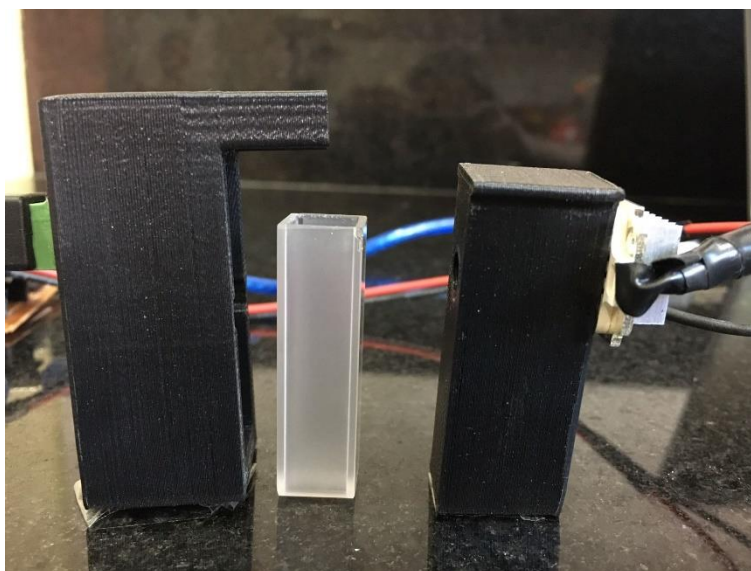


Figura 10 - Imagem do suporte para a cubeta

Fonte: Autora, 2022.

A cubeta é o recipiente utilizado para conter a amostra que será submetida a análise por espectrometria, colorimetria, ou outros métodos com princípio óptico. Podem variar de formato a depender do equipamento, mas devem ser de material transparente a fim de minimizar possíveis interferências. Para análises realizadas no espectro de luz do ultravioleta, é indicado o uso de cubetas de quartzo.

Neste projeto, foi utilizada cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico, tanto para o PoC de Nitrato, quanto para as leituras em espectrofotômetro na validação dos testes.

Para o LED, primeiramente foi utilizado um com faixa de 240 a 400 nm e 60 mW de potência, da marca Nichia. Após os primeiros resultados, com objetivo de avaliar outras fontes de luz, foram usados outros dois LEDs da marca Epistar de 10 W de potência, sendo um Ultravioleta com faixa de até 400 nm e o segundo com faixa de 400 a 840 nm, em uma adaptação da proposta inicial do projeto, para comparação por método colorimétrico, utilizando reagentes.

Para a geração do sinal elétrico, foi utilizado um fotoresistor para ultravioleta da marca SGKUX, modelo TOCON-ABC1, com variação da resistência entre 50 Ω a 100 K Ω alimentado com 5 V e realizada a leitura com um conversor analógico digital (ADC) de 16 bits ADS-1115.

Com objetivo de limitar a corrente de alimentação do LED e fornecer tensão de até 3,2 V, foi utilizado um resistor de 100 K Ω como divisor de tensão e um resistor de 330 Ω , conforme diagrama apresentado na figura 11.

O microcontrolador que foi aplicado foi um Arduino Nano v3.0, em conjunto com um conversor analógico digital de 16 Bits, modelo ADS-1115. Os pinos de 5 V e GND do Arduino são ligados respectivamente nas portas VDD e GND do ADS-1115 e as portas A4 e A5 são ligadas respectivamente nas portas SDA e SCL do ADS-1115.

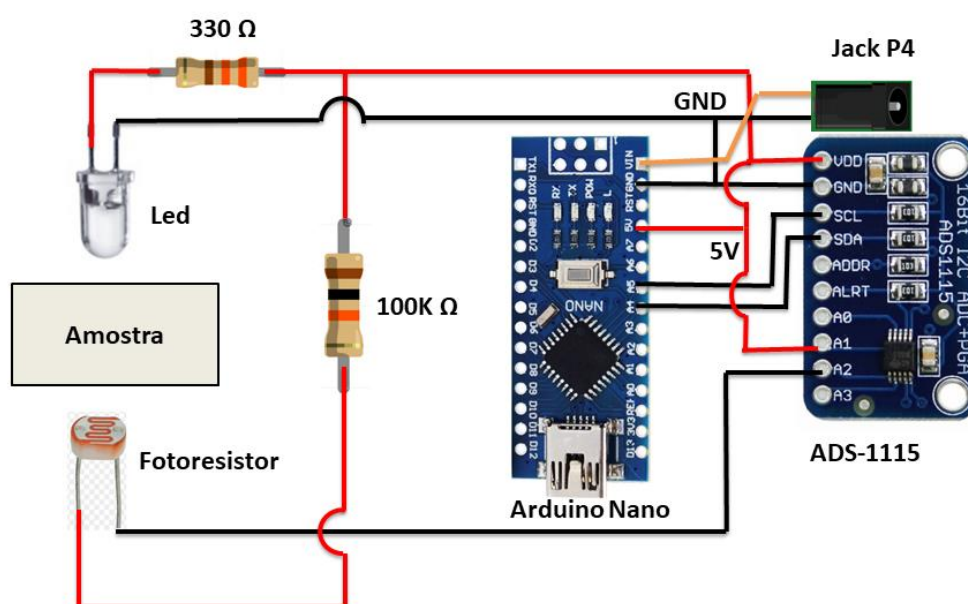


Figura 11 - Diagrama de conexão do sensor com fotoresistor

de 180° um em relação ao outro, e um controlador do tipo Arduino UNO R3, seguindo o diagrama representado nas Figura 13 e 14.

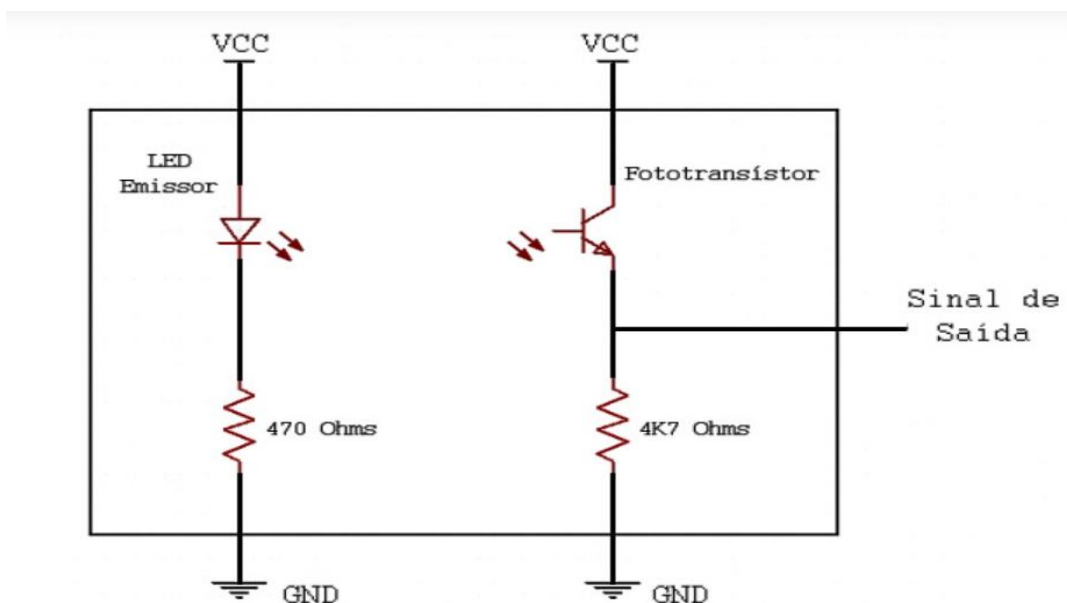


Figura 13 - Esquema de ligação do sistema óptico do sensor

Fonte: USINAINFO, 2021

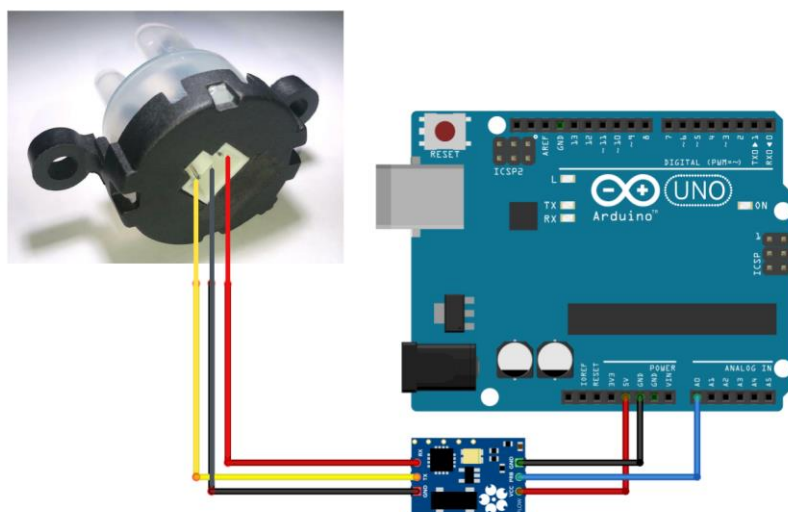


Figura 14 - Diagrama de conexão do Sensor ao Arduino

Fonte: Adaptado de DFROBOT, 2018

Por se tratar de uma saída analógica, para se reduzir o ruído da oscilação da leitura que ocorre naturalmente, foi utilizada a média móvel de 50 leituras como resultado, e o código utilizado está apresentado no Apêndice III.

5.3 Preparo das soluções padrão de Nitrato

Para as validações necessárias utilizando o Nitrato, foi preparada uma solução estoque de 15 mg/L a partir de Nitrato de Sódio do fornecedor Neon, com 99% de grau de pureza e utilizando água deionizada.

A partir desta solução estoque foram preparadas por diluição as soluções de trabalho em outras 6 concentrações sendo elas 0,30; 2,40; 4,80; 7,50; 9,60 e 12 mg/L. Foi utilizado também 1 mL de solução de Ácido Clorídrico a 1N para cada 50 mL de solução, conforme indicação do procedimento da HACH 10049 para análise do Nitrato em espectrofotômetro por leitura na faixa do ultra-violeta.

Em uma adaptação complementar a proposta inicial, foi utilizado o reagente Nitruver 5 do fornecedor HACH em alguns testes para análise do Nitrato por método colorimétrico, por redução com o Cádmio, que será detalhado na etapa dos resultados.

5.4 Preparo das soluções padrão de Turbidez

O método mais utilizado para verificação da leitura de um turbidímetro consiste em preparar uma solução padrão com material em suspensão de concentração conhecida e utilizá-la como referência (KITCHNER, 2017).

Após pesado 1 g de Sulfato de Hidrazina do fornecedor Dinâmica, e diluição do mesmo em 100 mL de água deionizada, foi preparada também solução de 10 g de Hexametenotetramina do fornecedor Neon, em 100 mL de água deionizada. As duas soluções foram misturadas em igual volume e a solução final, armazenada em frasco âmbar, à 25°C por 24 h, para ser a solução estoque de 4000 NTU. O procedimento seguido foi o 2130 descrito no *Standard Methods for the examination of water and wastewater*.

A partir da solução estoque, foi feita diluição com água desmineralizada para os demais padrões para abranger uma maior faixa de calibração.

6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1 Resultados do protótipo para análise de Nitrato na leitura de padrões

O primeiro passo para validação do protótipo desenvolvido foi a partir das soluções padrão de Nitrato de Sódio. Montou-se uma curva de calibração em um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR6000, pelo procedimento 10049 de leitura direta da amostra sem o uso de reagentes, no espectro do ultravioleta.

Para isso, optou-se por primeiro realizar uma varredura, a fim de determinar o comprimento de onda com maior absorbância. O comprimento de onda encontrado foi o de 200 nm. A Figura 15 demonstra a varredura encontrada para uma solução de 10 mg/L de Nitrato na faixa de 190 a 250nm.

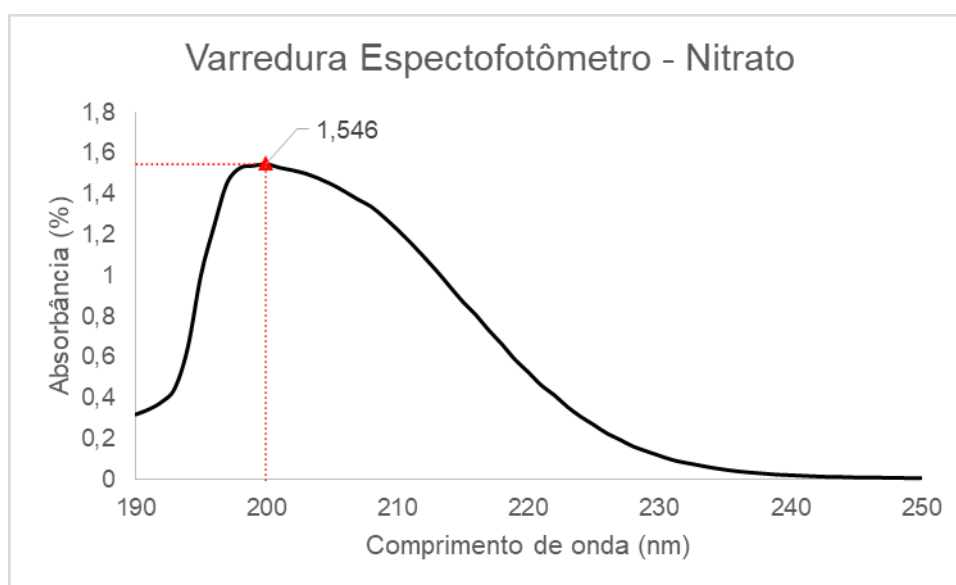


Figura 15 - Varredura em espectrofotômetro para solução de Nitrato

Fonte: Autora, 2021

Determinado o comprimento de onda, foram realizadas leituras pontuais em triplicata e registrados os valores de absorbância, a fim de traçar uma curva padrão das concentrações preparadas pelos resultados de absorbância e verificou-se a linearidade dos resultados obtidos, conforme Figura 16.

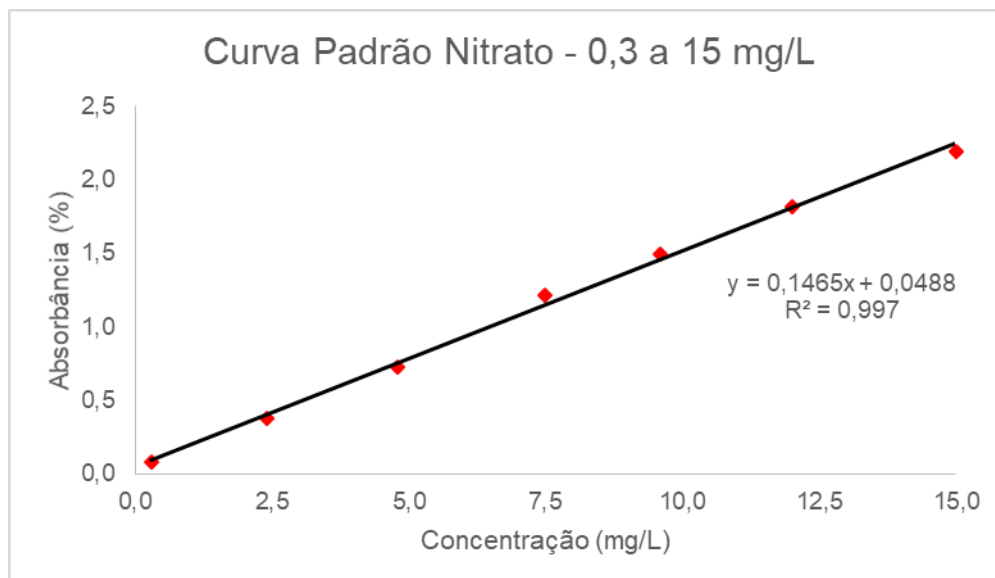


Figura 16 - Curva padrão para o Nitrato no espectrofotômetro a 200nm

Fonte: Autora, 2021

Com relação ao protótipo, após a montagem, foi realizado monitoramento da tensão de alimentação do sistema e da saída de resposta do fotoresistor, a fim de validar se não estavam ocorrendo variações que pudessem prejudicar ou dificultar a leitura e obtenção dos resultados.

Uma vez feita a curva padrão e validadas as soluções no espectrofotômetro, iniciou-se a realização das leituras utilizando o sensor montado primeiramente com o LED da marca Nichia de 60mW. As amostras foram colocadas na mesma cubeta de quartzo e inseridas no suporte para cubeta que compõem o protótipo para obtenção da variação de tensão no fotoresistor que recebe a diferença de luz emitida e que passou pela amostra.

Neste primeiro teste, o resultado não foi satisfatório e não houve sensibilidade para a leitura. Por ter sido usado um LED de baixa potência, optou-se por testar um segundo da marca Epstar, com potência, de 10W, mas conforme demonstrado no gráfico abaixo, no qual estão os resultados das concentrações validadas pelos resultados de tensão obtidos na leitura do sensor, também não foi apresentada sensibilidade e alteração da leitura (Figura 17).

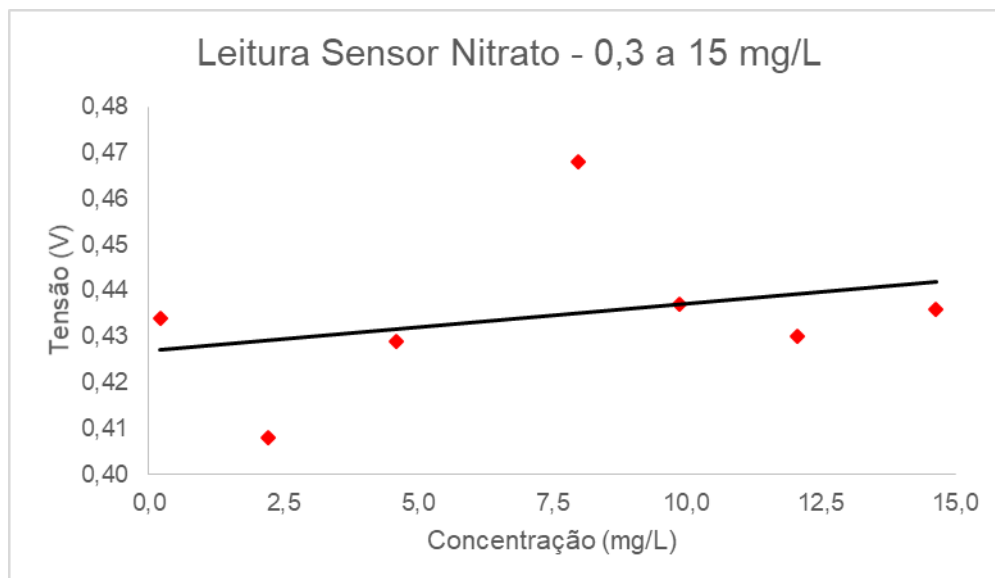


Figura 17 - Resultados leitura do sensor de Nitrato método UV

Fonte: Autora, 2021

Em uma adaptação ao projeto inicial, decidiu-se substituir o LED para um com emissão na faixa do visível e realizar a leitura por método colorimétrico. Neste caso, o objetivo foi utilizar o reagente disponibilizado pelo fornecedor HACH, conhecido por NitraVer5, que por redução com Cádmio, gera cor alaranjada e pode ser quantificado utilizando-se colorímetro ou espectrofotômetro.

As soluções de Nitrato preparadas, foram validadas novamente, utilizando-se o método proposto pela HACH, com leitura a 500 nm no espectrofotômetro. Para isso, adicionou-se um sachê do reagente para 10 mL de cada solução. As soluções foram agitadas por 1 minuto e na sequência aguardados 5 minutos para o tempo de reação, antes de realizar a leitura.

Desta vez, optou-se por aumentar a faixa de análise, preparando as soluções de Nitrato na faixa de concentração de 1 a 100 mg/L, a fim de verificar uma maior abrangência e se haveria sensibilidade na detecção.

As Figuras 18 e 19, representam os resultados obtidos primeiramente com a leitura dos padrões no espectrofotômetro a 200 nm e na sequência, os resultados da leitura após a reação, a 500 nm. O procedimento de leitura a 200 nm possui limite de faixa de detecção de 10 mg/L, por isso, foi necessário realizar diluição dos 3 últimos pontos

da curva plotada e no caso do procedimento de leitura a 500 nm, o limite da faixa é de 30 mg/L, sendo feita a diluição das amostras dos dois últimos pontos da curva.

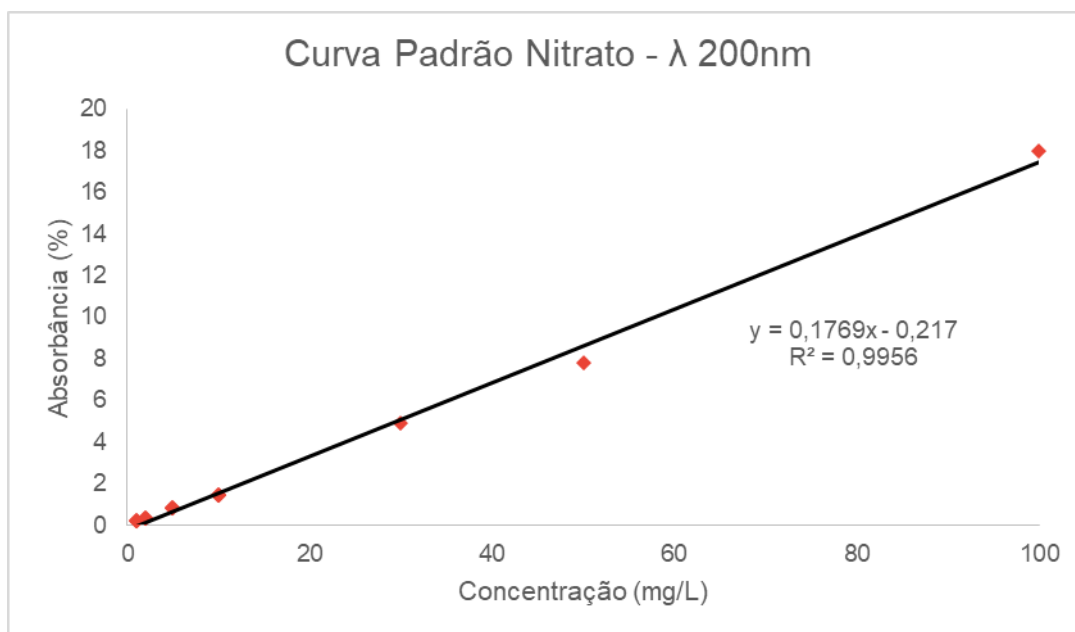


Figura 18 - Curva padrão Nitrato obtida por leitura em 200 nm.

Fonte: Autora, 2021

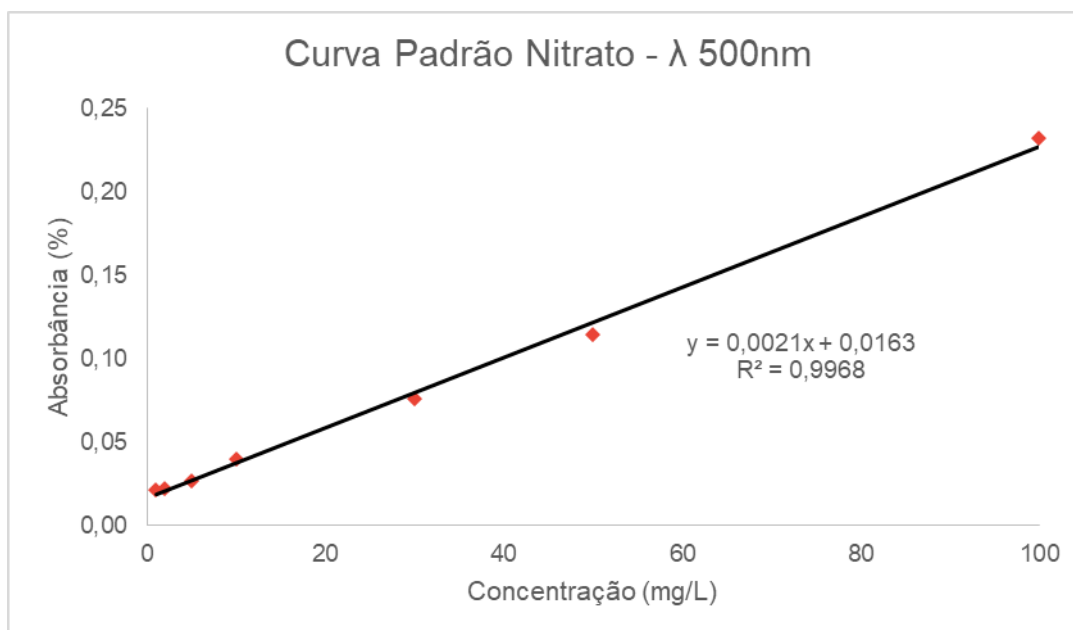


Figura 18 - Curva padrão Nitrato obtidas por leitura em 500 nm por método colorimétrico.

Fonte: Autora, 2021

Por fim, a amostra já com reagente adicionado para o método colorimétrico foi colocada em cubeta de quartzo para leitura no sensor proposto e novamente não houve sensibilidade para detecção (Figura 20).

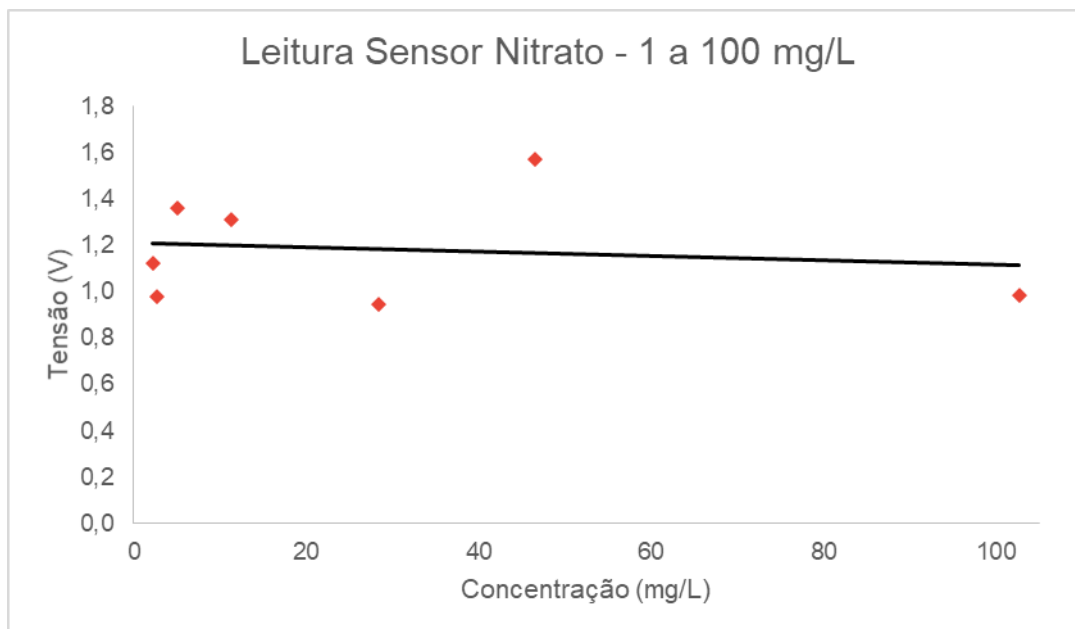


Figura 19 - Resultados leitura do sensor para Nitrato método colorimétrico.

Fonte: Autora, 2021

6.2 Resultados do protótipo para análise de Turbidez na leitura de padrões

Conforme descrito, para validação do sensor de Turbidez, foi preparada uma solução estoque de 4000 NTU a partir da qual foram feitas as soluções padrões na faixa de 0 a 1000 NTU, que é a faixa de uso para a aplicação proposta. A validação foi realizada em um turbidímetro de bancada da marca HACH, modelo 2100Q.

Na primeira tentativa de leitura com o sensor, identificou-se que eram necessárias mais casas decimais na leitura da tensão gerada, pois segundo a curva do fabricante, haveria menos de 1V de diferença entre a Turbidez mínima e máxima propostas. Foi identificado também, que o sensor não estava retornando tensão próxima de 4,2V para os valores de Turbidez próximos a zero como era indicado.

Por conta disso, foi realizada calibração do sensor, abrindo o invólucro de proteção e ajustando o *trimmer* da tensão de saída de forma a se obter 4,2V com o invólucro fechado, porém no ar.

A análise dos resultados foi feita em uma única curva contendo todos os pontos de leitura ou dividindo-se em uma primeira faixa de 10 a 100NTU e em uma segunda faixa de 100 a 1000NTU para avaliação mais detalhada de qual a curva com melhor ajuste aos dados. A Tabela 3 apresenta as leituras obtidas no turbidímetro da HACH para os padrões de Turbidez que foram preparados e a leitura de tensão resultante com o sensor. Na sequência, foram plotados os gráficos da média de leitura do turbidímetro, pela tensão de leitura do sensor, para a obtenção das equações com melhor ajuste aos resultados.

Tabela 3 - Resultados da curva de calibração de Turbidez.

Solução	Padrão (NTU)	Turbidímetro Hach 2100Q (NTU)				Sensor	Resultado Equações		
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Média	Tensão (V)	Equação Linear 10 a 100 NTU	Equação Linear 100 a 1000 NTU	Equação Polinomial 10 a 1000 NTU
1	10	9,00	9,02	8,99	9,0	4,68262	45,77	-	52,40
2	20	17,80	17,9	17,9	17,9	4,67773	55,51	-	60,17
3	30	26,60	26,3	26,6	26,5	4,69238	26,34	-	36,83
4	40	35,30	35,5	35,7	35,5	4,68750	36,06	-	44,63
5	50	44,40	45,5	45,2	45,0	4,68262	45,77	-	52,40
6	60	54,60	54,8	55,2	54,9	4,67773	55,51	-	60,17
7	70	65,70	65,1	66,7	65,8	4,67285	65,22	-	67,89
8	80	75,00	75,2	74,3	74,8	4,66797	74,94	-	75,59
9	90	85,50	85,2	85,1	85,3	4,66309	84,65	-	83,26
10	100	93,50	93,6	92,7	93,3	4,65820	94,39	132,45	90,93
11	200	194	196	193	194	4,60937	-	188,89	166,10
12	300	283	283	282	283	4,54590	-	262,25	260,10
13	400	376	374	370	373	4,46289	-	358,19	376,71
14	500	459	467	463	463	4,37988	-	454,13	486,15
15	1000	944	945	946	945	3,94531	-	956,41	941,92

Fonte: Autora, 2021

As Figuras 21, 22 e 23 são os resultados obtidos no turbidímetros de bancada, da leitura em triplicata das soluções padrão de Turbidez que foram preparadas.

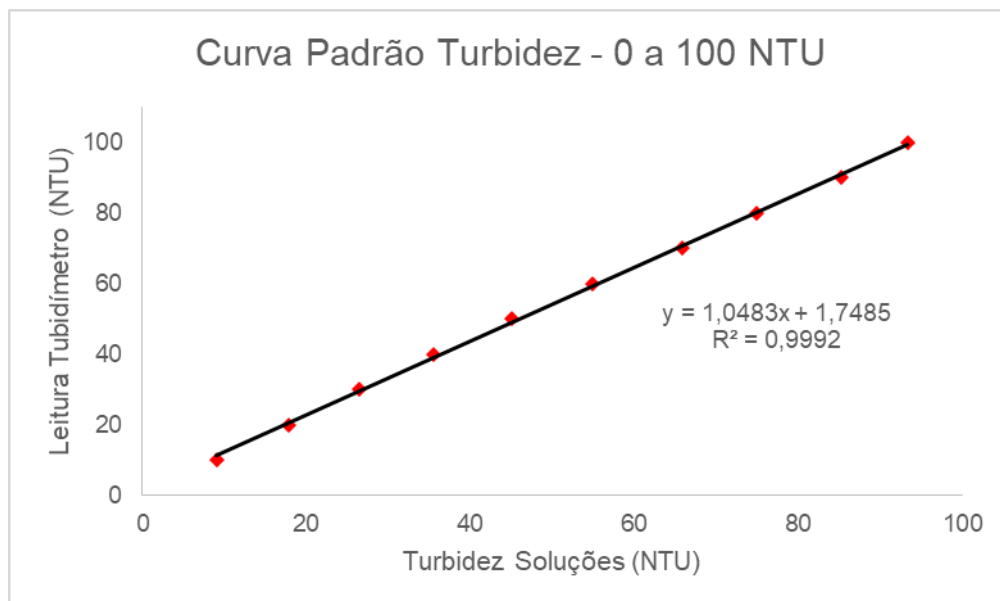


Figura 20 - Curva padrão das soluções de Turbidez 0 a 100 NTU.

Fonte: Autora, 2021

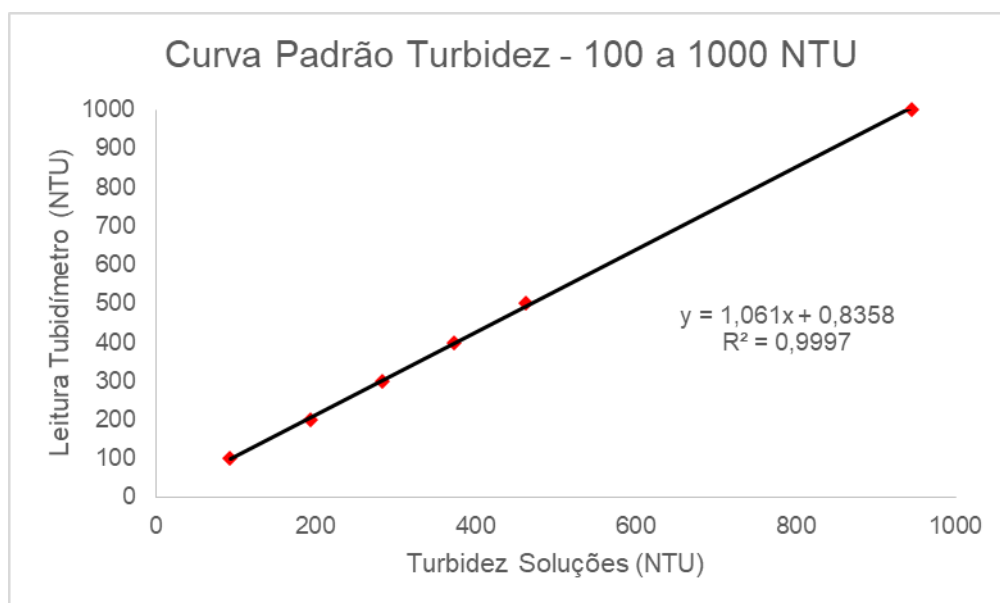


Figura 21 - Curva padrão das soluções de Turbidez 100 a 1000 NTU.

Fonte: Autora, 2021

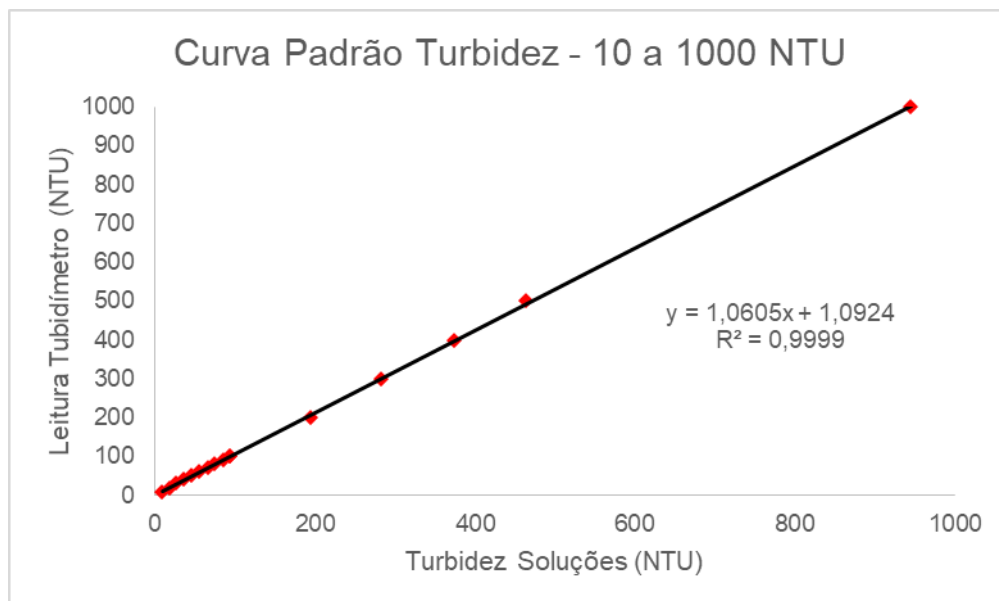


Figura 22 - Curva padrão das soluções de Turbidez 10 a 1000 NTU.

Fonte: Autora, 2021

Observou-se que independentemente da faixa de Turbidez, as equações obtidas são lineares e com resultado da regressão linear muito próximos a 1.

Nas leituras obtidas para os mesmos padrões com o protótipo, observou-se que para os valores de Turbidez de 10 e 20 NTU (Figuras 24, 25 e 26), houve dificuldade de estabilização da leitura e que pelos resultados obtidos, não havia sensibilidade nesta faixa. Desta forma, estes pontos foram excluídos nos gráficos que seguem. Foram plotados os resultados da leitura do sensor do protótipo em volts em conjunto com a média de leitura no turbidímetro de bancada para obtenção da equação para determinação da Turbidez em NTU pelo sensor.

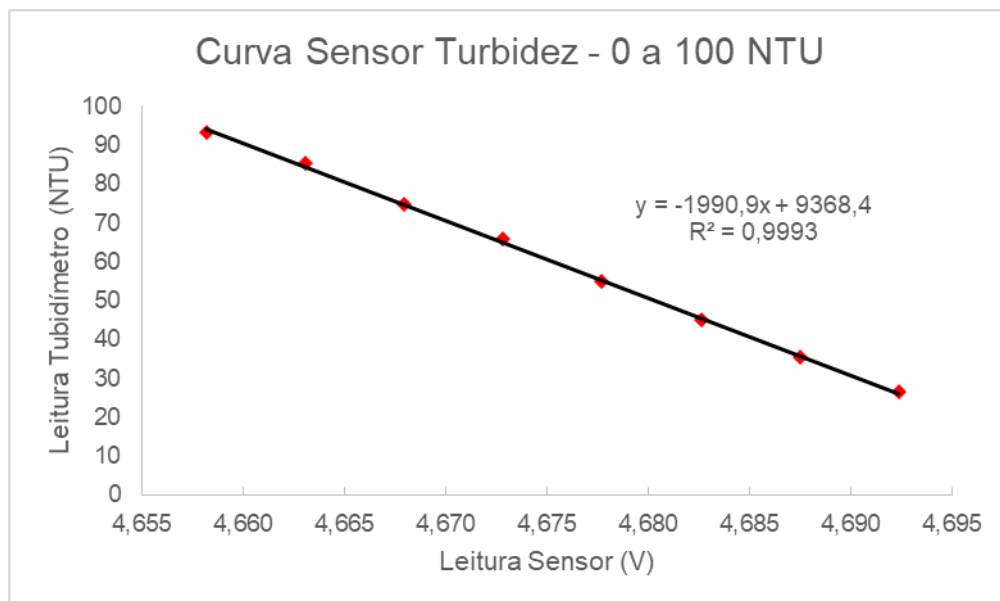


Figura 23 - Curva sensor de Turbidez de 0 a 100 NTU

Fonte: Autora, 2021

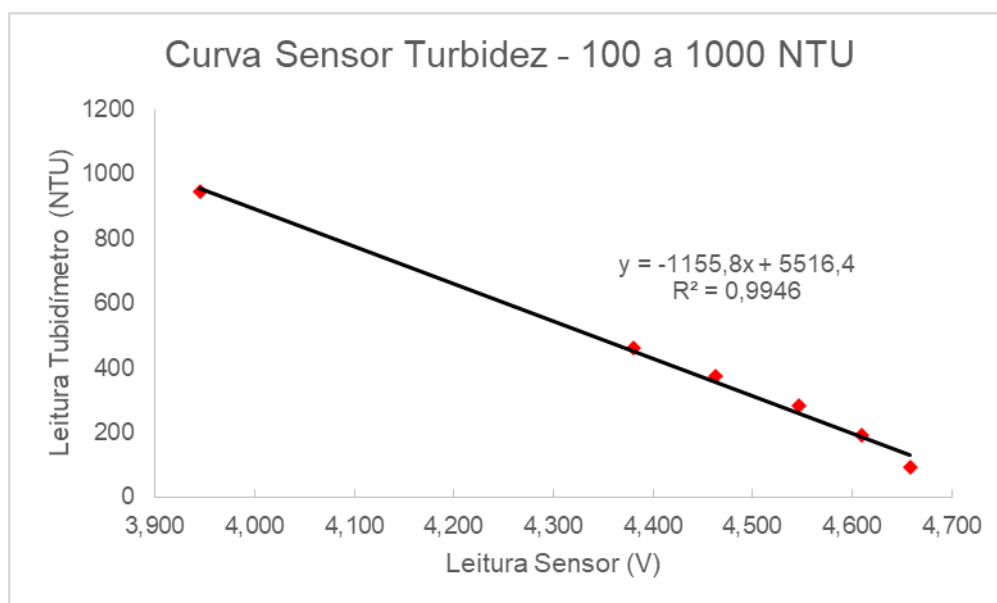


Figura 24 - Curva sensor de Turbidez de 100 a 1000 NTU

Fonte: Autora, 2021

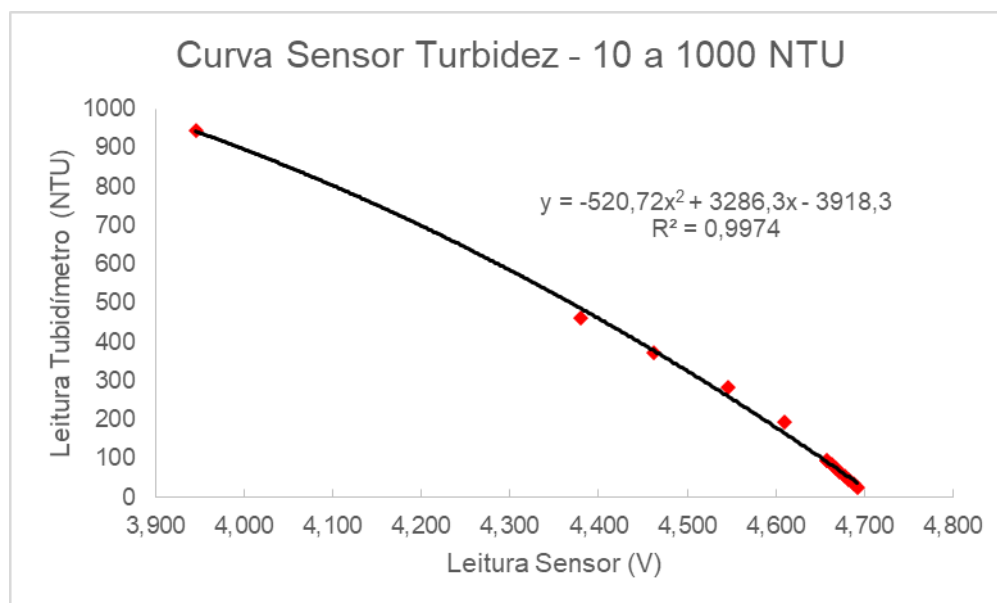


Figura 25 - Curva sensor de Turbidez de 10 a 1000 NTU

Fonte: Autora, 2021

O fornecedor do sensor indicava uma equação polinomial de segundo grau para o intervalo de 0 a 3000 NTU. Conforme apresentado, no intervalo de 0 a 1000 NTU, obteve-se um bom ajuste a uma equação polinomial de segundo grau.

No entanto, no intervalo de 0 a 100 NTU, conforme dados na Tabela 3, a equação linear resulta em um ajuste melhor dos dados, com uma diferença média percentual de 1% entre os valores, enquanto no mesmo intervalo pela equação polinomial a diferença média foi de 11%, chegando a 28% por exemplo para a leitura de 30 NTU. Já na faixa acima de 100 NTU, a diferença média, cai para 3%, chegando a 0,3% para a leitura de 1000 NTU. Por isso, propõe-se que sejam usadas duas equações nas interpretações dos resultados obtidos.

A seguir são apresentados os resultados obtidos ao se plotar as leituras no turbidímetro de bancada da marca HACH, pela medição em NTU obtida pelo sensor (Figuras 27 a 29), após tratamento do dado de tensão pelas equações apresentadas. O resultado foi satisfatório, e confirmou viabilidade de aplicação, havendo confiabilidade acima de 30 NTU.

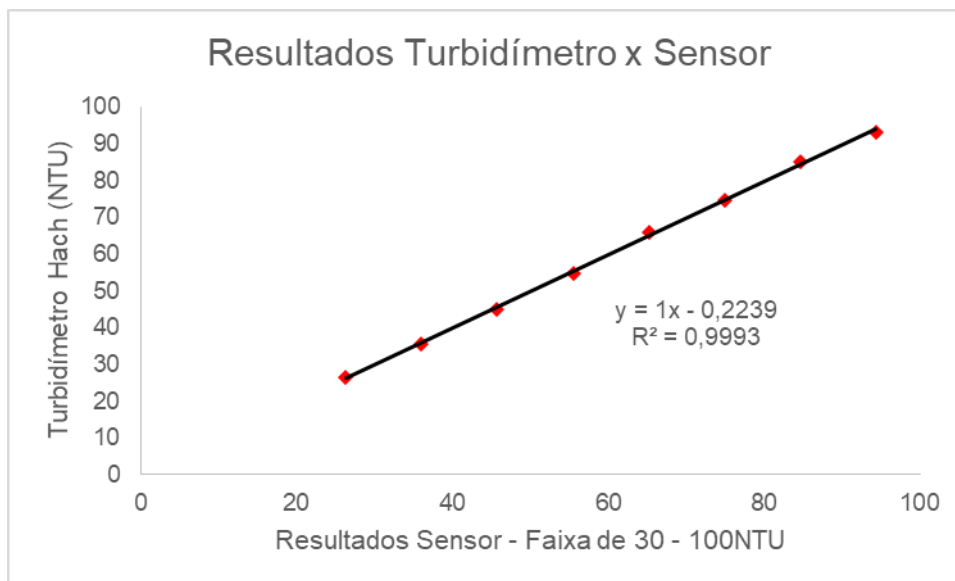


Figura 26 - Comparativo dos resultados na faixa de 30 a 100 NTU

Fonte: Autora, 2021

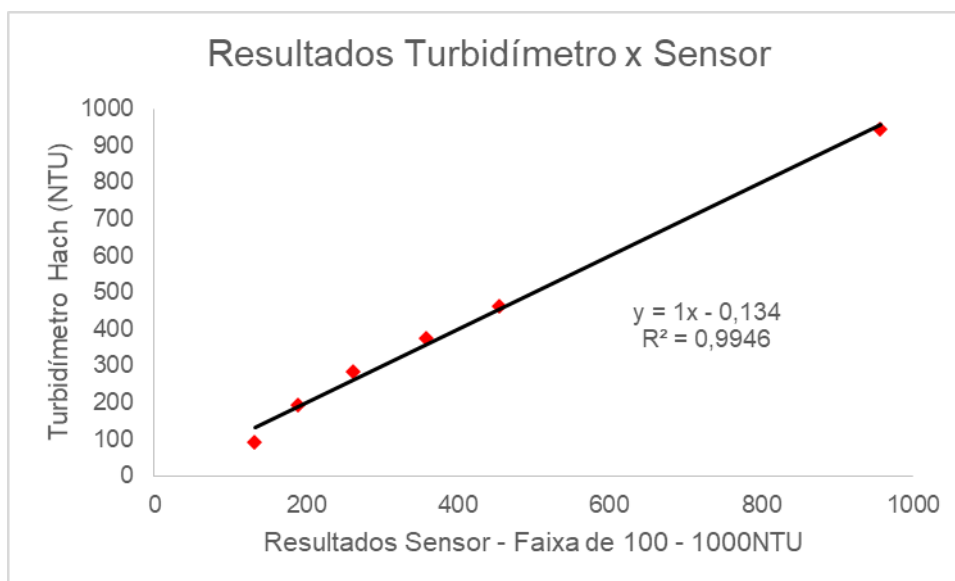


Figura 27 - Comparativo dos resultados na faixa de 100 a 1000 NTU

Fonte: Autora, 2021

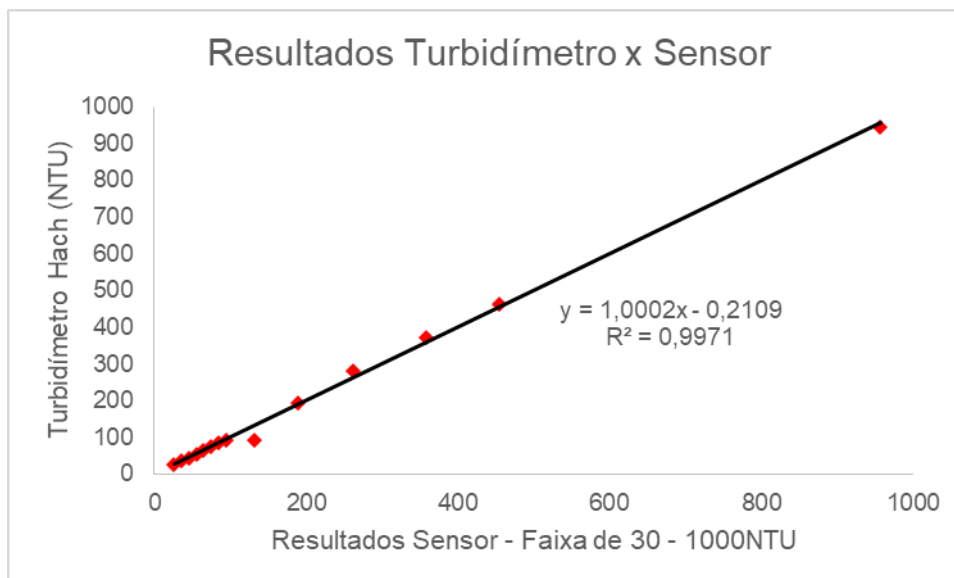


Figura 28 - Comparativo dos resultados na faixa de 30 a 1000 NTU

Fonte: Autora, 2021

6.3 Resultados do protótipo de Turbidez na leitura de amostras

Na sequência da validação do protótipo sensor e calibração pelas curvas obtidas, foram coletadas algumas amostras em diferentes pontos do processo de uma estação de tratamento de esgoto municipal com tratamento secundário por sistema de lodos ativados, e realizadas as medições novamente no turbidímetro de bancada da HACH e no sensor deste projeto para comparação.

Neste caso, as leituras obtidas pelo sensor foram muito diferentes das obtidas pelo turbidímetro, sendo que quanto maior a Turbidez da amostra, maior era o desvio entre os resultados, indicando a possibilidade de outras características como a presença de cor e sólidos suspensos causarem interferência.

Nas amostras visualmente com maior presença de sólidos em suspensão, conseqüentemente, observou-se que devido a amostra estar em repouso durante a leitura, estes sólidos passavam a sedimentar, alterando o resultado da leitura da Turbidez ao longo do tempo. No turbidímetro de bancada a interferência é menor, pois a leitura é feita de forma instantânea. Já no sensor do protótipo, ocorria grande oscilação das leituras, dificultando a estabilização e definição do resultado.

Foi realizada então uma outra etapa de validação, que se baseou no método de adição de padrão utilizado em geral nas técnicas de espectrometria de absorção ou de emissão atômica, quando se observa interferência da matriz em amostras consideradas complexas na resposta dos resultados. A técnica consiste em adicionar um padrão conhecido em diferentes concentrações e encontrar a equação da curva que melhor se adequa aos pontos encontrados.

A partir do padrão de 4000 NTU foram preparados novos padrões na faixa de 0 a 100 NTU que é a faixa de maior interesse para o tipo de amostra ambiental que estava sendo utilizada. Os padrões foram analisados na sequência tanto no turbidímetro quanto no sensor.

O mesmo foi realizado, porém em substituição a água no preparo das diluições, utilizou-se uma amostra de efluente tratado que estava apresentando boa qualidade e Turbidez de 21,7 NTU. Os resultados obtidos foram plotados em conjunto, conforme Figura 30.

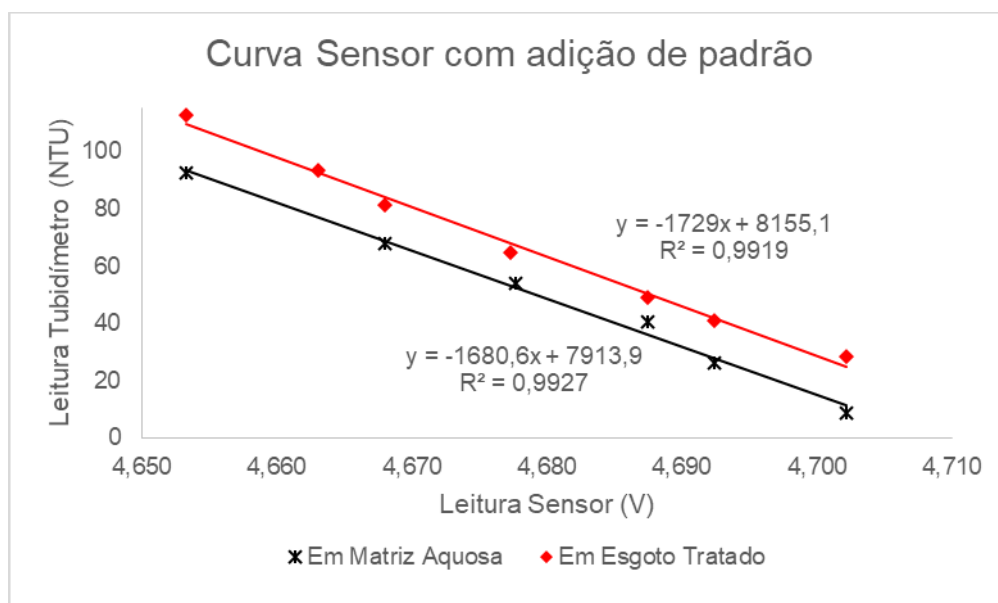


Figura 29 - Curva de adição de padrão para Turbidez

Fonte: Autora, 2021

O resultado mostra que as retas que melhor se ajustaram aos testes, comparando-se a reta feita com matriz aquosa e a com esgoto tratado, possuem comportamento próximo a serem paralelas, tendo uma diferença pequena de

inclinação. O esgoto é considerado uma matriz complexa e possível de haver interferentes entre os parâmetros. Com isso, para amostras deste tipo, a equação obtida com o uso de esgoto tratado, conseguirá uma melhor resposta, pois já desconta os possíveis interferentes presentes.

Para a mesma resposta em volts obtida para cada um dos pontos da curva em esgoto tratado, foram aplicadas as duas equações obtidas. Conforme demonstrado na tabela 4, utilizando-se a equação em esgoto tratado, o ajuste final foi mais próximo dos resultados obtidos com o turbidímetro.

Para cada um dos pontos foi calculada a relação entre eles, a fim de determinar um possível fator de correção a ser aplicado. Observou-se que houve diferença significativa nos resultados até 20 NTU, o que condiz com os resultados anteriormente obtidos, mostrando o limite de detecção do sensor do protótipo.

Neste caso, para amostras com Turbidez abaixo de 20 NTU, a proposta é que se use um fator de correção de 0,56. Já para as amostras com resultado de turbidez na faixa de 20 a 100 NTU, o experimento demonstrou melhor ajuste em bancada e o fator de correção proposto é de 0,80.

Tabela 4 - Resultados da curva de calibração de Turbidez em esgoto tratado

Solução	Padrão (NTU)	Turbidímetro Hach 2100Q (NTU)				Sensor (V)	Resultado das Equações (NTU)		Relação	Fator de Correção Proposto
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Média	Tensão	Equação Esgoto Tratado	Equação Matriz Aquosa		
0	-	21,7	21,9	21,5	21,7	4,68262	58,85	44,29	-	-
1	10,00	26,80	31	27,7	28,5	4,70215	25,08	11,47	0,46	0,56
2	20,00	39,40	40,7	43,1	41,1	4,69238	41,97	27,89	0,66	
3	30,00	48,70	47,5	50,9	49,0	4,68750	50,41	36,09	0,72	
4	45,00	63,60	68	62,2	64,6	4,67730	68,05	53,23	0,78	0,80
5	60,00	77,90	84,9	81,3	81,4	4,66797	84,18	68,91	0,82	
6	75,00	95,10	95,4	89,1	93,2	4,66309	92,62	77,11	0,83	
7	100,00	111,00	111	116	112,7	4,65332	109,51	93,53	0,85	

Fonte: Autora, 2021

A partir desta última avaliação, foram coletadas 40 amostras na mesma estação, divididas em 8 amostras de esgoto bruto, 16 amostras de efluente em fases intermediárias de tratamento e 16 amostras de efluente tratado. As 40 amostras foram coletadas em 5 pontos de coleta, em um intervalo de 24 h, a cada 3 h. Para todas as amostras foram realizadas leituras de Turbidez no turbidímetro de bancada e no protótipo, aplicadas as equações encontradas e fator de correção no caso da equação traçada em esgoto tratado.

Para as amostras de 1 a 16 apresentadas na Tabela 5, referentes a esgoto bruto ou meio de processo, que possuíam Turbidez maior que 100 NTU, não houve bom ajuste entre a comparação dos resultados. Porém, cabe destacar que em geral nos sistemas o interesse de controle de Turbidez não estaria em amostras destas etapas, e que a curva feita para o ajuste levou em conta uma amostra com 21,7 NTU.

Para haver uma maior abrangência da faixa de Turbidez para a validação, estas amostras foram coletadas, porém é esperado que haja presença de cor e sólidos em suspensão em quantidade significativa o que impacta na leitura de Turbidez e estabilidade da leitura para o sensor uma vez que quando em repouso, ocorre sedimentação dos sólidos sedimentáveis nas amostras.

Já para as amostras 17 a 40, que se referem a meio de processo e a efluente tratado e que possuíam resultado de Turbidez de no máximo 63,9 NTU, o ajuste com a equação feita em esgoto tratado e fator de correção, para esta aplicação ficou melhor, observando-se que nos casos das amostras com Turbidez menor que 20 NTU a diferença com o sensor é mais significativa. A Tabela 6 mostra um resumo dos resultados destas amostras.

Considerando este propósito de aplicação para uma avaliação rápida operacional da qualidade do efluente tratado da estação de tratamento, não há necessidade de precisão minuciosa na faixa de Turbidez abaixo de 20 NTU, pois pode-se inferir que a qualidade da amostra está satisfatória. A fim de validar esta afirmação e avaliar mais detalhadamente a possibilidade de aplicação e limitações, no próximo item do trabalho, estão apresentados alguns dados estatísticos de um histórico de dados.

Tabela 5 - Resultados amostras de esgoto.

Amostra	Ponto de Coleta	Turbidímetro (NTU)	Sensor (V)	Equação Linear Esgoto Tratado (NTU)	Resultado Final Tratado (NTU)
1	Esgoto Bruto	192	4,36035	616,05	492,84
2	Esgoto Bruto	672	3,85742	1485,62	1188,50
3	Esgoto Bruto	365	4,35547	624,49	499,59
4	Esgoto Bruto	330	4,33594	658,26	526,61
5	Esgoto Bruto	337	4,41895	514,74	411,79
6	Esgoto Bruto	265	4,44336	472,53	378,02
7	Esgoto Bruto	122	4,62891	151,71	121,37
8	Esgoto Bruto	56,2	4,66309	92,62	74,09
9	Meio Processo	88,1	4,59961	202,37	161,90
10	Meio Processo	119	4,61426	177,04	141,64
11	Meio Processo	157	4,59961	202,37	161,90
12	Meio Processo	145	4,61426	177,04	141,64
13	Meio Processo	124	4,63379	143,28	114,62
14	Meio Processo	122	4,63379	143,28	114,62
15	Meio Processo	141	4,61914	168,61	134,89
16	Meio Processo	109	4,63379	143,28	114,62
17	Meio Processo	46,1	4,66797	84,18	67,34
18	Meio Processo	52,4	4,67773	67,30	53,84
19	Meio Processo	48,5	4,67773	67,30	53,84
20	Meio Processo	46,6	4,66797	84,18	67,34
21	Meio Processo	43,3	4,67285	75,74	60,59
22	Meio Processo	63,9	4,66309	92,62	74,09
23	Meio Processo	46,4	4,67773	67,30	53,84
24	Meio Processo	44,5	4,67285	75,74	60,59
25	Efluente Tratado	19,7	4,68750	50,41	28,23
26	Efluente Tratado	31,7	4,67773	67,30	53,84
27	Efluente Tratado	24,8	4,68262	58,85	47,08
28	Efluente Tratado	16,1	4,68262	58,85	32,96
29	Efluente Tratado	17,8	4,68262	58,85	32,96
30	Efluente Tratado	37,9	4,67773	67,30	53,84
31	Efluente Tratado	10,2	4,68262	58,85	32,96
32	Efluente Tratado	3,23	4,68262	58,85	32,96
33	Efluente Tratado	9,87	4,68750	50,41	28,23
34	Efluente Tratado	25,7	4,67773	67,30	53,84
35	Efluente Tratado	31,4	4,68262	58,85	47,08
36	Efluente Tratado	16,8	4,68262	58,85	32,96
37	Efluente Tratado	43,3	4,68727	50,81	40,65
38	Efluente Tratado	17,4	4,68262	58,85	32,96
39	Efluente Tratado	14,7	4,67773	67,30	37,69
40	Efluente Tratado	13,9	4,67773	67,30	37,69

Fonte: Autora, 2021

Tabela 6 - Resumo resultados amostras

Análise	Resultado Turbidímetro (NTU)	Resultado Sensor (NTU)
Mínimo	3,23	28,23
Máximo	63,90	74,09
Média	30,26	46,56
Média > 20 NTU	41,89	56,27
Média <= 20 NTU	13,97	32,96

Fonte: Autora, 2021

6.4 Resultados da análise correlacional de parâmetros de monitoramento de qualidade de efluente tratado

Os resultados a seguir apresentados levaram em conta a aplicação de ferramentas estatísticas para a avaliação de um histórico de dados com resultados de 4 anos de coletas semanais para o efluente de uma estação de tratamento de esgoto municipal com tratamento secundário por lodos ativados.

A primeira avaliação feita foi com relação a existência de correlação entre a Turbidez e demais parâmetros monitorados, pois como já discorrido anteriormente, é um parâmetro que permite o monitoramento imediato e dependendo do equipamento, pode estar instalado em campo diretamente no processo, fornecendo dados de forma contínua, de acordo com a programação para os intervalos de leitura.

Já os demais parâmetros de controle no tratamento de esgoto, demandam manipulação das amostras, uso de reagentes, tempo para análise e dificultam que as decisões operacionais sejam tomadas baseadas neles.

A Figura 31 a seguir apresenta uma matriz de correlação, indicando haver neste histórico de dados, uma alta correlação positiva entre os parâmetros de Turbidez, DQO, DBO, SST (sólidos suspensos totais) e RS (resíduos sedimentáveis). Os resultados também apontam baixa correlação entre os dados, para os parâmetros de Nitrogênio Total, Nitrogênio Amoniacal, Nitrato e Nitrito.

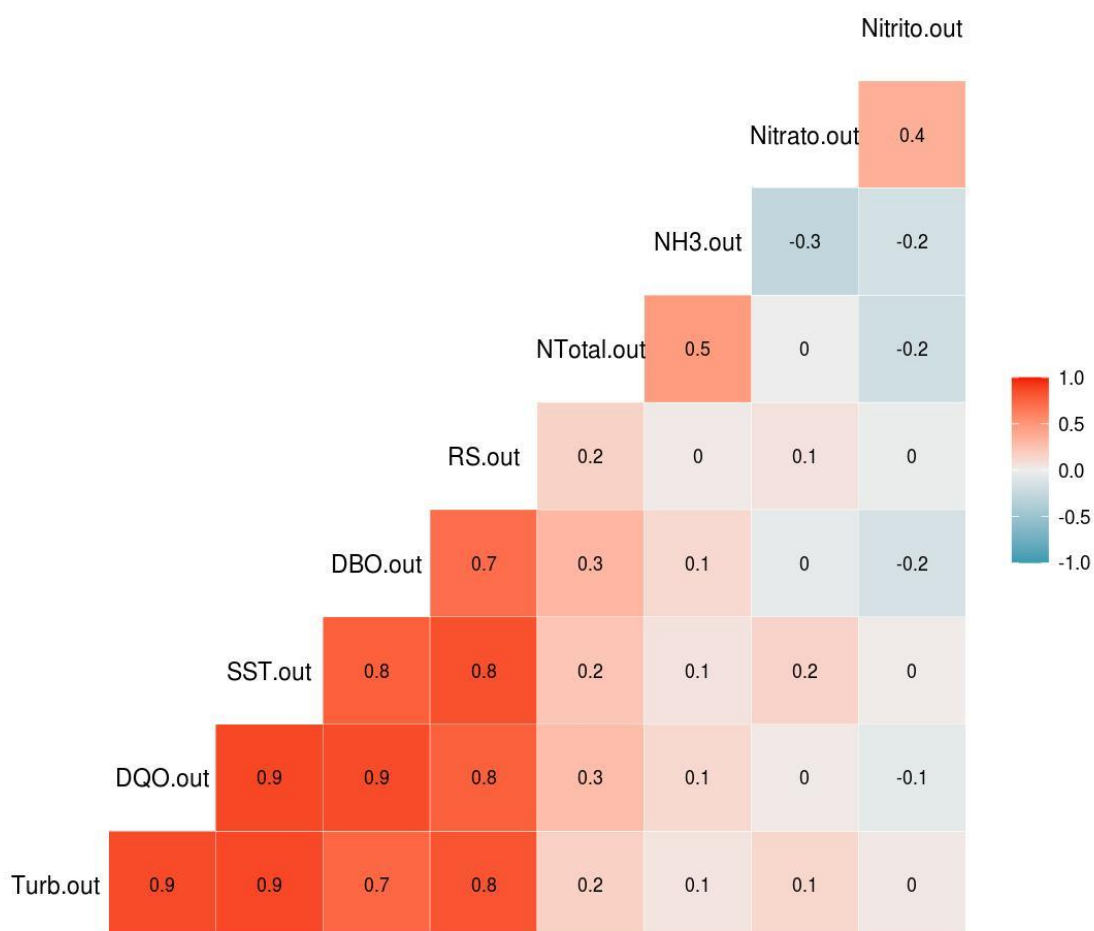


Figura 30 - Matriz de correlação histórico de dados

Fonte: Autora, 2021

A partir desta primeira avaliação, foi gerada a Figura 32 com o mesmo objetivo, apenas para as variáveis com maior resultado de correlação, apresentando os histogramas dos dados na diagonal, os gráficos de dispersão entre as variáveis no quadrante superior e os resultados de correlação no quadrante inferior.

O aspecto dos gráficos de dispersão, confirmam haver uma boa distribuição com tendência de ajuste linear. Os histogramas por sua vez, indicam comportamento semelhante também na distribuição de dados, com distribuição assimétrica para as variáveis em questão.

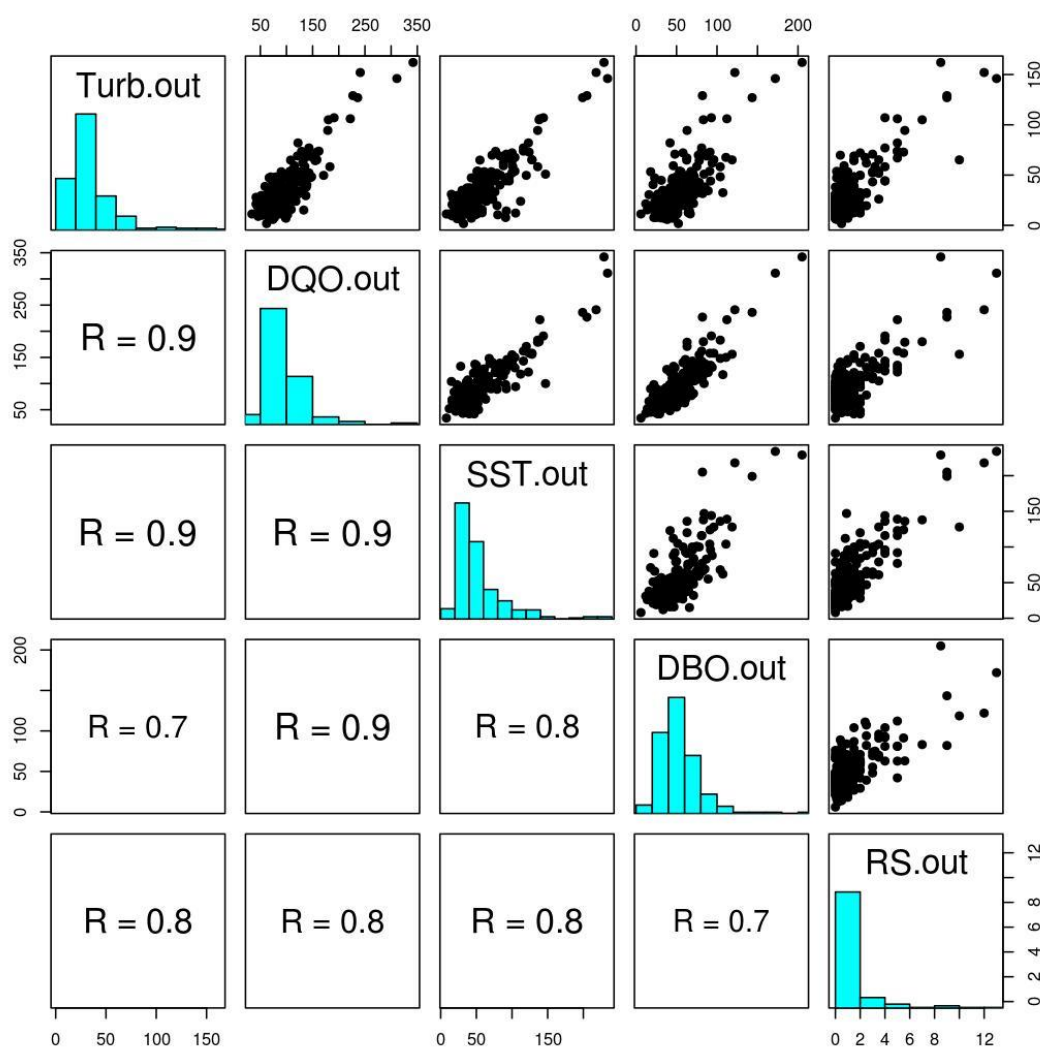


Figura 31 - Painel de correlação do histórico de dados

Fonte: Autora, 2021

A seguir são apresentadas as figuras de 33 a 36 com a distribuição da frequência absoluta e relativa para os dados de Turbidez e DQO que são os dados de maior interesse deste trabalho. O histórico de dados possui um total de 260 e 252 dados respectivamente. É possível observar que para a Turbidez 87,7% dos resultados tem concentração de até 60NTU, e considerando o valor de 90NTU, temos 95% do total de dados.

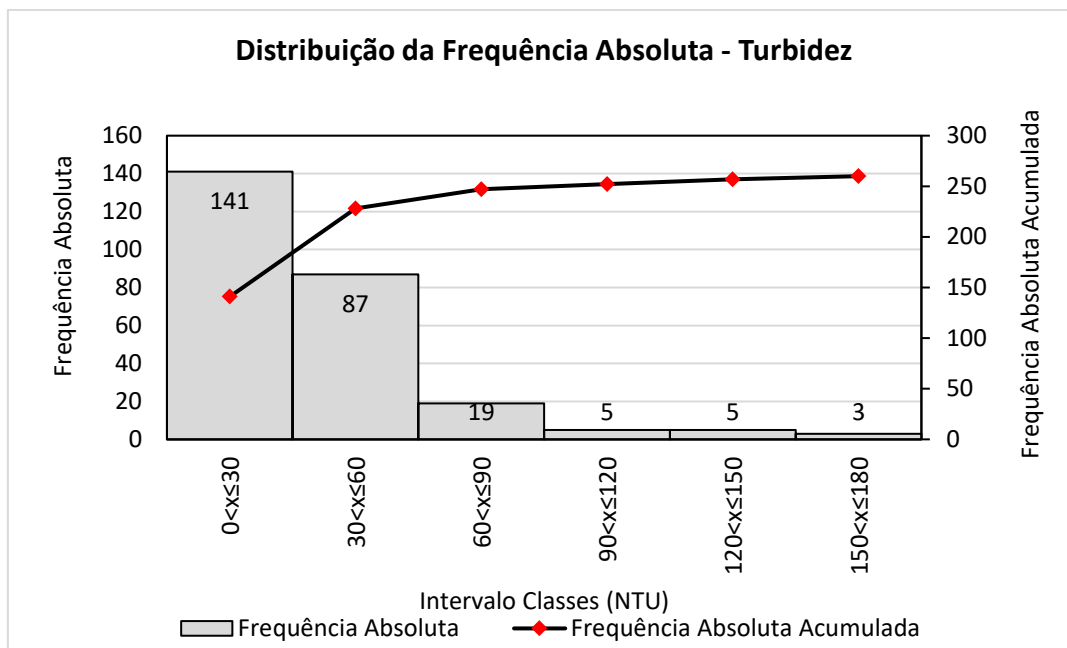


Figura 32 - Distribuição da frequência absoluta Turbidez

Fonte: Autora, 2021

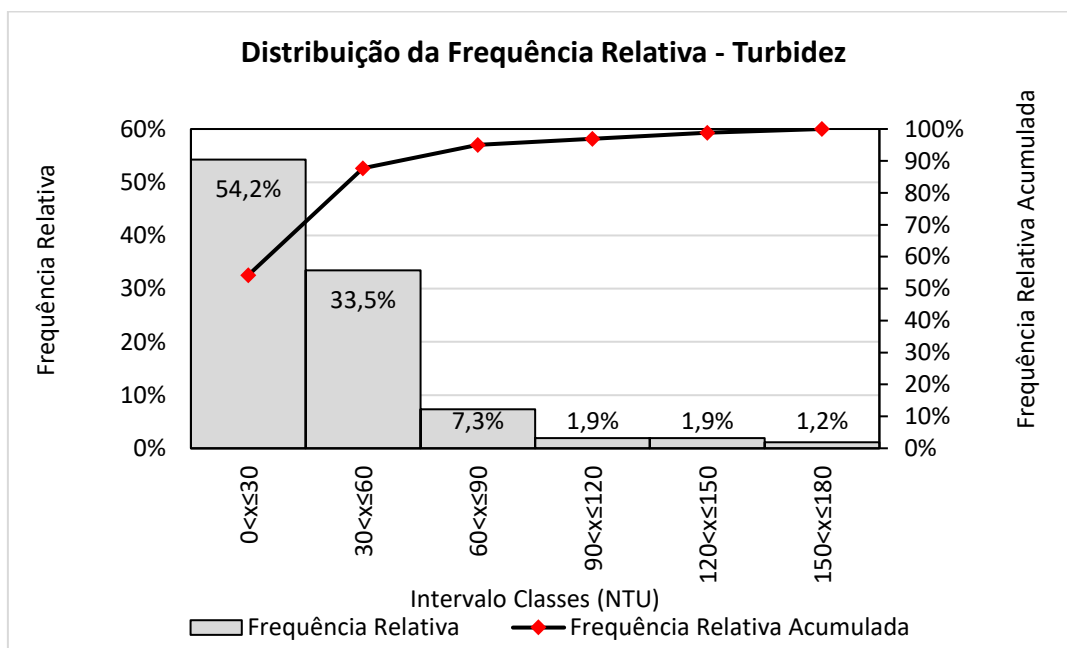


Figura 33 - Distribuição da frequência relativa Turbidez.

Fonte: Autora, 2021

Enquanto para a DQO, temos 81% dos resultados apresentando concentrações de até 120 mg/L, chegando a 94,8% para os dados com até 180 mg/L.

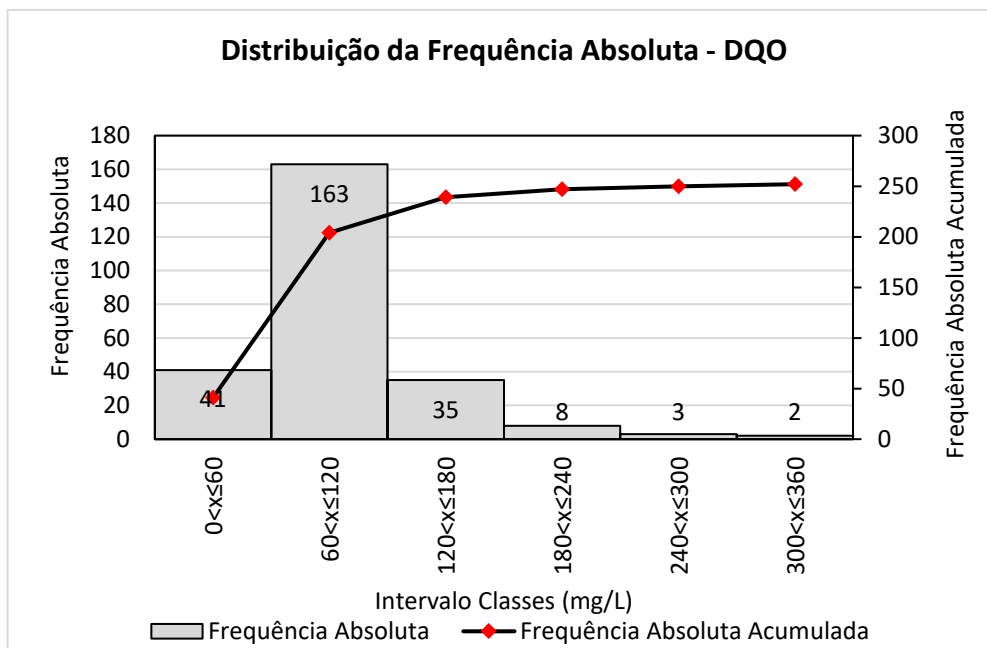


Figura 34 - Distribuição da frequência absoluta DQO.

Fonte: Autora, 2021

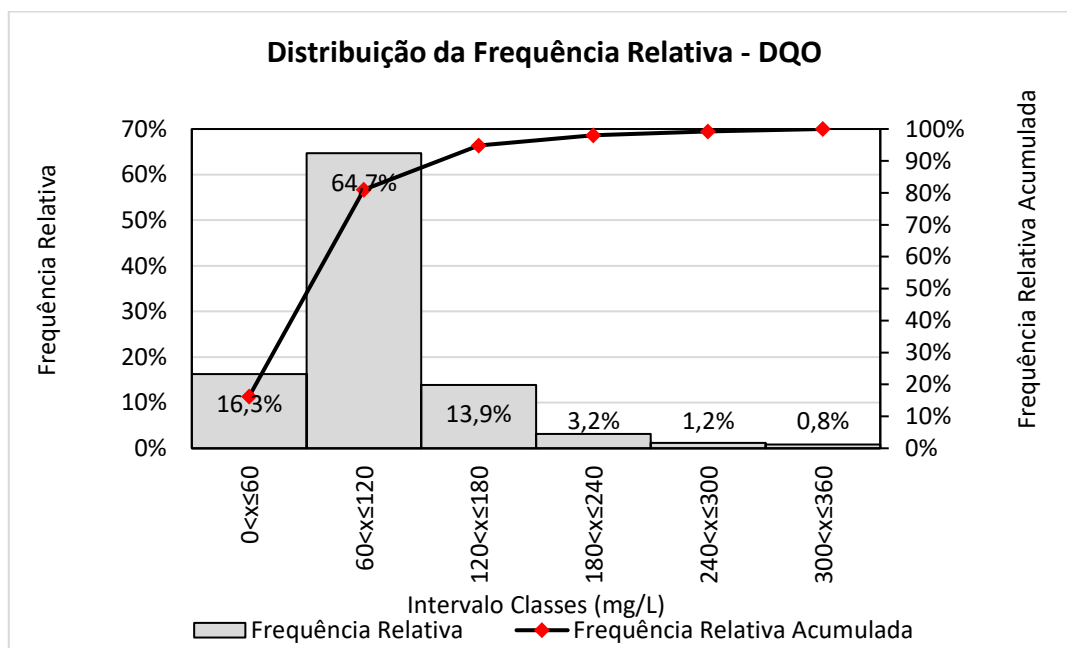


Figura 35 - Distribuição da frequência relativa DQO.

Fonte: Autora, 2021

Para um exemplo de aplicação prática, levando-se em consideração o parâmetro de atendimento legal para lançamento de efluente tratado que no estado de São Paulo

especifica que a concentração final de DBO deve ser igual ou menor que 60 mg/L ou que seja atingida no mínimo 80% de eficiência de remoção da matéria orgânica de entrada, foi calculada a relação média entre os dados de DQO/DBO do histórico, e encontrado o valor de 1,95. Sendo assim, foi considerado que para que ocorra o atendimento ao parâmetro de DBO, a DQO deve apresentar resultados de até 115 mg/L.

Seguindo a análise de dados, foi plotado o gráfico de dispersão entre a Turbidez e a DQO para uma análise mais detalhada, que é apresentada na Figura 37, e foi acrescentada uma linha tracejada em verde demarcando uma área no gráfico levando-se em consideração o valor de 60 NTU de Turbidez por 115 mg/L de DQO.

É possível observar que todos os dados de DQO para Turbidez acima de 60 NTU, possuem valores maiores que os 115 mg/L, validando este ser um bom valor de corte no histórico. Quando levado em conta também os demais dados de controle analítico na interpretação, 77% dos dados que se apresentaram externos aos limites da área proposta, são de dados em que houve desvio no atendimento da eficiência de remoção exigida, mostrando alta assertividade na proposta para um possível controle operacional.

Os resultados mostraram um alto coeficiente de correlação, utilizando-se o método de Pearson, com valor de r de 0,87, e a indicação de boa linearidade na distribuição dos dados.

A correlação de Pearson ainda apresentou nos cálculos um intervalo de confiabilidade com limite mínimo de 0,83 e máximo de 0,90, levando-se em conta um grau de significância de 0,05 e valor- p , chamado de probabilidade de significância de $2,16 \times 10^{-78}$, confirmando que a correlação existente entre os parâmetros possui grau de significância alto.

A linha da regressão linear apresentou resultado para o R^2 de 0,75. Esta medida estatística, indica o quão próximos os resultados estão da linha ajustada, sendo mais próximos a ela, quanto mais próximo o valor encontrado for igual a 1, e indicando que o modelo se ajusta bem aos dados.

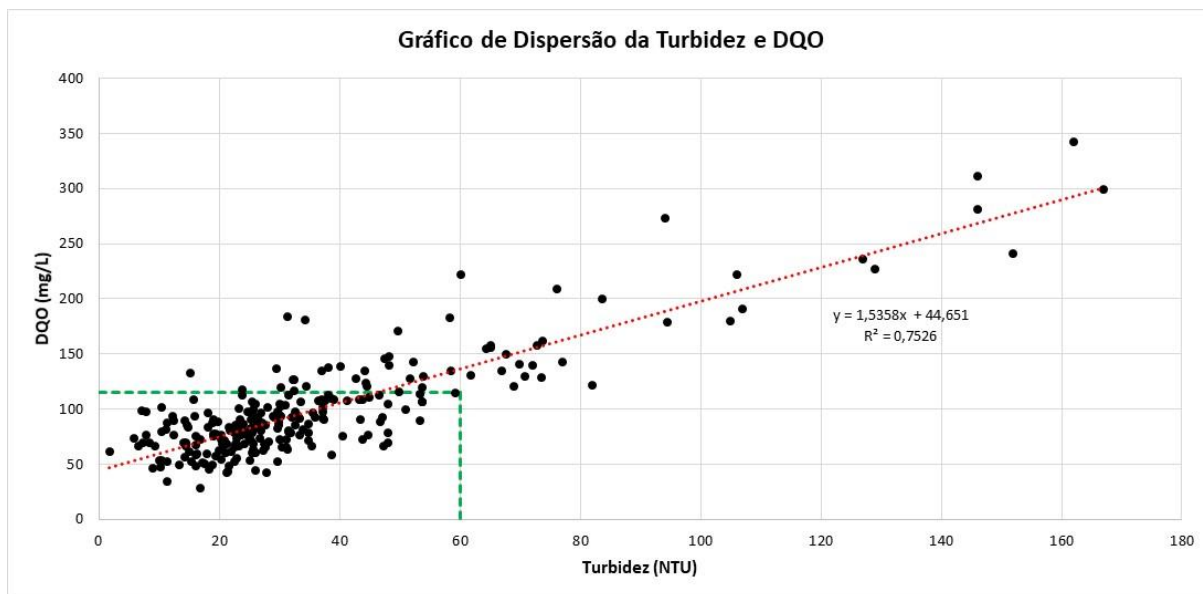


Figura 36 - Gráfico de dispersão da Turbidez pela DQO

Fonte: Autora, 2021

Por fim as Figuras 38 a 40 apresentam os mesmos resultados em uma curva de distribuição de percentil, demonstrando o percentual de dados para as condições que foram percorridas ao longo do tópic. Foi considerada Turbidez máxima de 60 NTU, DQO máxima de 115 mg/L e eficiência de remoção superior a 80%.

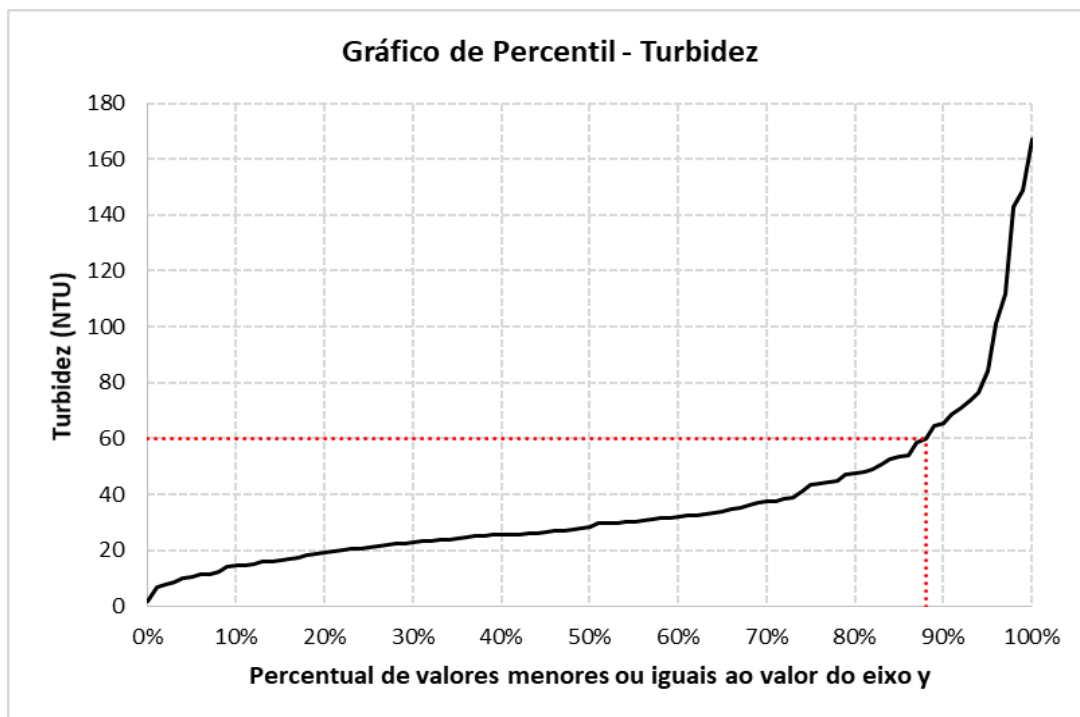


Figura 37 - Gráfico de percentil Turbidez.

Fonte: Autora, 2021

Neste gráfico é possível observar também que 70% dos dados estão no intervalo de 20 a 65 NTU, sendo este o intervalo de Turbidez mais frequente encontrado no histórico de dados desta unidade, e representando uma faixa significativa para o controle de qualidade.

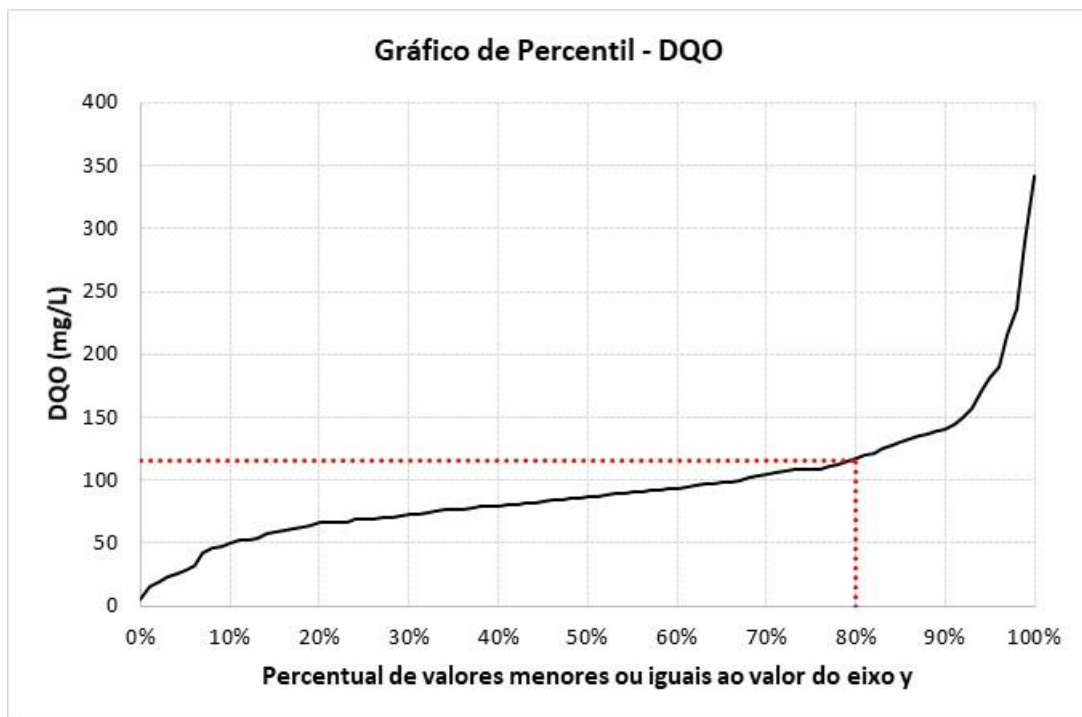


Figura 38 - Gráfico de percentil DQO.

Fonte: Autora, 2021

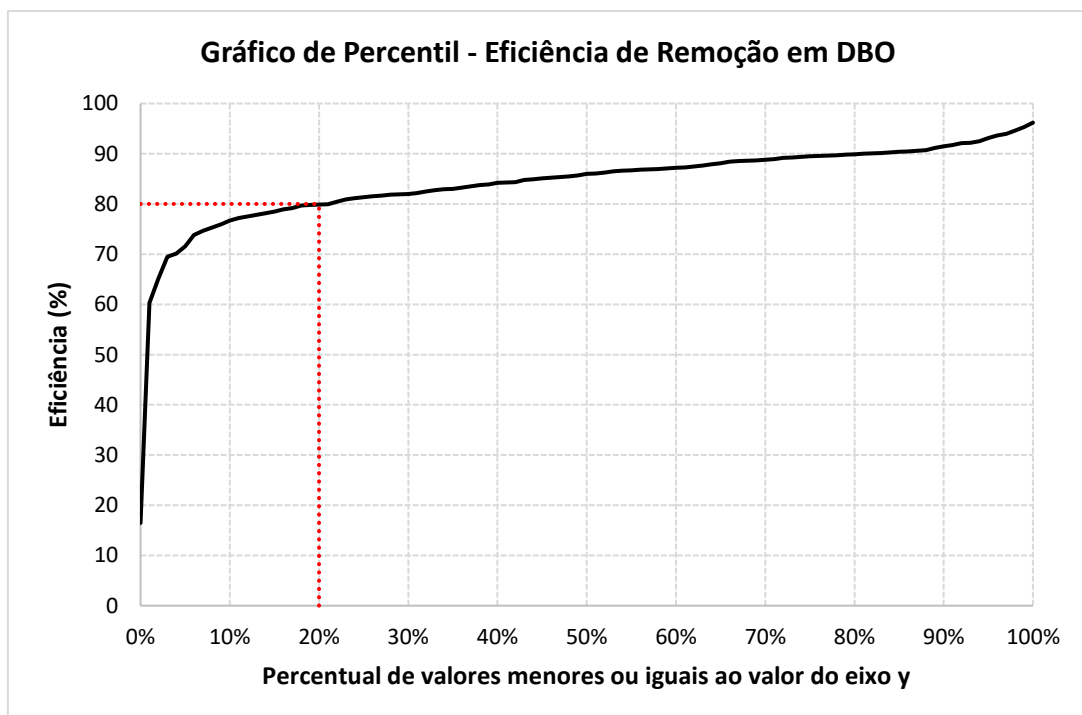


Figura 39 - Gráfico de percentil da Eficiência de remoção em DBO.

Fonte: Autora, 2021

Dando sequência a análise da figura 37, com o gráfico da dispersão entre os dados de Turbidez e DQO, foram feitos mais alguns testes estatísticos a fim de avaliar a regressão linear, o melhor modelo que se ajusta aos dados e o comportamento dos resíduos da diferença entre os valores de DQO observados no histórico e os estimados, utilizando-se a equação com melhor ajuste.

Os dados inicialmente utilizados, foram compilados utilizando-se intervalos de 1 NTU para a Turbidez e a média dos respectivos valores de DQO. Com estes dados tratados, foi plotado um novo gráfico de dispersão, conforme figura 41.

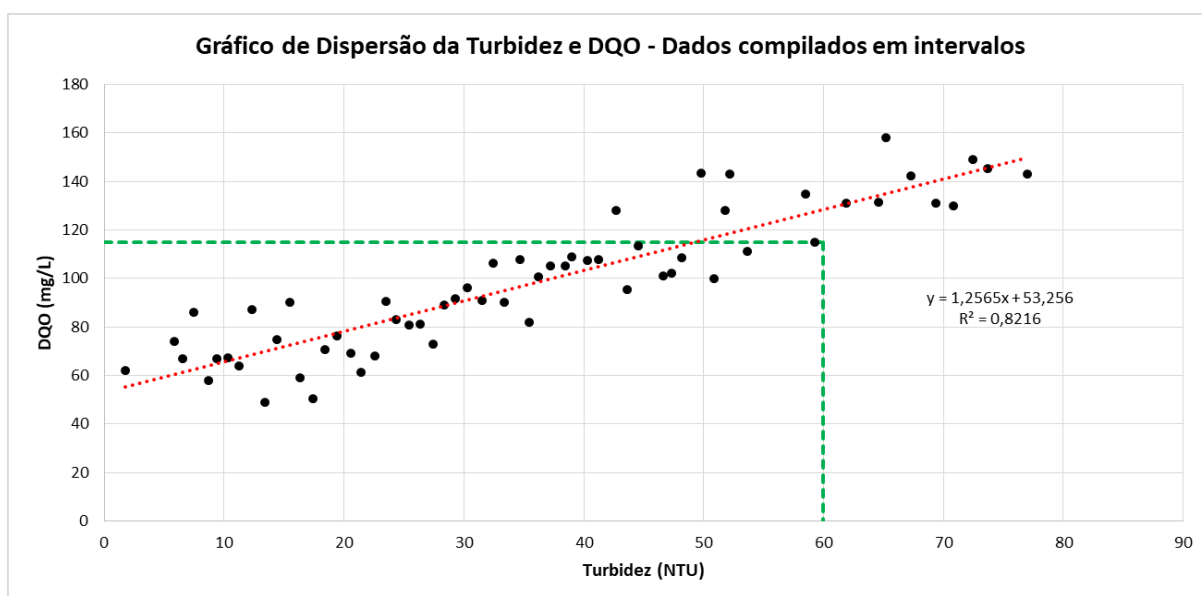


Figura 40 - Gráfico de Dispersão da Turbidez e DQO - Dados compilados em intervalos

Fonte: Autora, 2022

Os resultados para os dados compilados apresentaram coeficiente de correlação r de 0,91, utilizando Pearson e intervalo de confiabilidade com limite mínimo de 0,85 e máximo de 0,94, levando-se em conta um grau de significância de 0,05. Para o cálculo do valor- p , chamado de probabilidade de significância, o resultado foi de $2,25 \times 10^{-23}$, valor abaixo do grau de significância adotado, confirmando que há evidência de correlação, e que os resultados de Turbidez contribuem para a informação de previsão dos resultados de DQO. Além disso, o aumento em um dos parâmetros, implica aumento no outro.

A equação obtida no ajuste linear da regressão foi utilizada no cálculo para cada Turbidez de qual era seu respectivo valor de DQO estimada, a fim de verificar se o modelo proposto é adequado.

A figura 42 mostra o gráfico obtido quando foram plotados os valores observados no histórico de dados para a DQO (DQO Obs) e os valores de DQO estimados (DQO Est). Observa-se que os dados estimados seguem a mesma tendência dos dados do histórico.

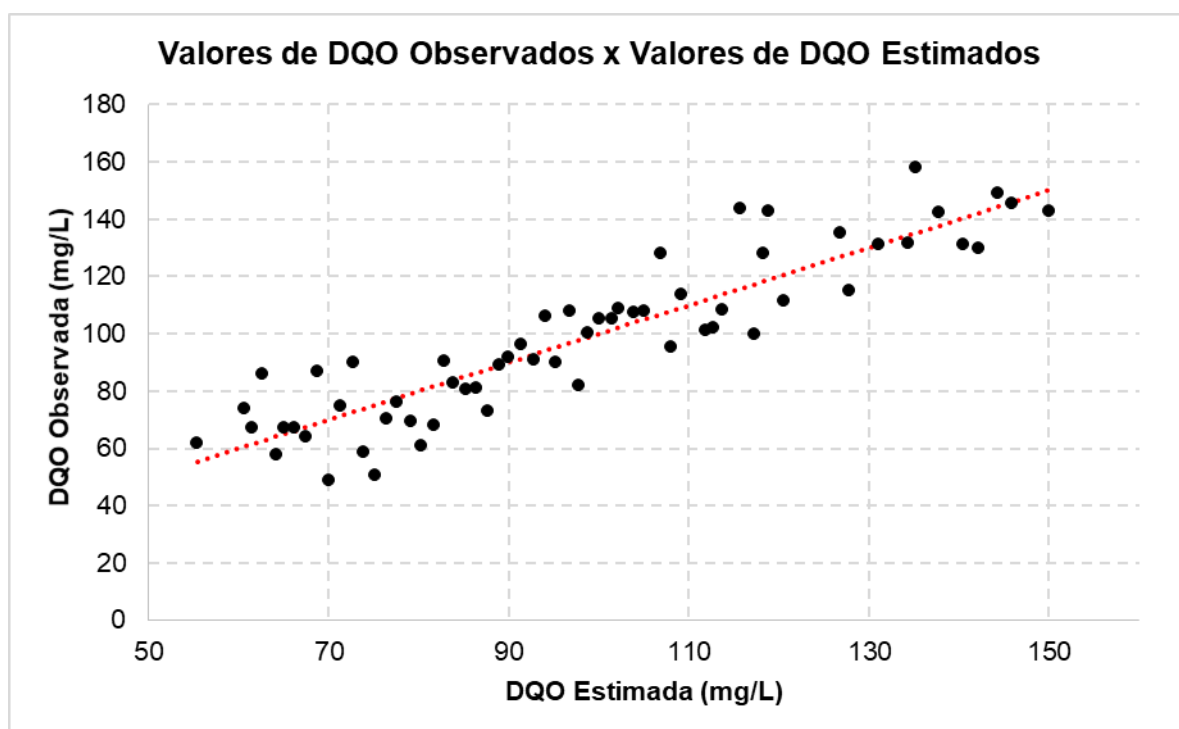


Figura 41 - Valores DQO Observados e Estimados

Fonte: Autora, 2022

A fim de reforçar a validação do modelo proposto, calculou-se os resíduos, obtidos pela diferença entre os valores dos dados observados de DQO (DQO Obs) e os estimados (DQO Est).

Seguindo a análise proposta por Von Sperling (2020), a primeira suposição a ser verificada foi com relação a linearidade. A média dos valores de resíduo obtidos foi igual a 0,0012. Além disso, o cálculo para o valor-p resultou o valor de 0,99,

podendo-se concluir que para um grau de significância adotado de 5%, os resultados não rejeitam a hipótese de que a média é igual a zero.

A Figura 43 mostra o gráfico obtido quando são plotados os valores dos resíduos obtidos e a sequência de dados, mostrando uma distribuição semelhante ao longo do valor de zero, sem tendência de aumento da variância.

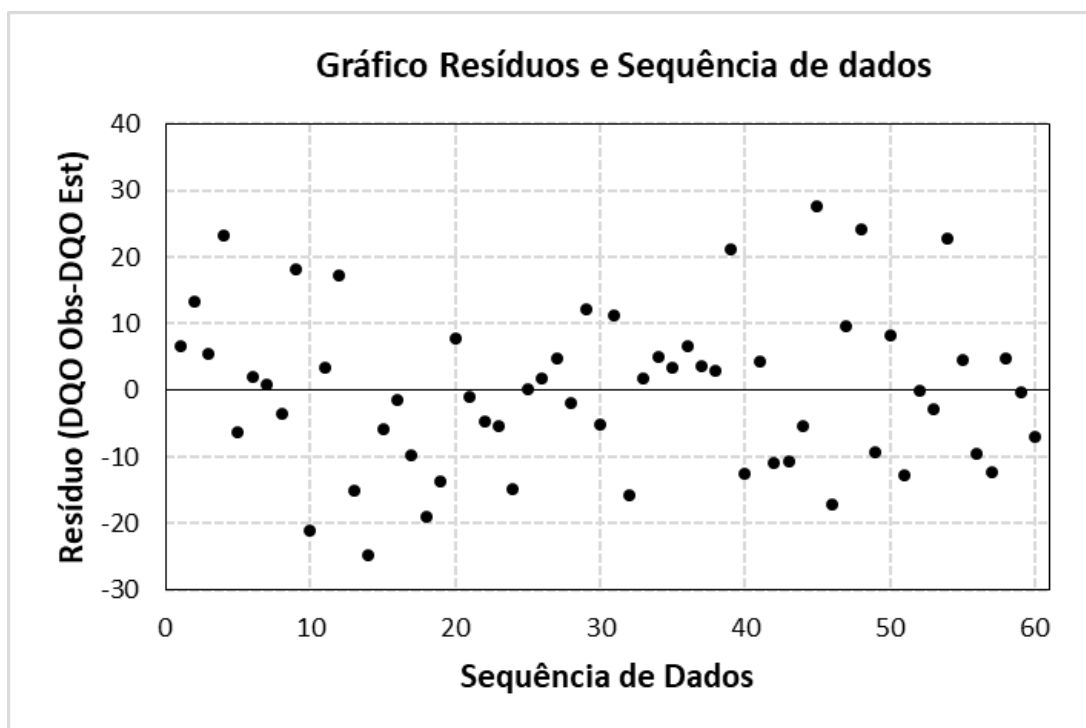


Figura 42 – Gráfico dos resíduos da DQO Observada e DQO Estimada pela sequência de dados

Fonte: Autora, 2022

O mesmo comportamento se repete quando são plotados os resíduos com os valores de DQO observada ou DQO estimada, conforme figura 44.

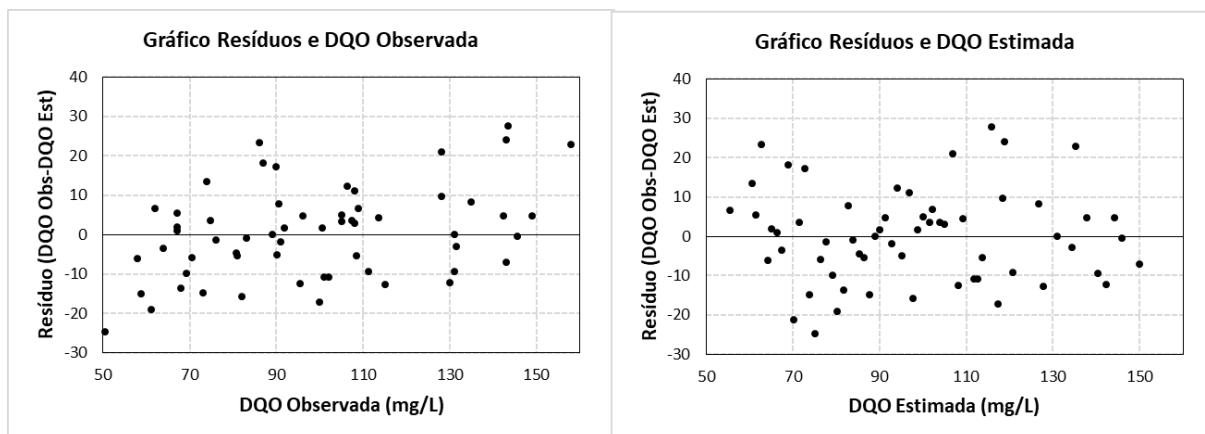


Figura 43 – Gráficos dos resíduos e DQO Observada e Estimada

Fonte: Autora, 2022

Para avaliar a normalidade na distribuição dos dados dos resíduos, o resultado do valor-p que foi de 0,99, por ser maior que o grau de significância utilizado de 5%, já é indicativo que a distribuição dos dados não é significativamente diferente de uma distribuição normal. Complementando esta avaliação, foram gerados os gráficos do histograma (Figura 45), boxplot (Figura 46) dos dados de resíduo.

Apesar da distribuição dos dados não estar seguindo um modelo perfeitamente normal no resultado do histograma e boxplot, não há indicação de fortes desvios da normalidade. O coeficiente de assimetria encontrado para os resíduos foi de 0,29, sendo que o resultado teórico de uma distribuição perfeitamente normal é zero. Ainda assim, por serem dados reais e ambientais, pode haver uma diferença no ajuste.

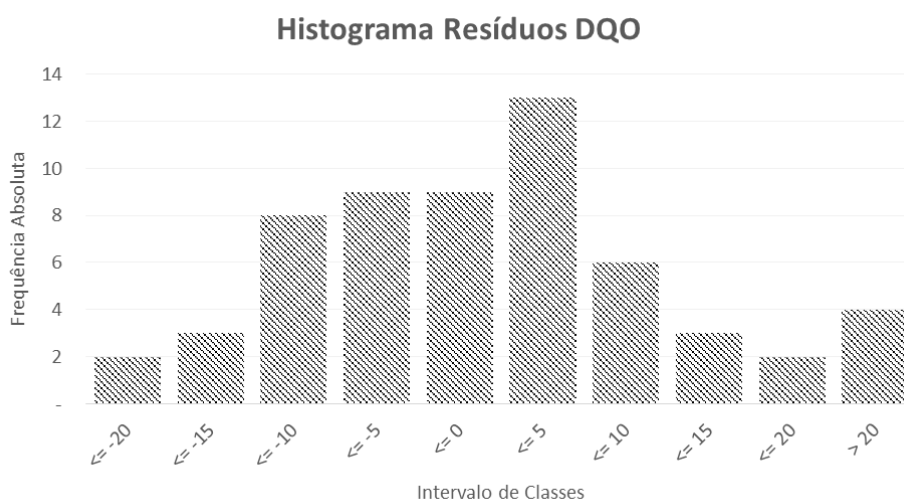


Figura 44 – Histograma dos dados de Resíduo da DQO

Fonte: Autora, 2022

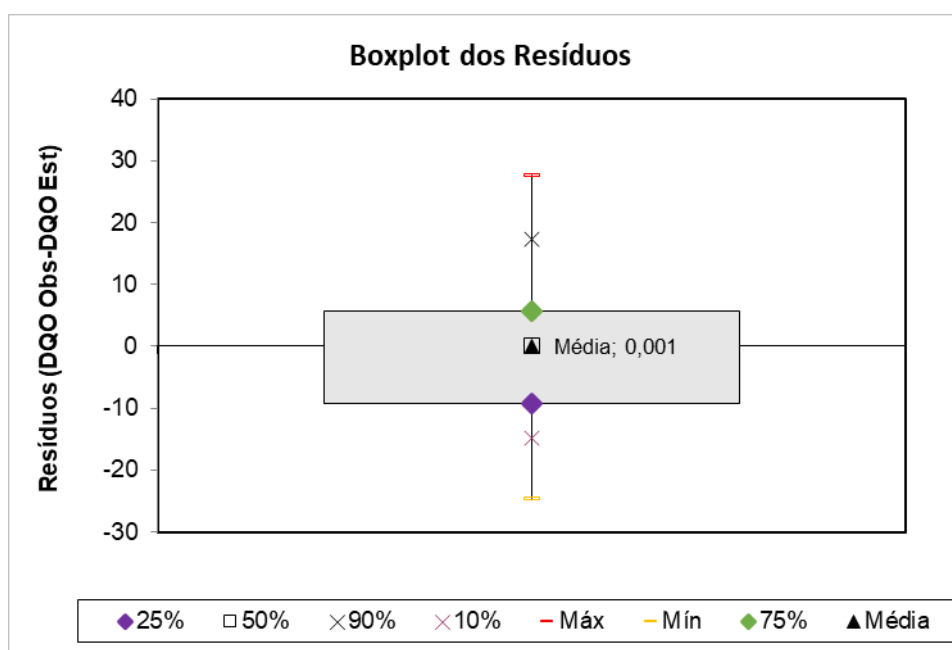


Figura 45 – Boxplot dos dados de Resíduo

Fonte: Autora, 2022

Foram então plotados os gráficos Quantil-Quantil (QQ) e de probabilidade normal dos resíduos (Figura 47). Neles se observa uma boa distribuição dos dados à reta central, com pequenos desvios nas extremidades, mas que não chegam a apontar não aderência ao modelo de distribuição normal. Estes gráficos são ferramentas

utilizadas na verificação por facilitar a interpretação do resultado, devido a representação na forma de ajuste à uma reta.

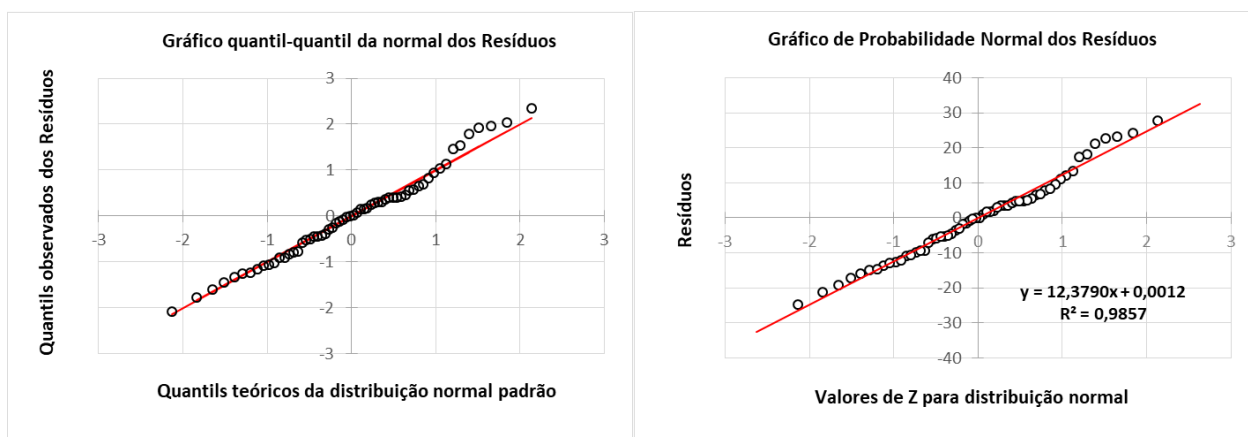


Figura 46 – Gráficos Quantil-Quantil (QQ) e de probabilidade normal dos resíduos

Fonte: Autora, 2022

Por fim, o gráfico de autocorrelação dos resíduos foi gerado e é apresentado na Figura 48. Este tipo de gráfico auxilia na comprovação se os dados apresentam algum comportamento cíclico, indicando um padrão de comportamento ou sazonalidade, ou se a distribuição ocorre de forma aleatória. Na validação de um modelo, o ideal é não haja correlação entre os resíduos.

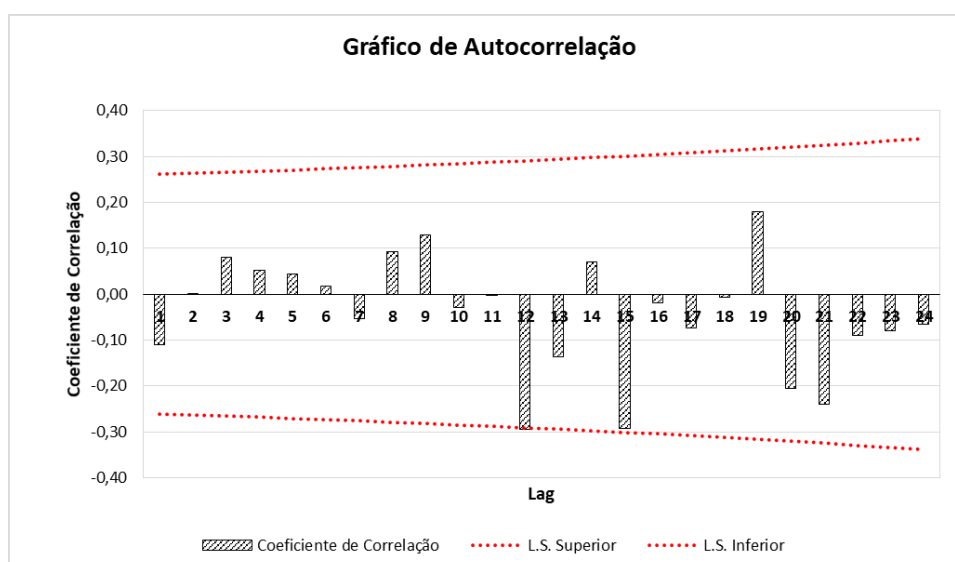


Figura 47 – Gráfico de Autocorrelação dos resíduos

Fonte: Autora, 2022

Todas as correlações apresentadas se encontram entre os limites de significância (LS) plotados em conjunto. Os resultados de lag 12 e 15, são os únicos picos que ficaram próximos ao limite inferior, porém não são suficientes para invalidar a independência esperada. Entende-se como um pico significativo quando o valor fica externo aos limites de significância.

O resultado de lag 1 foi baixo, e é reforçado pelo resultado da estatística de Durbin-Watson (DW), que também é utilizada para testar a presença de autocorrelação na primeira ordem entre o valor do resíduo e o próximo valor sequencial (VON SPERLING, 2020). O valor obtido para os dados deste trabalho foi de 2,20. Neste teste, o resultado obtido é comparado a uma tabela estatística existente e podem variar de 0 a 4, sendo que valores entre 1,5 e 2,5 são indicativos de que não há autocorrelação.

Usando como exemplo uma estação de tratamento com plano de amostragem de uma coleta de efluente tratado a cada 3h. Para a análise de DQO, é necessário que seja executada por alguém com formação. O site Vagas indica como salário médio de um técnico em laboratório o valor de R\$ 1.900,00. Sem considerar custos iniciais de investimento em equipamentos e custos de encargos e levando em conta o custo de R\$ 20,00 com reagentes por análise, tempo médio de 3h para execução e que seja realizada apenas em dias úteis, o valor mensal estimado é de no mínimo R\$4.072, o que costuma inviabilizar o monitoramento deste parâmetro, nesta frequência.

Se considerarmos um turbidímetro de bancada como o modelo utilizado neste projeto, o custo do investimento seria de cerca de U\$ 2.482. Considerando o câmbio em R\$ 5,27, cerca de R\$ 13.085. Na prática, poucos planos amostrais preveem a realização da DQO a cada 3h.

Mantido o custo de uma análise semanal, o valor do investimento é menor do que 4 meses do custo do monitoramento de DQO a cada 3h. Além disso, é uma análise de fácil e rápida execução e que pode ser agregada a rotina de controle do operador da unidade, sem custos adicionais e como consequência, trazer visão do processo e agilidade na tomada de decisões, diminuindo possíveis desvios.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho apresentou o desenvolvimento de um PoC para a análise de Nitrato, porém para o qual não se teve êxito na detecção devido à dificuldade de obtenção de fonte de luz com emissão em comprimento de onda do baixo ultravioleta e sensibilidade para detecção.

O interesse pela escolha deste parâmetro baseou-se na importância no controle do Nitrato, presente em diferentes áreas e que pode ser usado com um bom indicador ambiental do grau de qualidade de tratamento de efluentes ou ainda de poluição antropogênica em mananciais. Apesar disso, ainda depende de instrumentos de medição específicos e com alto valor ou de análises complexas, dificultando o monitoramento.

As concentrações de trabalho para a aplicação são baixas e considerando-se que a base do sensor são os componentes ópticos, que exigem um grau de precisão alto, existe a necessidade de avaliação alternativas ao modelo proposto. A validação do comprimento de onda emitido pelo LED, o teste de outras formas de alimentação de energia e do tratamento dos dados podem ser etapas complementares e podem trazer diferentes resultados em trabalhos futuros.

A escolha do parâmetro de Turbidez para a proposta do segundo PoC foi devido à facilidade de análise deste parâmetro. Utilizou-se um sensor de baixo custo já disponível no mercado e um microcontrolador tipo Arduino Uno R3 em sua montagem. O PoC foi avaliado em comparação a um equipamento tradicional de bancada. Enquanto o valor do equipamento de bancada utilizado é da ordem de U\$2.482, o PoC teve valor de U\$25 em sua montagem.

Apesar do fornecedor do sensor apresentar uma equação da relação da leitura de tensão pelo respectivo valor de Turbidez em NTU, foram feitos padrões de turbidez e definidas novas equações para o intervalo de 0 a 1000 NTU, de forma que para o intervalo de 0 a 100 NTU o melhor ajuste foi para uma equação linear enquanto para o intervalo de 100 a 1000 NTU, foi uma equação polinomial de segundo grau. Ambas apresentaram boa resposta e resultados de regressão linear muito próximos a 1.

A validação mostrou também haver um limite de sensibilidade, não obtendo boa resposta quando utilizados padrões abaixo de 30 NTU. Considerando que no sensor

utilizado o princípio é o da turbidimetria, em que a detecção do sinal emitido neste caso por infravermelho, está a 180° da fonte emissora, é esperado haver maior dificuldade na detecção em faixa mais baixa de concentração (MARTINS, 2012).

Para os testes do PoC com amostras reais foram utilizadas amostras de uma estação de tratamento de esgoto, consideradas complexas. Em uma primeira avaliação foi observada interferência da matriz nos resultados. Baseado no método de adição de padrão, foram preparados padrões de Turbidez na faixa de 0 a 100 NTU, porém as diluições foram realizadas utilizando-se uma amostra de efluente tratado com 21,7 NTU.

A equação da reta obtida feita com a matriz em efluente tratado, quando comparada a equação dos padrões em matriz aquosa, mostrou comportamento próximo a serem paralelas, com pequena diferença de inclinação.

Para a aplicação proposta e para a qual este trabalho fez os ajustes, encontraram-se dois fatores de correção, um para valores abaixo de 20 NTU e outro para o intervalo de 20 a 100 NTU, que quando aplicados na leitura das amostras de efluente tratado, apresentaram resultados mais próximos aos obtidos em bancada com o turbidímetro tradicional, pois se descontam possíveis interferentes presentes.

Os resultados do protótipo desenvolvido foram satisfatórios para avaliações operacionais rápidas na qualidade do efluente tratado, da estação que forneceu as amostras utilizadas, de forma qualitativa, e a aplicação deve ser ajustada dependendo do objetivo.

A análise do gráfico de dispersão do histórico de dados coletados por 4 anos para os parâmetros de Turbidez e DQO, em uma estação de tratamento de esgoto municipal com tratamento por lodos ativados, mostrou que todas as vezes que o resultado de Turbidez foi maior que 60 NTU, a DQO também foi maior que 115 mg/L.

Os resultados de Turbidez que tiveram registro abaixo de 60 NTU equivalem a 88% dos resultados de DQO abaixo de 115 mg/L. Em contrapartida, avaliando em conjunto a eficiência de remoção de DBO, 77% das amostras com resultados de Turbidez acima de 60 NTU não atingiram o padrão de eficiência de remoção requerido, mostrando que estes são bons valores de referência para o controle de processo da unidade.

Este resultado é bastante promissor ao se considerar que operacionalmente amostras com maior Turbidez podem indicar deficiências ao longo do processo de tratamento. Majoritariamente neste tipo de estação, os desvios de qualidade estão associados a problemas de sedimentação nos decantadores secundários.

A análise correlacional dos dados, utilizando-se o método de Pearson, obteve alto coeficiente de correlação, valor de r de 0,87, e bom resultado de linearidade na regressão linear.

Aprofundando a análise, um segundo gráfico de dispersão e cálculos de correlação, com os dados compilados em intervalos de 1 NTU para a Turbidez e a média dos respectivos valores de DQO, apresentou resultados de coeficiente de correlação 0,9, além da regressão linear obtida ter valor R^2 0,82. A análise dos resíduos, utilizando a equação obtida, mostraram que o modelo proposto atende às condições requeridas e evidencia que há correlação, de forma que os dados de Turbidez contribuem na previsão dos dados de DQO.

A literatura como Mullins (2018) e Kitchner (2017) indica o uso da Turbidez como parâmetro de controle operacional e correlação com os resultados de sólidos suspensos totais, porém o conhecimento deste banco de dados permitiu mapear de forma mais detalhada a correlação com a DQO e conseqüentemente a eficiência de remoção do sistema.

O projeto desenvolveu a PoC para análise em bancada, uma próxima etapa a ser considerada é a montagem do sensor em uma célula de fluxo para análise em campo e de forma contínua.

Cabe ressaltar que sistemas de tratamento de esgoto são muito dinâmicos e existem diversas combinações de processos unitários, além de sofrer variação tanto da qualidade do esgoto recebido, como de definições operacionais de processo, sendo importante ter um banco de dados confiável e com constante atualização.

A partir destas informações, o presente trabalho mostra que o controle operacional pode ser otimizado para que as tomadas de ação sejam feitas de forma ágil, afim de que ao longo do tempo seja viável minimizar os possíveis desvios. Há ganho tanto no tempo de resposta operacional, quanto no número de dados que podem ser coletados

pela facilidade e rapidez da análise de Turbidez em comparação à análise de DQO, podendo desta forma, ser uma boa ferramenta para controle operacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKOGLU, H., **User's guide to correlation coefficients**. Turkish Journal of Emergency Medicine, 18, 2018, 91-93.
- ARAVINDA, S. R., MARSHALL. S., JAYAVARDHANA, G., MARIMUTHU, P., SINNOTT, R., PETTIGROVE, V., **Design of Low-cost Autonomous Water Quality Monitoring System**. International Conference on Advances in Computing, Communications and Informatics, 2013.
- Associação Brasileira De Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) – Situação do Saneamento Básico do Brasil, 2015, <http://abes-dn.org.br/pdf/Situacao.pdf>, Acesso em: 10 mar 2021.
- ASUERO, A.G., SAYAGO, A., GONZALES, A.G. **The correlation coefficient: An Overview**. Analytical Chemistry, 2006, 36:1, 41-59.
- BIN OMAR, A.F., BIN MATJAFRI, M.Z. **Turbidimeter Design and Analysis: A Review on Optical Fiber Sensors for the Measurement of Water Turbidity**. Sensors 2009, 9, 8311-8335. <https://doi.org/10.3390/s91008311>
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br> >. Acesso em 25 fev 2021.
- BRUCE, P, BRUCE A. **Estatística prática para cientistas de dados: 50 conceitos essenciais**. Alta Books, 1 ed., Rio de Janeiro, 2019, ISBN: 978-85-508-0603-7.
- BUITENHUIS, A., ZELENKA, I. & PEARCE, J. **Open Design-Based Strategies to Enhance Appropriate Technology Developmet**. Proceedings of the 14th Annual National Collegiate Inventors and Innovators Alliance Conference. March 25-27, 2010. San Francisco, CA.
- CAMPBELL, C. G., BORGLIN, S. E., GREEN, F. B., GRAYSON, A., WOZEI, E., STRINGFELLOW, W. T., **Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review**. Chemosphere, 65, 2006, 1265-1280.
- CAMPOS, S. X., DI BERNARDO, L., VIEIRA, E. M. **Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol 10, nº 3, 2005, 194-199
- CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**, 2. Ed., Engenho Editora Técnica, 2009, ISBN 978-85-88006-05-8.
- CHONG, S. S., AZIZ, A.R.A e HARUN, S.W. **Fibre Optic Sensors for Selected Wastewater Characteristics**, Sensors, 2013, 13, 8640-8668; doi: 10.3390/s130708640. Acesso em 12 de abril de 2020.
- CONTE, B., LANDIS, W., BOYCE, N., FREDERICK, J., FREDERICK, L., ELMER, J.J. **Design and Application of 3D-Printed Photometers Controlled with an Arduino**, 3D Printing and Additive Manufacturing, 2018, Vol. 5, No. 4

- DFROBOT. **Turbidity sensor SKU SEN0189**. 2018. DFRobot. Disponível em: https://wiki.dfrobot.com/Turbidity_sensor_SKU__SEN0189. Acesso em: 24 jan. 2021.
- DI BERNARDO, L., DANTAS, A. B., VOLTAN, P. E. N., **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. Ed. LDiBe, 2011, 454p., ISBN 978-85-62324-03-1.
- GEETHA, S., GOUTHAMI, S. 2016. **Internet of things enabled real time water quality monitoring system**. Smart Water 2, 1. <https://doi.org/10.1186/s40713-017-0005-y>, Acesso em 06 de junho de 2020.
- HOWARD, I., ESPIGARES, E., LARDELLI, P., MARTIN, J.L., ESPIGARES, M. **Evaluation of Microbiological physicochemical indicators for wastewater treatment**. Environmental Toxicology, 19, 3, 2004, 241-249.
- HUND, S. V., JOHNSON, M. S., KEDDLE, T. **Developing a Hydrologic Monitoring Network in Data-Scarce Regions Using Open-Source Arduino Dataloggers**. Agricultural & Environmental Letters, 2016, 1-5.
- JANZEN, J.G., SCHULZ, H.E. AND LAMON, A.W., **Medidas da concentração de oxigênio dissolvido na superfície da água**. Eng. Sanit. Ambiental, v13, n.3, 2008, 278-283.
- JORDÃO, E. P., PESSÔA, C. A., 2011. **Tratamento de Esgotos Domésticos**, 6. Ed. ABES. Rio de Janeiro, ISBN: 978-85-7022-169-8.
- JOUANNEAU, S., RECOULES, L., DURAND, M.J., BOUKABACHE, A., PICOT, V., PRIMAULT, Y., LAKEL, A., SENDELIN, M., BARILLON, B., THOUAND, G. **Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review**. Water Research, 49, 2014, 62-82.
- KITCHNER, B. G., WAINWRIGHT, J., PARSONS, A. J., **A review of the principles of turbidity measurement**. Progress in Physical Geography: Earth and Environment. 2017; 41(5), 620-642.
- LAMON, A. W., **Aplicação de microssores no monitoramento de oxigênio dissolvido, potencial REDOX e temperatura em estudos limnológicos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- LI, Y., ZHANG, Z., SONG, YU, BIAN, C., SUN, J., DONG, HANPENG, XIA, S., **Determination of Nitrate in Potable Water Using a Miniaturized Electrochemical Sensor**. 13th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems – Singapore, 2018, 619-622.
- LI, Y., NESTERENKO, P.N., PAULL, B., STANLEY, R., MACKA, M., **Performance of a New 235 nm UV-LED-Based On-Capillary Photometric Detector**. Anal. Chem. 2016, 88, 24, 12116–12121, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02832>, Acesso em 17 de junho de 2020.
- MARTINS, S. G., **Construção de um turbidímetro de baixo custo para controle de qualidade de efluentes industriais**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica, na área de Mecânica dos Sólidos e Projeto Mecânico) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

- METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016, ISBN 978-85-8055-523-3.
- MYERS, D. N. **Why monitor water quality?** United States Geological Survey. 2017. Disponível em: <https://water.usgs.gov/owq/WhyMonitorWaterQuality.pdf>. Acesso em: 10 out. 2019.
- MONTEIRO, L.N., **Sistema de monitoramento da qualidade da água em tempo real**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Sorocaba. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/202370>. Acesso em 06 junho 2021.
- MOO, Y. C., MATJAFRI, M. Z., LIM, H. S., TAN C.H. **New development of optical fibre sensor for determination of nitrate and nitrite in water**. *Optik*, 127, 2016, 1312-1319.
- MULLINS, D., COBURN, D., HANNON, L., JONES, E., CLIFFORD, E., GLAVIN, M. **A novel image processing-based system for turbidity measurement in domestic and industrial wastewater**. *Water Sci Technol* 12 March 2018; 77 (5): 1469–1482. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2018.030>. Acesso em 01 de maio de 2021.
- MURRAY, E., ROCHE, P., HARRINGTON, K., MCCAUL, M., MOOREA, B., MORRIN, A., DIAMOND, D., PAULL, B., **Low cost 235 nm ultra-violet light-emitting diode-based absorbance detector for application in a portable ion chromatography system for nitrite and nitrate monitoring**. *Journal of Chromatography A*, 1603, 2019, 8-14.
- O'FLYNN, B., MARTINEZ-CATALA, R., HARTE, S., O'MATHUNA, C., CLEARY, J., SLATER, C., MURPHY, H., **SmartCoast: A Wireless Sensor Network for Water Quality Monitoring**. 2007, 32nd IEEE Conference on Local Computer Networks.
- PELLERIN, B.A., BERGAMASCHI, B.A., DOWNING, B.D., SARACENO, J.F., GARRETT, J.A., OLSEN, L.D., **Optical techniques for the determination of nitrate in environmental waters: Guidelines for instrument selection, operation, deployment, maintenance, quality assurance, and data reporting**. 2013, U.S. Geological Survey Techniques and Methods 1–D5, 37 p.
- RAPOSO, A.A.; BARROS, L.F.P; MAGALHÃES JÚNIOR, A.P. **O parâmetro de Turbidez das águas como indicador de impactos humanos na dinâmica fluvial da bacia do Rio Maracujá – Quadrilátero**. In: XIII Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada. 13, 2009, Viçosa. Trabalho completo. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/30165082>>. Acesso em 12 jan 2021.
- RIEDEL, K., KUNZE, G., KONIG, A. **Microbial Sensors on a Respiratory Basis for Wastewater Monitoring**. History and Trends in Bioprocessing and Biotransformation. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 2002, vol 75. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-44604-4_4. Acesso em 12 de abril de 2020.
- RODGERS, J.L. e NICEWANDER, W.A., **Thirteen ways to look at the correlation coefficient**. *The American Statistician*, 1988, vol 42, n.1, 59 - 66.

RODRIGUEZ, M. Jr., SANDERS, C. A., GREENBAUM, E. **Biosensors for rapid monitoring of primary-source drinking water using naturally occurring photosynthesis**. *Biosensors and Bioelectronics*, 17, 2002, 843-849.

SABESP, Norma Técnica Interna NTS 008 - Turbidez, 1999, Disponível em: <https://www3.sabesp.com.br/normastecnicas/nts/nts008.pdf>. Acesso em: 6 de fevereiro de 2021.

SAXBERG, Bo E.H., KOWALSKI, B.R. **Generalized standard addition method**. *Anal. Chem.* 1979, 51, 7, 1031–1038, doi: <https://doi.org/10.1021/ac50043a059>.

SCHMID, S., MACKA, M., HAUSER, P.C. **UV-absorbance detector for HPLC based on a light-emitting diode**. *Analyst*, 2008, 133, 465-469.

SHANNON, M. A., BOHN, P. W., ELIMELECH, M., GEORGIADIS, J. G., MARINAS, B. J., MAYES, A. M. **Science and technology for water purification in the coming decades**. *Nature*, Vol. 452, 2008, 337-346.

SHARMA, S., TOLLEY, D., FARNSWORTH, P. B., LEE, M. L. **LED-Based UV Absorption Detector with Low Detection Limits for Capillary Liquid Chromatography**. *Analytical Chemistry*, 2015, 87, 1381–1386.

SNYDER, S. A., WESTERHOFF, P., YONN, Y., SEDLAK, D. L., 2003. **Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptores in water: implications for the water industry**. *Environmental Engineer Science* 20, 2003, 449-469.

STOREY, M. V., GAAG, VAN DER B., BURNS, B. P. **Advances in on-line drinking water quality monitoring and early warning systems**. *Water Research*, 45, 2011, 741-747.

Standard Methods for the examination of water e wastewater – 23ª Edição – Método 2130- Turbidity

Standard Methods for the examination of water e wastewater – 23ª Edição – Método 4500- NO2

Standard Methods for the examination of Water e Wastewater – 23ª Edição – Método 4500- NO3

TUCHIN, V.V **Tissue Optics and Photonics: Biological Tissue Structures**. *Journal of Biomedical Photonics and Engineering*, 2015, 1 (1), 3 – 21.

TUMER, A.E., EDEBALI, S. **An artificial neural network model for wastewater treatment plant of Konya**. *IJISAE*, 2015, 3, 131-135.

United Nations Children’s Fund (UNICEF). Acesso em: <https://data.unicef.org/topic/water-and-sanitation/sanitation/>, 10 de novembro de 2020.

USINAINFO. Usinainfo Eletrônica e Robótica. 2021. Disponível em: https://www.usinainfo.com.br/outros-sensores-arduino/sensor-de-turbidez-arduino-para-monitoramento-da-agua-st100-4539.html?search_query=turbidez&results=1. Acesso em: 24 jan. 2021.

VON SPERLING, M., **Lagoas de Estabilização**, 3 ed. Belo Horizonte, Editora UFMG, 2017, 196p., ISBN: 978-85-423-0182-3.

VON SPERLING, M., VERBYLA, M.E., OLIVEIRA, A.C. **Assessment of Treatment Plant Performance and Water Quality Data: A Guide for Students, Researchers and Practitioners**, IWA Publishing, 2020, ISBN (electronic): 9781780409320, DOI: <https://doi.org/10.2166/9781780409320>.

VON SPERLING, M., LIMA, E. M. M. N., MORAES, M. A. A., **A simple field essay for detecting departures from expected performance in small-scale, remote or rural, wastewater treatment plants**, Water Science and Technology, 2020, 82 (7), 1380 – 1392, DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.421>, Acesso em: 14 out 2021.

WIJNEN, B., ANZALONE, G. & PEARCE, J. **Open-source mobile water quality testing platform**. Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development, 04. 532, 2014

WORLD HEALTH ORGANIZATION – **Water, Sanitation and Hygiene Links to Health**. November, 2004

YAN, H., CHEN, Q., LIU, J., FENG, Y., SHIH, K., **Phosphorus recovery through adsorption by layered double hydroxide nano-composites and transfer into a struvite-like fertilizer**. Water Research, 145, 2018, 721-730.

ZIEGLER, A. C., **Issues related to use of turbidity measurements as a surrogate for suspended sediment**. Workshop Turbidity and other sediment surrogates, Vol. 1, 30 April 2002, 16–18, Reno.

APÊNDICES

Apêndice I - Código do sensor para Nitrato utilizando fotoresistor

```

#include <Wire.h>

#include <Adafruit_ADS1015.h>

Adafruit_ADS1115 ads1115; // Construct an ads1115 at the default address: 0x48

int running_time = 0;

double voltage = 0.0000000000000000;

double totalvoltage = 0.00000;

void setup(void)
{
  ads1115.begin(); // Initialize ads1115

  Serial.begin(9600);

  Serial.println("CLEARDATA"); //CLEARDATA para utilização no PLX-DAQ

  Serial.println("LABEL, Hora, Tensao Alimentacao(V), Tensao Sensor (V)"); //Cabeçalho dos dados
  para utilizar no PLX-DAQ
}

void loop(void)
{
  running_time++;

  int numreads = 100;

  int avgbits_sensor=0;

  int avgbits_alim=0;

  double somabits_sensor=0;

  double somabits_alim=0;

```

```
int buff_sensor[numreads],temp_sensor;

int buff_alim[numreads],temp_alim;

//Loop para fazer leitura dos valores
for (int i=0;i<numreads;i++)
{
    buff_alim[i]= ads1115.readADC_SingleEnded(1);
    buff_sensor[i]= ads1115.readADC_SingleEnded(2);
}

//Calcula a soma
for(int i=0;i<numreads;i++)
{
    somabits_alim+=buff_alim[i];
    somabits_sensor+=buff_sensor[i];
}

//Calcula média dos bits de tensão de alimentação
avgbits_alim = somabits_alim / numreads;

//Calcula média dos bits de tensão do sensor
avgbits_sensor = somabits_sensor / numreads;

totalvoltage = (avgbits_alim * 0.187500)/1000.000;
voltage = (avgbits_sensor * 0.187500)/1000.000;

Serial.print("DATA, TIME,");
```

```
Serial.print(totalvoltage, 3);  
Serial.print(",");  
Serial.println(voltage, 3);  
delay(1000);  
}
```

Apêndice II - Código do sensor para Nitrato utilizando sensor UV

```

#include <Wire.h>

#include <Adafruit_ADS1015.h>

Adafruit_ADS1115 ads1115; // Construct an ads1115 at the default address: 0x48

int running_time = 0;

double voltage = 0.0000000000000000;

double uvIntensity = 0.0000000000000000;

double totalvoltage = 0.00000;

double voltageled = 0.00000;

void setup(void)
{
  ads1115.begin(); // Initialize ads1115

  Serial.begin(9600);

  Serial.println("CLEARDATA"); //CLEARDATA para utilização no PLX-DAQ

  Serial.println("LABEL, Hora, Tensao Sensor (V), Tensao LED (V), Tensao Alimentacao (V),
Intensidade UV"); //Cabeçalho dos dados para utilizar no PLX-DAQ

}

void loop(void)
{
  running_time++;

  int numreads = 100;

```

```
int avgbits_sensor=0;

int avgbits_led=0;

int avgbits_alim=0;

double somabits_sensor=0;

double somabits_led=0;

double somabits_alim=0;

int buff_sensor[numreads],temp_sensor;

int buff_alim[numreads],temp_alim;

int buff_led[numreads],temp_led;

//Loop para fazer leitura dos valores
for (int i=0;i<numreads;i++)
{
    buff_sensor[i]= ads1115.readADC_SingleEnded(2);
    buff_alim[i]= ads1115.readADC_SingleEnded(1);
    buff_led[i]= ads1115.readADC_SingleEnded(3);
}

//Calcula a soma
for(int i=0;i<numreads;i++)
{
    somabits_sensor+=buff_sensor[i];
    somabits_led+=buff_led[i];
    somabits_alim+=buff_alim[i];
}
```

```

//Calcula média dos bits de tensão do sensor
avgbits_sensor = somabits_sensor / numreads;

//Calcula média dos bits de tensão do led
avgbits_led = somabits_led / numreads;

//Calcula média dos bits de tensão de alimentação
avgbits_alim = somabits_alim / numreads;

totalvoltage = (avgbits_alim * 0.187500)/1000.000;
voltageled = (avgbits_led * 0.187500)/1000.000;
voltage = (avgbits_sensor * 0.187500)/1000.000;
uvIntensity = mapfloat(voltage, 0.99, 2.90, 0.0, 15.0);
Serial.print("DATA, TIME,");
Serial.print(voltage, 3);
Serial.print(",");
Serial.print(voltageled, 3);
Serial.print(",");
Serial.print(totalvoltage, 3);
Serial.print(",");
Serial.println(uvIntensity, 3);

delay(1000);
}

float mapfloat(float x, float in_min, float in_max, float out_min, float out_max)
{
return (x - in_min) * (out_max - out_min) / (in_max - in_min) + out_min;
}

```

Apêndice III – Código sensor de Turbidez

```

void setup() {

  Serial.begin(9600); //Baud rate: 9600

  Serial.println("CLEARDATA"); //CLEARDATA para utilização no PLX-DAQ

  Serial.println("LABEL, Hora, Tensao (V), Turbidez (NTU)"); //Cabeçalho dos dados para utilizar no
  PLX-DAQ

}

void loop() {

  int numreads = 50;

  int avg_sensor=0;

  float soma_sensor=0;

  int buff_sensor[numreads],temp_sensor;

  //Loop para fazer leitura dos valores
  for (int i=0;i<numreads;i++)
  {
    buff_sensor[i]= analogRead(A0);
  }

  //Calcula a soma
  for(int i=0;i<numreads;i++)
  {
    soma_sensor+=buff_sensor[i];
  }

  //Calcula média da tensão do sensor

  avg_sensor = soma_sensor / numreads;

  float voltage = avg_sensor * (5.000 / 1024.000); // Convert the analog reading (which goes from 0 -
  1023) to a voltage (0 - 5V):

  float NTU = (-1120.400)*(voltage*voltage) + (5742.300)*(voltage) - 4352.9;

```

```
Serial.print("DATA,TIME,");  
Serial.print(voltage,2); // print out the value you read:  
Serial.print(",");  
Serial.println(NTU,0);  
delay(1000); }
```

ANEXOS

Anexo I – Fotos protótipo para Nitrato

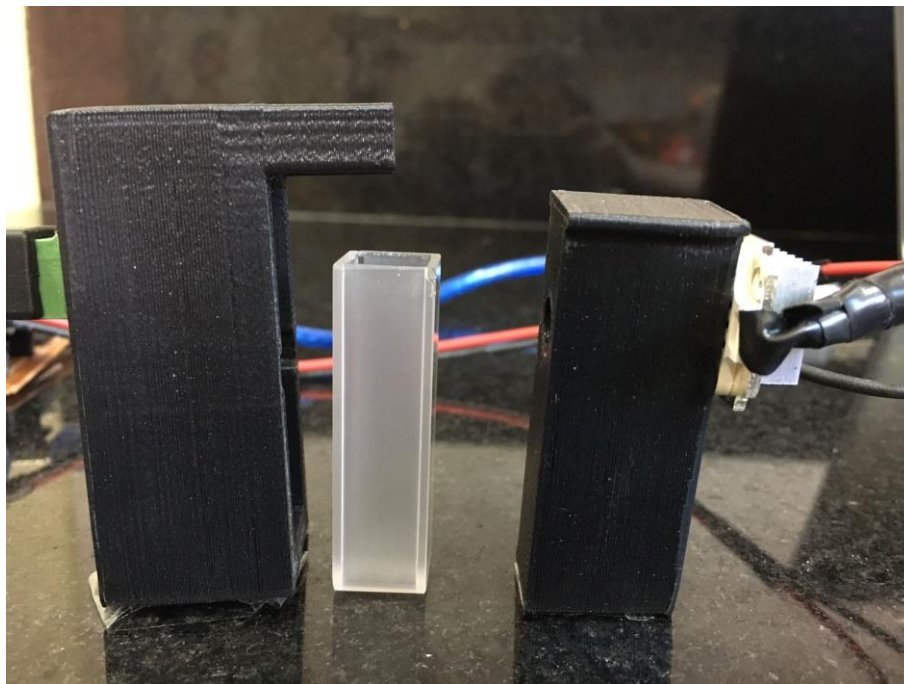


Figura 1 - Suporte para a cubeta

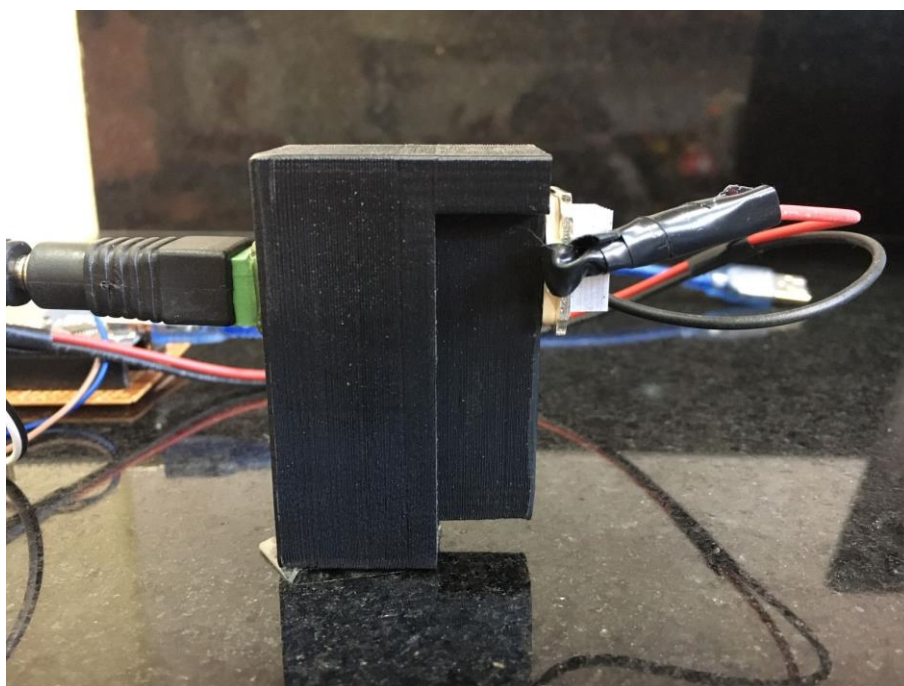


Figura 2 - Suporte para a cubeta fechado durante a leitura da amostra



Figura 3 – Cubeta acomodada no suporte para análise de Nitrato

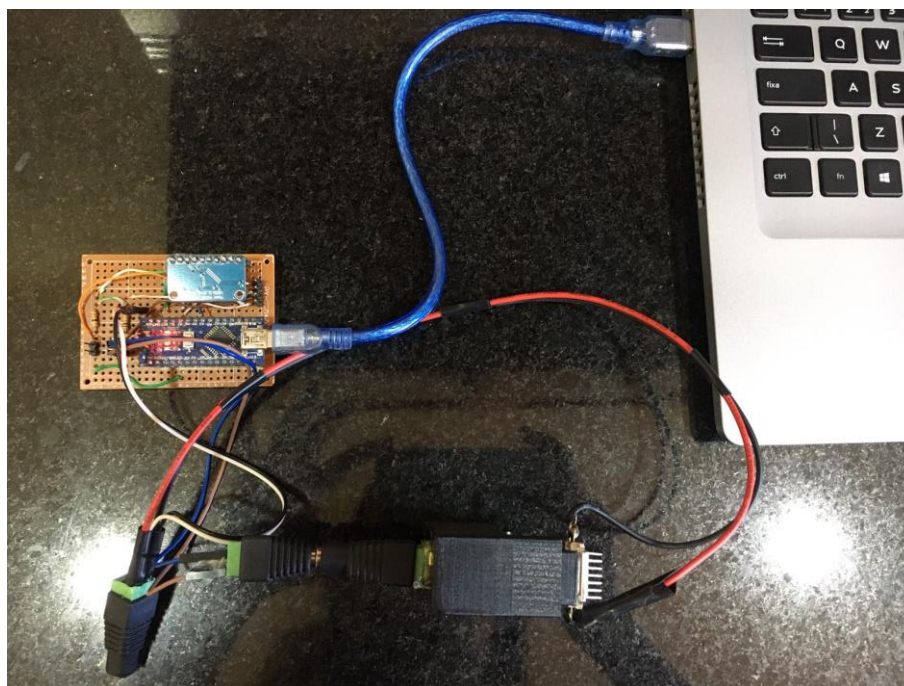


Figura 4 – Placa e suporte para análise de Nitrato

Anexo II – Fotos protótipo para Turbidez



Figura 1 – Sensor SKU – SEN0189 para análise de Turbidez

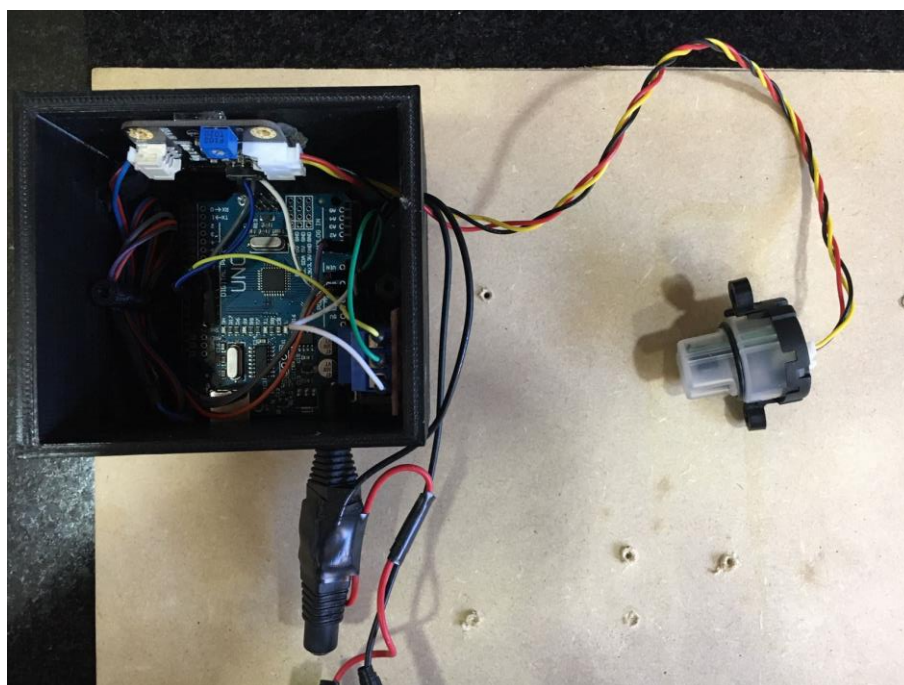


Figura 2 – Protótipo para análise de Turbidez