

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Caio Matos Rosa

**ANÁLISE DA APLICABILIDADE DO MÉTODO DE ESPECTROFOTOMETRIA
UV/VIS DE CALIBRAÇÃO ESPECÍFICA PARA MONITORAMENTO ONLINE E *IN
SITU* DO EFLUENTE BRUTO DE UMA ETE**

Florianópolis

2020

Caio Matos Rosa

**ANÁLISE DA APLICABILIDADE DO MÉTODO DE ESPECTROFOTOMETRIA
UV/VIS DE CALIBRAÇÃO ESPECÍFICA PARA MONITORAMENTO ONLINE E *IN
SITU* DO EFLUENTE BRUTO DE UMA ETE**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental.

Orientadora: Prof. Maria Elisa Magri

Coorientador: Eng. Sanitarista e Ambiental Bruno Eduardo dos Santos Silva

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra

A ficha de identificação é elaborada pelo próprio autor.

Rosa, Caio Matos

ANÁLISE DA APLICABILIDADE DO MÉTODO DE
ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS DE CALIBRAÇÃO ESPECÍFICA PARA
MONITORAMENTO ONLINE E IN SITU DO EFLUENTE BRUTO DE UMA
ETE / Caio Matos Rosa ; orientadora, Maria Elisa Magri,
coorientador, Bruno Eduardo dos Santos Silva, 2020.

76 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental,
Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2.
Espectrofotometria UV-VIS. 3. Monitoramento de esgotos. 4.
Estação de Tratamento de Esgotos. 5. Operação de ETE. I.
Magri, Maria Elisa. II. Silva, Bruno Eduardo dos Santos.
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em
Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Título.

Caio Matos Rosa

**ANÁLISE DA APLICABILIDADE DO MÉTODO DE ESPECTROFOTOMETRIA
UV/VIS DE CALIBRAÇÃO ESPECÍFICA PARA MONITORAMENTO ONLINE E *IN
SITU* DO EFLUENTE BRUTO DE UMA ETE**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Engenheiro Sanitarista e Ambiental” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Florianópolis, 14 de agosto de 2020.

Profa. Dra. Maria Elisa Magri
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Maria Elisa Magri
Orientadora
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. André Aguiar Battistelli
Avaliador
UEM – Universidade Estadual de Maringá

Me. Química Aline Alves Freitas
Avaliadora
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

*“A civilização que confunde os relógios com o tempo,
o crescimento com o desenvolvimento e o grandalhão com a
grandeza, também confunde a natureza com paisagem.”*

- Eduardo Galeano

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por sempre terem me repassado a importância do estudo, e a minha querida irmã por me ensinar sobre as pequenas sutilezas da vida.

A todos os meus amigos e amigas que estiveram comigo durante a graduação e que foram muito importantes para minha formação como pessoa, mas em especial a Bia, Ju, Rodridreads, Isa, Ferrari, Fronza, Nico, Tutu e Bromer, que de uma forma ou de outra auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

À minha querida avó Marina que me fez companhia durante vários dias durante a escrita deste trabalho.

À minha orientadora Maria Elisa Magri pela sua disposição e paciência na orientação deste trabalho, e também por ser uma professora comprometida com a garantia de um ensino crítico e de qualidade.

A toda equipe da Rotária do Brasil que auxiliou e possibilitou este trabalho, mas em especial para o Bruno, meu coorientador que me ajudou muito no entendimento e na execução deste trabalho, a Camila, a minha orientadora de estágio e com quem sigo aprendendo muito, a Heike, pelos valiosos conhecimentos compartilhados, e ao pessoal da equipe de operação.

À Universidade Federal de Santa Catarina pelo ensino público, gratuito e de qualidade.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, assim como para minha formação.

RESUMO

A espectrofotometria UV/VIS tem se mostrado uma tecnologia promissora para a quantificação das concentrações de poluentes e monitoramento de estações de tratamento de esgoto (ETEs). O monitoramento dos parâmetros de qualidade da água das ETEs é fundamental para uma operação adequada das etapas e, conseqüentemente, garantia da eficiência de tratamento. O uso de espectroscopia utilizando comprimentos de onda na faixa ultravioleta e luz visível (UV/VIS) já é bastante disseminado, em laboratórios, para análises colorimétricas de alguns parâmetros de qualidade da água. Entretanto, a aplicação dessa tecnologia para medições *in situ* e em tempo real ainda é incipiente. Este estudo possibilitou uma análise de aplicabilidade de um analisador espectrofotométrico UV/VIS de calibração específica para monitoramento online e *in situ* dos parâmetros DQO, PO₄-P e NH₄-N no efluente bruto de uma ETE. Os objetivos foram caracterizar quantitativamente o efluente de estudo, avaliar o método de calibração específica e comparar as vantagens e desvantagens da tecnologia de estudo com outros métodos mais difundidos. As calibrações específicas foram baseadas em análises laboratoriais e nos espectros de absorção de amostras de esgoto sanitário de uma ETE. O método de regressão linear múltipla foi aplicado para a modelagem quimiométrica e elaboração das curvas de calibração com 3 cenários distintos: 8 amostras, 12 amostras e 12 amostras com compensação de turbidez. Devido ao reduzido número de amostras, as curvas de calibração foram elaboradas somente com 2 comprimentos de onda por parâmetro. As análises dos resultados da calibração foram realizadas através de estatística descritiva, com base em referências encontradas na literatura para os critérios estatísticos aplicados. Dentre as curvas de calibração obtidas, as mais indicadas apresentaram valores de R² de 0,8983, 0,9744 e 0,9754, e de RMSE_{rel} de 12,0127%, 6,6105% e 6,2039%, para os parâmetros DQO, PO₄-P e NH₄-N, respectivamente. Por fim, os resultados finais indicaram potencial de aplicabilidade do método de espectrofotometria na faixa UV/VIS para monitoramento online e *in situ* do efluente bruto de uma ETE.

Palavras-chave: Espectrofotometria UV-VIS. *Internet of Things*. Monitoramento de esgotos. Estação de Tratamento de Esgotos. Operação de ETE.

ABSTRACT

The water quality monitoring of the influents and effluents of a wastewater treatment plant (WWTPs) are a fundamental guidance for the proper operation of the stages and, consequently, the treatment's efficiency. Despite the widespread application of spectroscopy in ultraviolet and visible light (UV / VIS) in laboratories, its application for *in situ* and real-time measurements are still incipient and has been a promising tool for fast and simple evaluation of wastewater quality. This study enabled an analysis of the applicability of a specific calibration UV / VIS spectrophotometric analyzer for online and *in situ* monitoring of COD, PO₄-P and NH₄-N parameters in the raw effluent of a WWTP. The specific calibrations were based on laboratory analysis (reference values) and the absorption spectra of the samples. The multiple linear regression method was applied for chemometric modeling and elaboration of the calibration curves with 3 different scenarios: using 8 samples, 12 samples and 12 samples with turbidity compensation. Due to the small number of samples the calibration curves were created with only the absorption values of 2 wavelengths per parameter. The best results COD, PO₄-P and NH₄-N were 0.8983, 0.9744 and 0.9754, for R², and 2.0127%, 6.6105% and 6.2039% for RMSE_{rel}. The overall results strongly indicate the potential applicability of this technology for online and *in situ* monitoring of the influent of a WWTP.

Keywords: UV-VIS Spectrophotometry. *Internet of Things*. Wastewater monitoring. Wastewater Treatment Plant. WWTP Operation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do espectro UV de esgoto sanitário da fonte até o lançamento .	28
Figura 2 - Exemplo de um espectro UV/VIS de uma água residual e parâmetros associados a diferentes gamas espectrais.....	29
Figura 3 - ETE Madri, localizada no município Palhoça.....	34
Figura 4 – Análises laboratoriais foram realizadas no laboratório da Rotária do Brasil.	35
Figura 5 - Analisador UV/VIS– Sensor Ótico para medição in situ e controlador	37
Figura 6 - Princípio de medição: Percurso do feixe de luz no canal de referência e na amostra da sonda ótica, comparação no Processador e resultado.....	38
Figura 7 - Regulagem do comprimento do percurso da luz de medição, específico para cada tipo de efluente que pretende-se monitorar.	39
Figura 8 - Exemplo de representação do espectro bruto (Raw spectra) para a calibração inicial da sonda de espectrofotometria.	40
Figura 9 - Exemplo de representação do espectro de absorção para a calibração inicial da sonda de espectrofotometria.	40
Figura 10 – Procedimento de medição dos espectros de referência.....	41
Figura 11 – Exemplo de leituras de absorbância de diferentes amostras.....	42
Figura 12 - Exemplo de leituras de absorbância de diferentes amostras, em 3D.....	42
Figura 13 - Interface do <i>software</i> utilizado na calibração da sonda de espectrofotometria UV/VIS.....	44
Figura 14 - Ajuste da faixa de comprimento de onda para a modelagem.	44
Figura 15 - Exemplo de apresentação dos resultados da modelagem quimiométrica do <i>software</i>	45
Figura 16 - Transmitância do espectro UV/VIS para 8 amostras - Cenário 1.....	52
Figura 17 - Absorbância do espectro UV/VIS para 8 amostras - Cenário 1.....	52
Figura 18 – Gráfico de dispersão da DQO (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 1...	54
Figura 19 - Gráfico de dispersão da $\text{PO}_4\text{-P}$ (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 1...	55

Figura 20 - Gráfico de dispersão da $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 1	56
Figura 21 - Transmitância do espectro UV/VIS das amostras 9,10, 11 e 12 - Cenário 2.	58
Figura 22 - Absorbância do espectro UV/VIS das amostras 9,10, 11 e 12 - Cenário 2.	58
Figura 23 - Gráfico de dispersão da DQO (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 2...	60
Figura 24 - Gráfico de dispersão da $\text{PO}_4\text{-P}$ (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 2...	61
Figura 25 - Gráfico de dispersão da $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 2...	62
Figura 26 - Gráfico de dispersão da DQO (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 3...	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais parâmetros físico-químicos de esgotos sanitários	18
Quadro 2 – Metodologia adotada para cada um dos parâmetros analisados.....	35
Quadro 3 – Especificações dos Cenários de Calibração.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas dos esgotos sanitários	19
Tabela 2 – Valores de referência das análises de laboratório - Cenário 1.....	51
Tabela 3 – Comprimentos de onda λ_1 e λ_2 (nm) e coeficientes de correlação associados - Cenário 1	53
Tabela 4 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da DQO (mg.L^{-1}) – Cenário 1	54
Tabela 5 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da $\text{PO}_4\text{-P}$ (mg.L^{-1}) – Cenário 1	56
Tabela 6 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg.L^{-1}) – Cenário 1.....	57
Tabela 7 – Valores de referência das análises de laboratório - Cenário 2.....	57
Tabela 8 – Comprimentos de onda λ_1 e λ_2 (nm) e coeficientes de correlação associados Cenário 2	59
Tabela 9 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da DQO (mg.L^{-1}) – Cenário 2	60
Tabela 10 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da $\text{PO}_4\text{-P}$ (mg.L^{-1}) – Cenário 2.....	62
Tabela 11 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg.L^{-1}) – Cenário 2.....	63
Tabela 12 – Comprimentos de onda λ_1 e λ_2 (nm) e o coeficiente de correlação associado linear a equação de calibração da DQO - Cenário 3.....	63
Tabela 13 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da DQO (mg.L^{-1}) – Cenário 3	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
PROBIOGÁS	Projeto Brasil-Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICA	Instrumentação, Controle e Automação
IoT	Internet of Things
NH ₄ -N	Amônio como N
pH	Potencial hidrogeniônico
PO ₄ -P	Ortofosfato como P
R	Coefficiente de correlação
R ²	Coefficiente de determinação
RLM	Regressão Linear Múltipla
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition
SNIS	Sistema Nacional de Informações de Saneamento
UV	Ultravioleta
VIS	Luz visível

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Coeficiente de regressão
\bar{Y}	Média dos valores de referência
\hat{Y}	Valor previsto pelo modelo
ε	Coeficiente de absorção molar
Σ	Somatório
λ	Comprimento de onda
α	Significância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	ESGOTO SANITÁRIO	18
2.1.1	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	20
2.1.2	NITROGÊNIO AMONÍACAL	21
2.1.3	FÓSFORO	22
2.2	ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS.....	23
2.3	OPERAÇÃO DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO	24
2.3.1	Monitoramento online de estações de tratamento de esgotos.....	25
2.3.2	Monitoramento por espectroscopia UV/VIS <i>in situ</i> e em tempo real	26
2.3.2.1	<i>Regressão linear múltipla aplicada à quimiometria</i>	<i>31</i>
2.4	<i>Internet of Things (IoT)</i>	<i>32</i>
3	Materiais e métodos.....	34
3.1	LOCAL DE ESTUDO	34
3.2	COLETA DE ESGOTO E ANÁLISE LABORATORIAL.....	34
3.3	ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS	36
3.3.1	Espectrofotômetro UV/VIS.....	36
3.3.2	Calibração inicial com base no espectro de esgoto sanitário	38
3.3.3	Calibração específica	41
3.3.4	Cenário 1 – Calibração com 8 amostras	46
3.3.5	Cenário 2 – Calibração com 12 amostras	46
3.3.6	Cenário 3 – Calibração da DQO com compensação da turbidez.....	47

3.3.7	Calibração global para DQO do esgoto sanitário bruto	47
3.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DA MODELAGEM QUIMIOMÉTRICA	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	CENÁRIO 1 - CALIBRAÇÃO COM 8 AMOSTRAS	51
4.1.1	DQO (mg.L ⁻¹)	53
4.1.2	PO ₄ -P (mg.L ⁻¹).....	55
4.1.3	NH ₄ -N (mg.L ⁻¹).....	56
4.2	CENÁRIO 2 – CALIBRAÇÃO COM 12 AMOSTRAS.....	57
4.2.1	DQO (mg.L ⁻¹)	59
4.2.2	PO ₄ -P (mg.L ⁻¹).....	61
4.2.3	NH ₄ -N (mg.L ⁻¹).....	62
4.3	CENÁRIO 3 - CALIBRAÇÃO DA DQO COM COMPENSAÇÃO DA TURBIDEZ	63
4.4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	65
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	70
6	REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

Segundo Morin (1987), enquanto a natureza é uma totalidade complexa, a humanidade não é uma entidade isolada em relação a ela. Entretanto, a visão antropocêntrica da natureza enquanto um recurso, embasada na filosofia cartesiana do período iluminista, moldou a civilização no período industrial e passou a fazer parte do mundo moderno e contemporâneo (GONÇALVES, 2008).

Nas últimas décadas se tornaram visíveis as sequelas de um crescimento obtido às custas de uma falta de cuidado com os ciclos da natureza. Grande parte da comunidade científica vem alertando sobre os riscos de práticas insustentáveis e pontuando a urgência em se elaborar novos modelos de desenvolvimento que considerem as dimensões sociais, econômicas e ambientais (ZIMMERMAN, 2008).

A urbanização crescente, implica na concentração de pessoas e atividades produtivas sobre um espaço restrito. Tal configuração, resulta em degradações ambientais específicas, cujo efeitos podem ser sentidos localmente e para além dos seus limites (*e.g.* aquecimento global, poluição dos cursos d'água, entre outros). O saneamento básico vem de encontro a este cenário, pois compreende um conjunto de políticas públicas fundamentais para a saúde ambiental e conseqüentemente um desenvolvimento urbano sustentável.

No Brasil, segundo dados do IBGE (2015), cerca de 84,72% da população vive em áreas urbanas. As redes coletoras de esgotos alcançam 61,4% da população urbana brasileira, restando 65,1 milhões de pessoas nas cidades do País que não dispõem de sistema coletivo para afastamento dos esgotos sanitários. Nem todo esgoto coletado é conduzido a uma estação de tratamento. As Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) possuem um papel fundamental na redução da poluição hídrica dos centros urbanos, pois elas visam a remoção dos poluentes e contaminantes de águas que perderam suas características naturais, com o intuito de reintegrá-las na natureza. A parcela atendida com coleta e tratamento dos esgotos representa 42,6% da população urbana total. Desse modo, 96,7 milhões de pessoas não dispõem de tratamento coletivo de esgotos (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

A garantia da qualidade dos efluentes tratados em uma estação de tratamento só é possível através de um monitoramento contínuo dos parâmetros de qualidade da água. Tendo em visão que diversos fatores podem prejudicar os processos como as variações de carga afluente, a natureza do esgoto, a presença de substâncias tóxicas, a variabilidade inerente aos

processos de tratamento biológico e as possíveis falhas mecânicas e humanas no sistema (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2005).

Nas últimas décadas, o atendimento à eficiência de remoção de carga orgânica estipulada pelas legislações pertinentes para efluentes de ETE, não é mais a única preocupação do setor de saneamento. A atenção se estende para diversos outros parâmetros como nutrientes, patógenos e substâncias inorgânicas, principalmente em ETEs de médio e grande porte (CORNEJO, 2015).

O controle automatizado dos processos de tratamento de esgoto aliado às tecnologias de monitoramento online de uma ETE, possibilitam a promoção de eficiência energética, a identificação prévia de possíveis problemas do processo e até o mesmo aumento da qualidade do tratamento (TOIFL; DIAPER; HALLORAN, 2010). Os espectrofotômetros, em contraste com as técnicas mais difundidas da espectroscopia, podem ser usados para medir a absorção de uma amostra numa faixa de comprimentos de onda a intervalos regulares. Portanto através do espectro de absorção, tem-se a “impressão digital” de uma amostra, ou seja, todos os contaminantes e substâncias na água que são caracterizados por sua capacidade de absorção de luz entre os espectros de luz ultravioleta e luz visível (UV/VIS) podem ser mensurados (THOMAS; BURGESS, 2017).

Devido às diferentes composições dos esgotos sanitários, é importante a elaboração de curvas de calibração específicas, para o tipo de efluente de interesse e para cada um dos parâmetros que se pretende monitorar. O processo de calibração consiste em correlacionar, através de métodos estatísticos, os resultados das análises laboratoriais com os respectivos espectros de absorção das amostras do efluente (HANRAHAN; UDEH; PATIL, 2005).

As técnicas colorimétricas básicas que dependem de reações químicas e utilizam somente um determinado comprimento de onda, são bastante difundidas em laboratórios de análises de qualidade da água. Entretanto, este trabalho visa focar na tecnologia de espectrofotometria na faixa UV/VIS de calibração específica para monitoramento *in situ* e em tempo real (online) do efluente de entrada (bruto) de uma estação de tratamento de esgoto.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar a aplicabilidade do método de espectrofotometria UV/VIS de calibração específica para monitoramento online e *in situ* do efluente bruto de uma Estação de Tratamento de Esgotos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar quantitativamente o esgoto proveniente da entrada de uma ETE para os parâmetros que se pretende monitorar: DQO, PO₄-P e NH₄-N.
- Avaliar o método de calibração específica da sonda de espectrofotometria UV/VIS para monitoramento online e *in situ* do esgoto sanitário bruto, considerando sua composição espectral.
- Comparar as vantagens e desvantagens do método com outras metodologias de calibração e monitoramento existentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESGOTO SANITÁRIO

Dentro das diferentes origens de águas residuárias que compõem o esgoto sanitário, cita-se: esgoto doméstico (águas de abastecimento já utilizadas), águas de infiltração e despejos industriais. Sua composição varia de acordo com o uso ao qual a água foi submetida, do clima, das condições sociais e econômicas, e dos hábitos da população (SPERLING, 1996).

As águas de infiltração são oriundas das infiltrações da rede coletora, podendo variar sazonalmente, condicionado ao regime pluviométrico, o tipo de solo, a posição do lençol freático, entre outros, de acordo com Rosso e Dias (2011).

As principais características físico-químicas encontradas nos esgotos domésticos são descritas no Quadro 1 (SPERLING, 2005).

Quadro 1 – Principais parâmetros físico-químicos de esgotos sanitários

Parâmetros	Descrição
Sólidos Totais	Orgânicos e inorgânicos; suspensos e dissolvidos; sedimentáveis
Suspensos	Sólidos orgânicos e inorgânicos
Suspensos Fixos	Compostos minerais, inertes, que compõem os sólidos suspensos
Suspensos Voláteis	Compostos orgânicos, oxidáveis pelo calor, que compõem os sólidos suspensos
Dissolvidos	Fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos não retidos na filtração para sólidos suspensos
Dissolvidos Fixos	Compostos minerais dos sólidos dissolvidos
Dissolvidos Voláteis	Compostos orgânicos dos sólidos dissolvidos
Sedimentáveis	Fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos que sedimenta em 1 hora no cone Imhoff.
Matéria Orgânica	Mistura heterogênea de diversos compostos orgânicos.
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio. Medida a 5 dias e a 20° C. Associada à fração biodegradável dos compostos orgânicos carbonáceos.
DQO	Demanda Química de Oxigênio. Representa a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar quimicamente a matéria orgânica carbonácea.
DQO _{última}	Demanda Última de Oxigênio. Representa o consumo total de oxigênio, requerido pelos micro-organismos para a oxidação bioquímica da matéria orgânica.

COT	Carbono Orgânico Total. Medida direta da matéria orgânica carbonácea, determinada pela conversão do carbono orgânico em dióxido de carbono
Nitrogênio Total	Nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato. Nutriente essencial para o crescimento microbiano. O nitrogênio orgânico somado à amônia é chamado de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)
Nitrogênio Orgânico	Nitrogênio na forma de proteínas, aminoácidos e ureia
Amônia	Produzida como primeiro estágio da decomposição do nitrogênio orgânico
Nitrito	Estágio intermediário da oxidação da amônia
Nitrato	Produto final da oxidação da amônia
Fósforo Total	Nutriente essencial para o crescimento microbiano. Existe na forma orgânica e inorgânica.
Fósforo Orgânico	Combinado à matéria orgânica
Fósforo Inorgânico	Ortofosfato e polifosfatos
pH	Indicador das características ácidas ou básicas do esgoto
Alcalinidade	Indicador da capacidade tampão do meio (resistência a variações do pH)
Cloretos	Provenientes da água de abastecimento e dos dejetos humanos
Óleos e Graxas	Fração da matéria orgânica solúvel em hexanos

Fonte: Adaptado de von Sperling (2005).

Além dos parâmetros citados, Sperling (2005) também menciona como parâmetros que importantes para monitorar a desinfecção, as bactérias: Coliformes Totais, Coliformes Termotolerantes (ou Fecais) e *Escherichia coli*.

A Tabela 1 foi adaptada de Sperling (2005), nela constam as concentrações típicas dos parâmetros físico-químicos encontradas nos esgotos domésticos.

Tabela 1 – Características físico-químicas dos esgotos sanitários

Parâmetros	Contribuição <i>per capita</i> (m.hab/d)		Concentração (mg.L ⁻¹)	
	Faixa	Típico	Faixa	Típico
Sólidos Totais	120-220	180	700-1350	1000
Suspensos	35-70	60	200-450	400
Suspensos Fixos	7-14	10	40-100	80
Suspensos Voláteis	25-60	50	165-350	320
Dissolvidos	85-150	120	500-900	700
Dissolvidos Fixos	50-90	70	300-550	400
Dissolvidos Voláteis	35-60	50	200-350	300
Sedimentáveis	-	-	10-20	15

Matéria Orgânica				
DBO ₅	40-60	50	250-400	300
DQO	80-130	100	400-800	700
DBO _{última}	60-90	75	350-600	500
Nitrogênio Total	6.0-112,0	8,0	35-70	50
Nitrogênio Orgânico	2,5-5,0	3,5	15-30	20
Amônia	3,5-7,0	4,5	20-40	30
Nitrito	≈0	≈0	≈0	≈0
Nitrato	0,0-0,5	≈0	0-2	≈0
Fósforo Total	1.0-4.5	2,5	5-25	14
Fósforo Orgânico	0,3-1,5	0,8	2-8	4
Fósforo Inorgânico	0,7-3,0	1,7	4-17	10
pH	-	-	6,7-7,5	7,0
Alcalinidade	20-30	25	20-50	35
Cloretos	4-8	6	20-50	35
Óleos e Graxas	10-30	20	55-170	110

Fonte: Adaptado de Sperling (2005).

O tratamento de esgotos é, portanto, fundamental para remoção dos poluentes das águas com o intuito de reintegrá-las ao meio ambiente (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL; METCALF, 2003).

2.1.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

O parâmetro DQO se refere à demanda química de oxigênio, ou seja, a quantidade de oxigênio necessária para que a fração orgânica de uma amostra de água seja oxidada. Portanto, o valor encontrado neste parâmetro está indiretamente relacionado com a quantidade de matéria orgânica presente (SPERLING, 2007).

A análise de DQO pode ser realizada pelo método titulométrico ou colorimétrico, o primeiro possui a vantagem da possibilidade de utilização em amostras com elevada turbidez e cor. O princípio da análise consiste na oxidação química da matéria orgânica presente numa amostra em meio ácido. Para isto, utiliza-se ácido sulfúrico (H₂SO₄), um agente oxidante forte em excesso, e dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), por fim, a reação catalisada pelo sulfato de prata (Ag₂SO₄) (JENKINS, 1982). Sendo assim, a quantidade de matéria orgânica oxidável, medida sob a forma de oxigênio equivalente, é proporcional ao dicromato consumido (SPERLING, 2007).

O ensaio para obtenção da DQO é consideravelmente mais rápido quando comparado com a análise de DBO (5 dias para DBO e 2 a 3 horas para DQO). Entretanto, não é somente a fração biodegradável da matéria orgânica que é oxidada, mas a inerte também, portanto a redução de certos componentes inorgânicos pode interferir no resultado. (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL; METCALF, 2003).

Ressalta-se que a Resolução 430/11 do CONAMA não faz referência ao parâmetro de demanda química de oxigênio (DQO) nos padrões de lançamento de efluentes líquidos de estações de tratamento. Esta resolução estabelece apenas o valor máximo permitido para a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (BRASIL, 2011). Entretanto, recomenda-se o monitoramento da DQO nas estações de tratamento como uma forma de caracterizar a carga orgânica. A relação de DQO:DBO típica para efluentes sanitário é entre 1,7 e 2,4 (SPERLING, 2007), portanto valores elevados dessa relação indicam que a fração inerte (não biodegradável) é elevada.

2.1.2 NITROGÊNIO AMONIACAL

O nitrogênio é um componente de grande importância para o estudo do controle de poluição das águas, sendo um nutriente fundamental para os microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico de esgoto (SPERLING, 2007). O nitrogênio total compreende o nitrogênio orgânico, amônia, nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). No esgoto sanitário, as formas predominantemente detectadas são o nitrogênio orgânico e a amônia (derivada principalmente da ureia). O nitrogênio orgânico é composto por uma mistura complexa de compostos incluindo aminoácidos, amino açucares e proteínas. O nitrogênio orgânico é convertido em amônia através da ação de microrganismos do ambiente, enquanto a amônia (NH_3) também costuma ser prontamente hidrolisada, esta portanto, é mais comumente encontrada na forma ionizada (NH_4^+) (SPERLING, 2007; TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL; METCALF, 2003).

O nitrogênio orgânico e a amônia de uma amostra de esgotos sanitário podem ser determinados em laboratório através do método Kjeldahl, por meio da obtenção do Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), o qual pode ser subdividido em fração solúvel (amônia) e fração particulada (associado com os sólidos suspensos orgânicos). A temperatura e o pH do esgoto influenciam na forma em que amônia é encontrada, livre ou ionizada (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL; METCALF, 2003).

O nitrito, determinado por colorimetria, é relativamente instável e facilmente oxidável para a forma nitrato. Apesar das baixas concentrações encontradas para o nitrato (raramente atinge 1 mg.L^{-1} em águas residuais ou $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ em águas superficiais), a sua presença é extremamente tóxica para peixes e outros organismos aquáticos. No processo da nitrificação a amônia é oxidada para nitrito, e de nitrito para nitrato, e no processo da desnitrificação o nitrato é reduzido para o nitrogênio no formato gasoso (N_2) (SPERLING, 2007).

2.1.3 FÓSFORO

Segundo Esteves (1988), fósforo se trata de um elemento químico fundamental à vida aquática e ao crescimento de microrganismos. O fosfato existente nos ecossistemas aquáticos é derivado de fontes naturais (rochas da bacia de drenagem e decomposição da matéria orgânica) e artificiais (fertilizantes agrícolas, esgotos domésticos e industriais).

O fósforo total contido nos esgotos domésticos estão presentes na forma de fosfatos inorgânicos (polifosfatos e ortofosfatos oriundos principalmente de detergentes e outros produtos químicos) e orgânicos (devido aos compostos orgânicos de origem fisiológica). Outra maneira de caracterizar o fósforo presente nas águas residuais são em relação a suas formas de sólidos, podendo ser solúvel (predominantemente inorgânico) ou particulado (orgânico) (SPERLING, 2007).

O fósforo proveniente de detergentes (que pode ser até 50% do fósforo total), no esgoto bruto, é encontrado na forma de polifosfato ou, depois da hidrólise, ortofosfato. Os ortofosfatos podem ser usados nos metabolismos biológicos sem a necessidade conversão para formas mais simples, os mesmos são encontrados como PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 . A forma HPO_4^{2-} é a mais comum no esgoto doméstico. Os polifosfatos são moléculas mais complexas, convertidas para ortofosfatos por hidrólise, processo que apesar de lento, ocorre na própria rede coletora de esgotos (SPERLING, 2007). A concentração de fósforo total (forma orgânica e inorgânica) nas águas residuárias pode variar entre 4 e 15 mg.L^{-1} (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL; METCALF, 2003).

A eutrofização é o crescimento excessivo de cianobactérias e algas eucarióticas que ocorre como consequência da quebra da homeostase de uma comunidade. Este processo, pode ter origem natural ou antrópica. Contínuos lançamentos de cargas poluidoras com níveis elevados de nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo), são considerados exemplos da ação antrópica. Dentre os nutrientes encontrados nas cargas poluidoras, o fósforo é considerado

o mais crítico e tido como fator limitante para sobrevivência de espécies aquáticas (SEVIOUR; MINO; ONUKI, 2003).

2.2 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

O tratamento de esgoto sanitário consiste na inserção de energia para separar os poluentes e contaminantes das águas de abastecimento pelo uso que delas foi feito (GONÇALVES; BOTAFOGO; SOUZA, 1997). Na etapa de planejamento e estudos de implementação de uma estação de tratamento de esgotos (ETE) é necessário levar em consideração alguns fatores como: os estudos de impacto ambiental do corpo receptor, os objetivos, o nível e a eficiência de tratamento. Tais fatores, estão relacionados com a qualidade desejada ou os padrões de lançamento requeridos (SPERLING, 2007).

Dependendo da tecnologia empregada, os diferentes processos de tratamento podem ocorrer em uma mesma etapa do sistema. Situação semelhante acontece no processo de remoção de determinado poluente, que pode ocorrer em mais de uma unidade da ETE. Entretanto, Metcalf & Eddy (2003) classificam o nível de tratamento como:

- Preliminar: Remove materiais grosseiros e areia que podem causar problemas para os equipamentos ou durante a operação da estação.
- Primário: Remove uma porção dos sólidos em suspensão e da matéria orgânica afluyente.
- Primário Avançado: Remove sólidos em suspensão e matéria orgânica de maneira avançada, geralmente com a adição de produtos químicos ou filtração.
- Secundário: Remove a matéria orgânica biodegradável solúvel e particulada, além dos sólidos em suspensão.
- Secundário com remoção de nutrientes: Remove compostos orgânicos biodegradáveis, sólidos em suspensão e nutrientes.
- Terciário: Remove de maneira avançada os sólidos em suspensão, usualmente através de filtração. Além disso, a desinfecção é geralmente uma parte do tratamento terciário.
- Avançado: Remove materiais dissolvidos e em suspensão que não são removidos pelo tratamento biológico secundário.

O processo de decisão da tecnologia a ser implementada deve levar em consideração o balanço entre critérios técnicos e econômicos, assim como, os aspectos quantitativos e qualitativos de cada alternativa. Outros fatores como eficiência, confiabilidade, disposição de

lodo e requerimento de espaço também são usualmente adotados na tomada de decisão (SPERLING, 2007).

No Brasil, os efluentes tratados provenientes de Estações de Tratamento de Esgoto devem obedecer a legislação do CONAMA 430/11, que estabelece condições e padrões específicos para o lançamento no corpo receptor. Em estados e municípios que também possuem padrões de lançamento de efluentes, é válida a legislação mais rígida (BRASIL, 2011).

Para garantir a qualidade dos efluentes tratados em uma estação de tratamento, deve-se levar em consideração as possíveis variações de carga afluente, as condições ambientais nos reatores, a natureza do esgoto a ser tratado, a presença de substâncias tóxicas, a variabilidade inerente aos processos de tratamento biológico e as falhas mecânicas e humanas no sistema. Todos esses fatores podem levar a problemas e instabilidade nos processos, o que ocasiona, portanto, efeitos adversos na qualidade do efluente (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2005).

2.3 OPERAÇÃO DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Devido à grande variabilidade das cargas afluentes em uma estação de esgotos o controle operacional se torna muito importante. Segundo Sperling (1996), os principais objetivos da implementação do controle operacional em uma estação de tratamento de esgotos podem ser:

- Produção de um efluente final com uma qualidade tal que satisfaça os padrões de lançamento;
- Reduzir a variabilidade da qualidade do efluente;
- Evitar grandes falhas do processo;
- Reduzir custo de operação;
- Aumentar a capacidade de tratamento sem expansão física do sistema;
- Implementar uma operação com eficiência variável, de forma a acomodar variações sazonais;
- Reduzir as necessidades de mão de obra;
- Permitir uma partida mais rápida.

O controle automatizado e o monitoramento dos processos, assim como as tecnologias de monitoramento de desempenho de uma ETE, principalmente de médio e grande porte, possibilitam a identificação prévia de possíveis problemas dos processos. O monitoramento

também possibilita “manobras” operacionais para garantir e até aumentar a qualidade do tratamento (TOIFL; DIAPER; HALLORAN, 2010).

2.3.1 Monitoramento online de estações de tratamento de esgotos

Conforme explicitado por Harremoes et al. (1993) e Lee (2003), o monitoramento das estações de tratamento pode ser realizado com propósito de prover informações sobre a qualidade do efluente e auxiliar na operação diária de uma estação de tratamento de esgoto. Entretanto, a aplicação de sensores com monitoramento online, juntamente com estratégias de operação da ETE, possibilita também o controle integrado dos processos da estação com base em parâmetros de qualidade.

O consumo de energia em processos aeróbios de tratamento de esgoto que empregam aeração pode chegar até 90% do gasto total de uma ETE dependendo do seu tamanho e tipo de tecnologia. Esse consumo pode ser proveniente do consumo direto de energia elétrica, ou indireto através de produtos químicos, transporte de lodo, entre outros (ROSSO *et al.*, 2008; GU; LI; LI; LUO *et al.*, 2017). Portanto, com a introdução de estratégias de controle online, os processos de tratamento de águas residuárias passam a se adaptar dinamicamente às diversas condições dos efluentes de entrada (OLSSON *et al.*, 2005), reduzindo o tempo de aeração desnecessário e os custos de energia associados (WON, RA, 2011).

A complexidade dos processos de remoção de nutrientes resulta em elevadas exigências de controle e monitoramento. Contudo, por mais que os sensores voltados para esse tipo de aplicação terem evoluído consideravelmente nos últimos anos, ainda são baseados principalmente em análises de laboratório automatizadas (LEE, 2003).

Desde o desenvolvimento das unidades automatizadas de preparação de amostras, aperfeiçoou-se a automação dos métodos químicos de laboratório para monitoramento online de alguns parâmetros (por exemplo NH_4^+ e PO_4^{3-}) de estações de tratamento de esgoto. Apesar disso, continuou-se utilizando produtos químicos, tempo de reação e quantificação do resultado final por colorimetria (PEDERSEN; KUMMEL; SØEBERG, 1990; THOMAS et al., 1997).

A análise de DQO, uma das variáveis mais monitoradas nas ETEs, também evoluiu e sofreu adaptações de maneira a possibilitar a automatização dos procedimentos de laboratório e seu monitoramento online, com reduzidos tempos de digestão (0,5 h ao invés de 2 h) e análise colorimétrica. Entretanto, o uso de químicos a base de crômio e ácidos fortes, utilizados para as reações, produzem resíduos perigosos que requerem disposição final adequada. Algumas

outras desvantagens, como o entupimento ocasionado pela formação de cristais, têm restringido o uso desse tipo de monitoramento para amostras pré filtradas (KORENAGA et al., 1990; MEREDITH, 1990).

No monitoramento de NH_4^+ também são comumente utilizadas sondas eletroquímicas, que segundo Harremoes et al. (1993), possuem menos problemas de medição quando comparadas a outras tecnologias também difundidas. Esse método consiste no aumento do pH da amostra, a fim de converter NH_4^+ para NH_3 , processo que possibilita a quantificação através de eletrodos sensíveis ao gás (gás dissolvido). Entretanto, existem algumas limitações operacionais: entupimento, retenção de bolhas de gás na ponta do eletrodo, acréscimo nos valores medidos e tempos de resposta típicos de 15 minutos para amostra (THOMSEN; KISBYE, 1996); NYBERG; ASPEGREN; ANDERSSON, 1993).

Diversos métodos ópticos de monitoramento que consideram a capacidade de absorção dos constituintes de uma amostra vêm sendo empregados nas últimas décadas, principalmente no espectro UV. Esses métodos possuem a vantagem, em relação a outras tecnologias, de não necessitar reagentes ou preparação de amostras, e gerar resultados em menores intervalos de tempo (LEE, 2003).

2.3.2 Monitoramento por espectroscopia UV/VIS *in situ* e em tempo real

Os primeiros trabalhos publicados de absorciometria voltados para qualidade da água, como o de Hoather (1953), Dobbs; Wise; Dean, (1972) e Mrkva (1969), eram baseados em correlações entre um valor de absorbância (geralmente 254 nm) e um parâmetro (por exemplo DQO ou COT). Na década de 1980 houve a disseminação, em laboratórios, do uso de espectrometria nas faixas do ultravioleta e luz visível (UV/VIS), através de equipamentos mais compactos e relativamente de baixo custo (BROEKE; LANGERGRABER; WEINGARTNER, 2006).

Nos anos 90, a tecnologia passou a ser aplicada também em campo, porém ainda com equipamentos espaçosos, caros, complicados e com funcionamento *off-line*. Desde então, o desenvolvimento de procedimentos de exploração do espectro completo (GALLOT; THOMAS, 1993; THOMAS; CONSTANT, 2004) tem possibilitado calcular ou estimar, simultaneamente, parâmetros e concentrações de compostos (GALLOT; THOMAS, 1993; THOMAS *et al.*, 1996).

Os processos de espectroscopia consistem no fato de que as radiações eletromagnéticas interagem com átomos e moléculas de maneira a produzir características e perfis de absorção e emissão. Os espectros são derivados da quantificação das transições entre os estados de energia de átomos e moléculas (THOMAS; BURGESS, 2017).

O processo de medição do espectro se dá através da transmitância (T), que se trata da atenuação da intensidade de radiação pela amostra e pelo percurso de medição (THOMAS; BURGESS, 2017). Como a transmitância se trata de uma relação, ela pode ser apresentada, dentre outras formas, em porcentagem e através da Equação 1.

$$T = I / I_0 \quad (1)$$

Onde:

T = transmitância (%);

I_0 = radiação paralela ao feixe de luz e incidente na amostra;

I = radiação atenuada pelos processos de absorbância, ignorando efeito de espelhamento e reflexão.

Costuma-se converter a transmitância em absorbância (A), para identificar quanta luz foi absorvida pela amostra. A relação linear entre a absorbância e a concentração de determinado parâmetro, em determinado comprimento de onda (λ) é dada pela Lei de Beer-Lambert, representada pela Equação 2.

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \times b \times M \quad (2)$$

Onde:

A_λ = absorbância (AU)

ϵ_λ = coeficiente de absorção molar

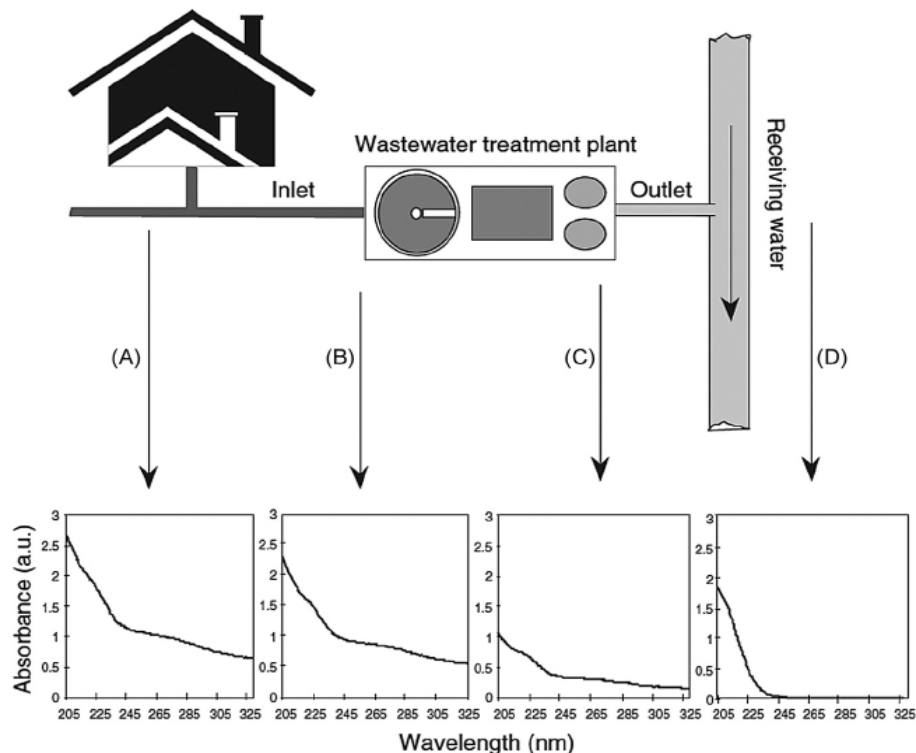
b = percurso óptico ou distância que a luz atravessa pelo corpo (cm)

M = concentração (mol/L)

Entretanto, a equação leva em consideração algumas condições, entre elas: que a radiação é monocromática, que não existem perdas por dispersão ou reflexão, que não existe interação molecular de absorbância com outras moléculas da amostra e que a temperatura se mantém constante (THOMAS; BURGESS, 2017).

O monitoramento de processos utilizando medidas de absorvência em múltiplos comprimentos de onda (espectro), já é bastante difundida em indústrias químicas, farmacêuticas, alimentar, têxtil entre outras (BAURÈS et al., 2007; OJEDA; ROJAS, 2009). Trata-se de uma técnica de fácil implantação e que também pode ser usada para águas de abastecimento e residuárias (THOMAS; BAURÈS; POUET, 2005), conforme ilustrado na Figura 1, para identificação de componentes da matriz orgânica, uma vez que a maioria dos compostos orgânicos e alguns compostos minerais solúveis absorvem radiação na região UV-VIS (LOURENÇO, 2006).

Figura 1 - Evolução do espectro UV de esgoto sanitário da fonte até o lançamento. Na figura se evidencia a variação das curvas de absorção (absorvência por comprimento de onda) nos diferentes tipos de efluentes: esgoto bruto recém gerado pela residência, esgoto bruto na entrada da ETE, esgoto tratado na saída da ETE e por último corpo hídrico.



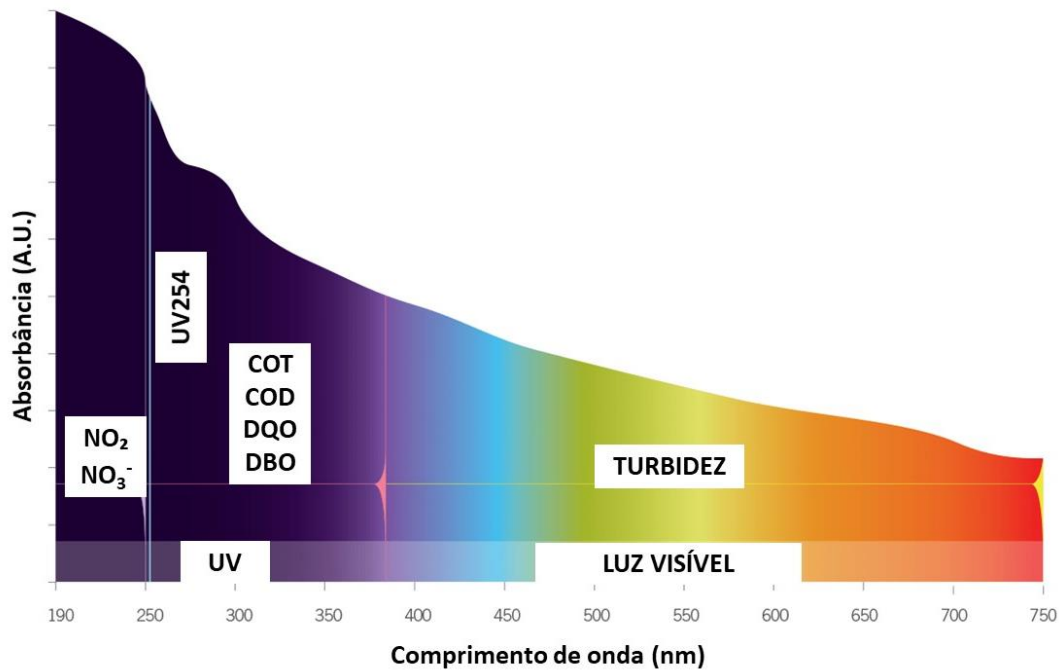
Fonte: Thomas; Burgess (2017).

A espectroscopia UV/VIS para medições in situ e em tempo real, tem se mostrado um instrumento promissor para quantificar concentrações de poluentes e monitorar estações de tratamento de esgoto, pois garante resultados rápidos e de fácil interpretação (BROEKE; LANGERGRABER; WEINGARTNER, 2006).

Os espectrômetros submersíveis que trabalham na faixa de UV-VIS, ou seja, entre 200 e 750 nm (Figura 2), possibilitam medições simultâneas de inúmeros parâmetros. Em

comparação com métodos antigos que utilizavam sondas que cobriam apenas o espectro UV, os espectrômetros que trabalham na faixa UV-VIS apresentam mais precisão (RIEGER et al., 2004).

Figura 2 - Exemplo de um espectro UV/VIS de uma água residual e parâmetros associados a diferentes gamas espectrais



Fonte: Real Tech (2011) e adaptado pelo autor (2020).

Segundo Langergraber et al, (2003), alguns espectrômetros UV/VIS disponibilizam calibrações globais para concentrações típicas de esgoto sanitário. Apesar disso, as calibrações específicas, baseadas em coletas e análise de amostras de referência, podem melhorar significativamente os resultados finais, em termos de confiabilidade e precisão.

Hernández (2017), relatou os resultados do emprego de um sistema de medição com uso da espectroscopia UV/VIS para determinação *in situ* e em tempo real da DQO, em uma ETE de médio porte em Curitiba-PR. Nesta ETE, o tratamento anaeróbio de esgoto com reator de fluxo ascendente e manta de lodo era empregado. O trabalho comparou alguns tipos de calibração empregadas: global, local *offset* e local linear (que são correções da curva global). A calibração *off set* foi aplicada quando se obteve uma diferença constante entre os valores de absorbância e as análises no laboratório, e a calibração local linear foi aplicada quando a correção não foi suficiente mediante uma correção rápida (*off set*), e consiste na leitura de pelo menos duas amostras, tentando que as amostras fiquem nos pontos máximos e mínimos da faixa do

parâmetro avaliado. Essa pesquisa foi possibilitada através do PROBIOGÁS, Projeto Brasil-Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil, que vem desde 2012 atuando junto a órgãos governamentais em prol da melhoria das condições regulatórias relacionadas à produção de energia a partir do biogás.

Para possibilitar a obtenção de espectros de absorção confiáveis e acurados, deve-se garantir que: o espectrômetro esteja devidamente calibrado e em boas condições de manutenção e que as instruções e recomendações do fornecedor do equipamento sejam seguidas. Além disso, é importante que as ações de operação do equipamento e preparação das amostras sejam realizadas por pessoas capacitadas e que sigam os procedimentos pré-estabelecidos (THOMAS; BURGESS, 2017).

Um dos fatores que mais influenciam na detecção de parâmetros de qualidade da água por espectroscopia é a influência de Sólidos Suspensos. Considerando que a dispersão da luz ocasionada por essas partículas pode impossibilitar a aplicabilidade da Lei de Beer-Lambert e afetar seriamente a precisão do modelo (LI et al., 2019). Portanto, as interferências da turbidez devem ser compensadas de maneira a obter leituras confiáveis (THOMAS; BURGESS, 2017). Apesar de algoritmos para compensação da turbidez nas medições de DQO ainda não possuem muitos estudos, uma das técnicas mais utilizadas consiste na compensação do espectro de absorção subtraindo a absorbância causada pela dispersão da luz da turbidez (LI et al., 2019).

As sondas de espectroscopia com sistemas de limpeza de ar são importantes para garantir confiabilidade dos dados fornecidos pelos espectrômetros. Quando a limpeza não é suficiente para eliminar a sujeira que pode se depositar na fenda de medição da sonda, pode ocasionar um acréscimo (drift) nos valores medidos (GRUBER; WINKLER; PRESSL, 2005).

A capacidade das sondas analisadoras espectrofotométricas de prever determinadas propriedades de amostras através de leituras espectroscópicas, é possível através de um modelo estatístico de quimiometria. Esse um modelo estatístico é baseado em valores de referência obtidos anteriormente. Com o intuito de correlacionar os espectros de absorção e as propriedades das amostras de interesse, são comumente utilizados métodos de análise multivariada, como regressão linear múltipla, regressão sobre os componentes principais e regressão parcial de mínimo quadrados (SHA; PETER, 2018).

2.3.2.1 Regressão linear múltipla aplicada à quimiometria

A quimiometria pode ser definida como uma área da química que se baseia em métodos estatísticos para desenvolver modelos a partir de experimentos, e extrair o máximo de informações químicas relevantes através das análises de dados (MASSART, D. L. *et al.*, 2003). A análise multivariada também pode ser aplicada na quimiometria, mesmo quando não se dispõe de antemão de um modelo teórico rigorosamente estruturado de relações entre as variáveis. Sua finalidade pode ser de reduzir dados ou simplificar a estrutura do modelo, investigar o grau de dependência entre as variáveis, elaborar hipóteses e testá-las (JOHNSON, R. A.; WICHERN, 1992).

O método de regressão linear múltipla (RLM) é um dos mais empregados na análise multivariada. Além de ser um dos métodos mais antigos é também um dos mais empregados na quimiometria (HÉBERGER, 2008). Esse método é utilizado, inclusive, para estabelecer relações lineares entre múltiplas variáveis independentes e uma variável dependente (propriedade da amostra) (DJURIS; IBRIC; DJURIC, 2013).

Os modelos estatísticos utilizados na espectroscopia são praticamente baseados em combinações lineares obtidas através de medidas experimentais. Os modelos que se adaptam melhor às condições adversas, e que utilizam as medições de uma faixa maior de comprimentos de onda, foram desenvolvidos de maneira a compensar as sobreposições de picos ocasionados por componentes desconhecidos (HANRAHAN; UDEH; PATIL, 2005).

Portanto, o modelo de regressão linear múltipla é baseado, basicamente, na seguinte equação:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k \quad (3)$$

Onde:

Y = variável dependente;

X₁, X₂ e X_k = variáveis independentes;

β₁, β₂ e β_k = coeficientes;

β₀ = valor de y quando todas as variáveis independentes são nulas;

Matrizes podem ser utilizadas para melhor compreensão do método. O vetor y passa a ser uma coluna contendo as propriedades da amostra (os valores de referência), β refere-se aos coeficientes calculados e X é a matriz com os valores observados para cada uma das amostras (GELADI; DÅBAKK, 2016).

Uma variável independente é calculada por vez e em ordem, correlacionando com a sua respectiva propriedade da amostra. Para a elaboração de uma equação de regressão linear múltipla deve-se identificar os coeficientes de regressão que a representam melhor, baseados nas amostras inicialmente observadas. Ressalta-se que quanto mais amostras utilizadas na elaboração da reta de regressão, maior é a confiabilidade dos dados estatísticos para interpretação (FROST, 2016)

2.4 INTERNET OF THINGS (IoT)

O termo *Internet of Things* (IoT), ou Internet das Coisas, vem sendo usado para o conjunto de tecnologias, sistemas e princípios que estão baseados na conexão entre objetos, possibilitada pela internet. Inicialmente esse termo pode se assemelhar a comunicação M2M (*Machine-to-Machine*), ou seja, comunicação entre máquinas, conectando sensores e outros dispositivos à Tecnologias de Comunicação e Informação (ICT – Information, Communication and Technology) via *wired* ou *wireless networks*. Porém, em contraste com o M2M, IoT se refere também a conexão de tais sistemas e sensores à *broader internet* (HÖLLER; TSIATSI; BOYLE, 2014).

O conceito de IoT, em conjunto com outras ferramentas - como IA (Inteligência Artificial), Big Data, Robótica, Cidades Inteligentes, complementam o que vem sendo chamado de quarta revolução industrial (MAKSIMOVIC, 2018). Essas tecnologias podem trazer inúmeros benefícios para minimizar ou eliminar os impactos negativos ao meio ambiente. Apesar de ainda existirem poucos estudos sobre o uso de IoT em estações de tratamento de esgotos, o debate sobre o Saneamento 4.0 já iniciou no Brasil.

O uso mais promissor da IoT no setor de tratamento de esgotos está no monitoramento e controle de qualidade de água. A diferença da telemetria e dos sensores tradicionais utilizados para monitoramento de qualidade da água, é que os sensores IoT possibilitam a coleta de um número muito maior de informação, e portanto, possibilitando técnicas de *machine learning* (aprendizagem de máquina) e análise de dados para promover o controle *online* dos processos (YUAN et al., 2019).

Os Sistemas de Supervisão e Aquisição de Dados, SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition), que vem sendo utilizados a muitos anos em ETEs, visam operar diferentes dispositivos conduzindo tarefas distintas, como monitoramento da qualidade da água e funcionamento de equipamentos (HAN et al., 2018). Segundo Hunzinger (2016), IoT é a evolução destes sistemas, possibilitando a transferência de dados entre os dispositivos de coleta, análise e controle da ETE através da internet.

Uma pesquisa realizada pela IBM Research-Haifa na Espanha, aplicou um projeto piloto de IoT para melhorar a eficiência de tratamento na ETE da cidade de Lleida. O monitoramento foi de um ano, adotando atualizações do processo a cada 2 horas, invés de ajustes sazonais. O estudo apresentou bons resultados, com uma redução do consumo de energia elétrica de 13,5%, redução do uso de produtos químicos de 14% e redução da produção de lodo de 17%. Por fim, relatou-se que a qualidade do efluente e o atendimento a legislação também foram aperfeiçoados (ZADOROJNIY et al., 2016 e 2017).

As novas aplicações da IoT tendem a abranger as demais técnicas de instrumentação, controle e automação de sistemas (ICA) das ETEs, propiciando a garantia de uma operação estável, eficiente e sem a presença de operadores e engenheiros *on site* (PANG et al., 2019 & HAN et al., 2018). Além disso, IoT também se destaca como um fator fundamental para integrar os diferentes sistemas urbanos de manejo de água, uma parte importante para construção de cidades inteligentes (YUAN et al., 2019).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCAL DE ESTUDO

A ETE onde se coletou as amostras para o estudo, ilustrada na Figura 3, localiza-se na grande Florianópolis e atende um bairro residencial. Esta ETE foi planejada e implantada em 2003, para uma população de projeto de 6.800 habitantes. A tecnologia empregada na estação é a de Lodos Ativados do tipo Reator em Batelada Sequencial.

Uma vez que o objetivo era calibrar uma sonda espectrofotométrica para o esgoto sanitário bruto, as coletas foram realizadas na elevatória de entrada dos reatores, ou seja, depois do gradeamento, de maneira a evitar a interferência de partículas demasiadamente grandes que pudessem comprometer a leitura do espectro.

Figura 3 - ETE localizada na grande Florianópolis.



Fonte: (ROTÁRIA DO BRASIL, 2020)

3.2 COLETA DE ESGOTO E ANÁLISE LABORATORIAL

Realizou-se um total de 12 amostragens simples de esgoto bruto. As primeiras 8 coletas foram efetuadas nos dias 29 e 30 de junho, e as outras 4 no dia 08 de julho de 2020, com intervalos de 2 horas entre as coletas. Os procedimentos de coleta, preservação, transporte e

armazenamento das amostras para a caracterização do esgoto seguiram as especificações detalhadas pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Todas as análises de qualidade do aflente da ETE para os parâmetros DQO, $\text{NH}_4\text{-N}$ e $\text{PO}_4\text{-P}$, foram processadas no laboratório da Rotária do Brasil (Figura 4).

Figura 4 – Análises laboratoriais foram realizadas no laboratório da Rotária do Brasil.



Fonte: O autor (2020).

Os procedimentos de análise de cada parâmetro foram baseados em metodologias de colorimetria propostas pela literatura (APHA, 2005), estando estas explicitadas no Quadro 2. Ressalta-se que todas as análises foram realizadas sem filtração prévia, de maneira que os resultados obtidos representem a realidade encontrada no monitoramento *in loco*.

Quadro 2 – Metodologia adotada para cada um dos parâmetros analisados.

Parâmetros	Metodologia
Demanda Química de Oxigênio $\text{DQO}_{\text{total}}$ (mg.L^{-1})	Determinação fotométrica de redução da concentração de cromo (III) após oxidação com dicromato de potássio/ ácido sulfúrico/ sulfato de prata.
Nitrogênio amoniacal como N $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg.L^{-1})	Determinação fotométrica como indofenol, em meio básico, após reação com hipoclorito, salicilato e nitroprussiato de sódio.

Ortofosfato como P $\text{PO}_4\text{-P}$ (mg.L^{-1})	Determinação fotométrica com azul de molibdênio após hidrólise ácida e oxidação a 100-120 °C.
---	--

Fonte: O autor (2020).

3.3 ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS

3.3.1 Espectrofotômetro UV/VIS

O modelo de espectrofotômetro utilizado para a medição de absorvância (Figura 5) dispõe de um sensor submersível para aferições *in situ* e trabalha na faixa de comprimentos de onda de 200 nm a 708 nm (UV/VIS), entretanto não se obteve autorização do fabricante do equipamento para apresentar a marca e modelo neste trabalho. O analisador permite medir parâmetros que não possuem somente uma absorção definida nos espectros de luz, mas também as concentrações que variam em relação ao espectro de absorção causado pelas substâncias e contaminantes associados. Portanto, o resultado de uma medida é a absorvância do espectro calculado para toda a faixa de comprimentos de onda.

O método de medição de espectrômetros que trabalham *in situ*, é baseado no espectro de absorção. Diversas calibrações podem ser feitas a partir do espectro e muitos componentes químicos ou físicos podem ser mensurados de forma online através de aproximações estatísticas, dessa maneira, análises químicas não são necessárias para este método de leitura.

O equipamento é composto por um sensor óptico que é diretamente conectado a um controlador através de um cabo de fibra óptica. O sistema de controle e medição se trata de uma base modular que possibilita, junto com software, a visualização e o controle de dados (incluindo SCADA, ou seja, Sistemas de Supervisão e Aquisição de Dados).

Figura 5 - Analisador UV/VIS– Sensor Ótico para medição in situ e controlador



Fonte: O autor (2020).

O analisador UV/VIS utilizado, trabalha continuamente gerando resultados em intervalos de minutos. O seu sensor ótico pode ser instalado diretamente no meio líquido a ser analisado (como em elevatórias, canais ou reatores).

Apesar de serem necessárias limpezas manuais, com frequências que dependem do tipo de efluente analisado, o equipamento também possui um mecanismo de autolimpeza. Esse mecanismo é ativado automaticamente desde que o sensor esteja conectado a um compressor, o qual é acionado automaticamente através de uma válvula pneumática, gerando um impulso de ar na abertura da medição ótica.

A medição ótica é realizada através de um método indireto de análise, ou seja, os valores obtidos para os parâmetros correspondem aos resultados equivalentes das análises laboratoriais (método convencional).

Conforme ilustrado na Figura 6, na abertura do sensor ótico uma fonte emite um feixe de luz direcionado a um detector localizado no outro lado da abertura. Para a medição existem dois canais, um pelo meio líquido (amostra) e um de referência. O percurso do feixe de referência serve para registrar o espectro de luz sem absorbância; enquanto no percurso pela amostra, certa quantidade de luz é absorvida e, chega ao detector com menor intensidade. O detector grava ambos os resultados e, a partir da diferença, o processador calcula a absorbância e relaciona com os valores dos parâmetros gravados na curva de calibração.

Figura 6 - Princípio de medição: Percurso do feixe de luz no canal de referência e na amostra da sonda ótica, comparação no Processador e resultado.



Fonte: O autor (2020).

Em contraste com alguns outros tipos de sonda do mercado, a sonda utilizada neste estudo permite a elaboração e importação de qualquer curva de calibração para qualquer tipo de efluente e inúmeros parâmetros, método chamado de “calibração específica”. Ressalta-se que cada efluente e cada parâmetro precisam de suas próprias equações de calibração, uma vez que os picos de absorção de luz variam de acordo com a composição espectral do esgoto, assim como, com a abertura óptica utilizada pela sonda.

3.3.2 Calibração inicial com base no espectro de esgoto sanitário

O procedimento de calibração inicial visa otimizar o uso do espectrofotômetro para o referido efluente que se pretende medir, utilizando todo o espectro UV/VIS. Os principais fatores que influenciam no espectro bruto (*raw spectra*) são: a resolução da conversão do sinal analógico para o digital, o comprimento do percurso da luz de medição (*Measuring-Path-Length*) e o número de flashes de luz (*Intensity*) emitidos em uma única medida. Ressalta-se que qualquer alteração realizada nestas configurações iniciais da sonda, requer um processo de recalibração.

O ajuste do comprimento do percurso da luz de medição (*Measuring-Path-Length*) é realizado manualmente (Figura 7). O equipamento utilizado neste trabalho permite uma variação de comprimento de 1,0 mm a 20,0 mm. Maiores comprimentos do *Measuring Path*, entre 15,0 mm e 20,0 mm, costumam ser usados para monitoramento de água de captação e água subterrânea, enquanto menores comprimentos, entre 1,0 mm e 3,0 mm, costumam ser usados para esgotos sanitários. Sendo assim, quanto mais poluído ou com mais substâncias, maior a absorvância e, portanto, menor o comprimento do *Measuring Path*.

Figura 7 - Regulagem do comprimento do percurso da luz de medição, específico para cada tipo de efluente que pretende-se monitorar.

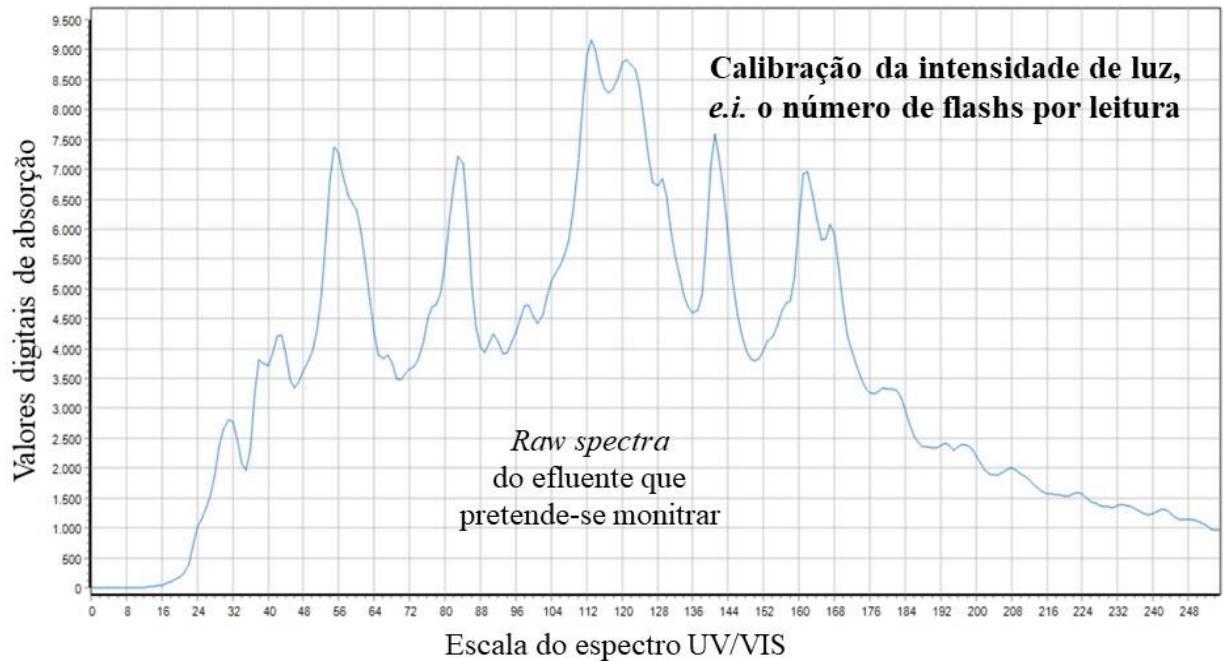


Fonte: O autor (2020).

O ajuste da intensidade de luz (*Intensity Calibration*) se refere à escolha do número de flashes que serão efetuados em uma única medida, sua configuração varia com o tipo de aplicação. Como o valor de absorção depende desse fator, deve-se configurá-la para que a intensidade de luz atenda a toda a faixa de variação das concentrações de esgoto, conforme a Figura 8. Nota-se, através da Figura 8, que o eixo x representa as unidades de intervalo (de 2 em 2) do espectro de absorção UV/VIS (200-708 nm), totalizando 254 subdivisões, enquanto o eixo y representa os valores digitais de absorção (específicas do equipamento utilizado), portanto, ainda sem a unidade de absorbância.

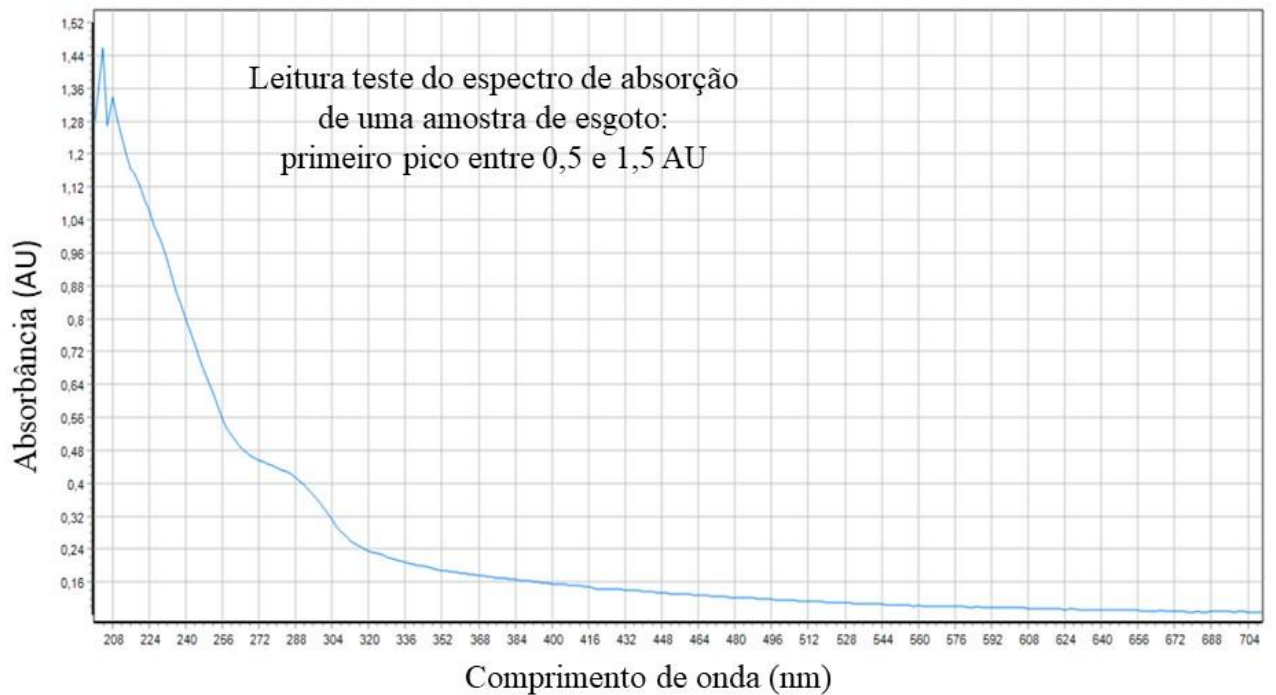
A Figura 9 ilustra uma leitura de teste, numa amostra de esgoto bruto, para verificar se as configurações adotadas (comprimento do percurso da luz e intensidade da luz) foram adequadas. Esse teste pode ser realizado com duas amostras: uma amostra mais próxima do valor máximo e outra mais próxima do valor mínimo da faixa concentração do parâmetro que se pretende monitorar, e estes valores precisam estar entre os valores de 0,5 e 1,5 AU.

Figura 8 - Exemplo de representação do espectro bruto (Raw spectra) para a calibração inicial da sonda de espectrofotometria.



Fonte: O autor (2020).

Figura 9 - Exemplo de representação do espectro de absorção para a calibração inicial da sonda de espectrofotometria.



Fonte: O autor (2020).

O espectrofotômetro foi calibrado também para o espectro de água destilada (*Clear Water Calibration*), de maneira a ajustar os valores que devem ser detectados como referência para as novas configurações da sonda.

3.3.3 Calibração específica

O processo de calibração específica consiste na elaboração e gravação das equações de calibração para cada parâmetro que se pretende monitorar. Portanto, deve-se realizar análises laboratoriais para cada um dos parâmetros e, paralelamente, medir os espectros de absorção de todas as amostras com o analisador espectrofotométrico UV/VIS. A Figura 10 ilustra o procedimento de medição com a sonda inclinada, a fim de evitar a influência de bolhas de ar nos resultados do espectro de cada amostra para posterior calibração.

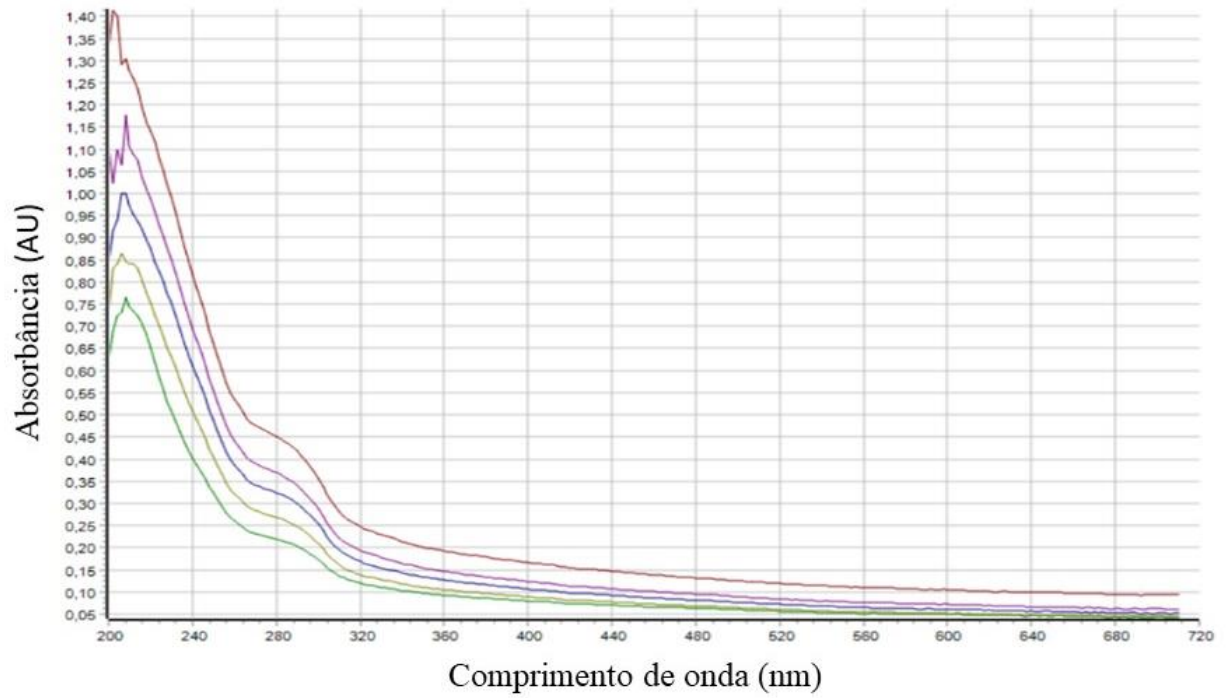
Figura 10 – Procedimento de medição dos espectros de referência.



Fonte: O autor (2020).

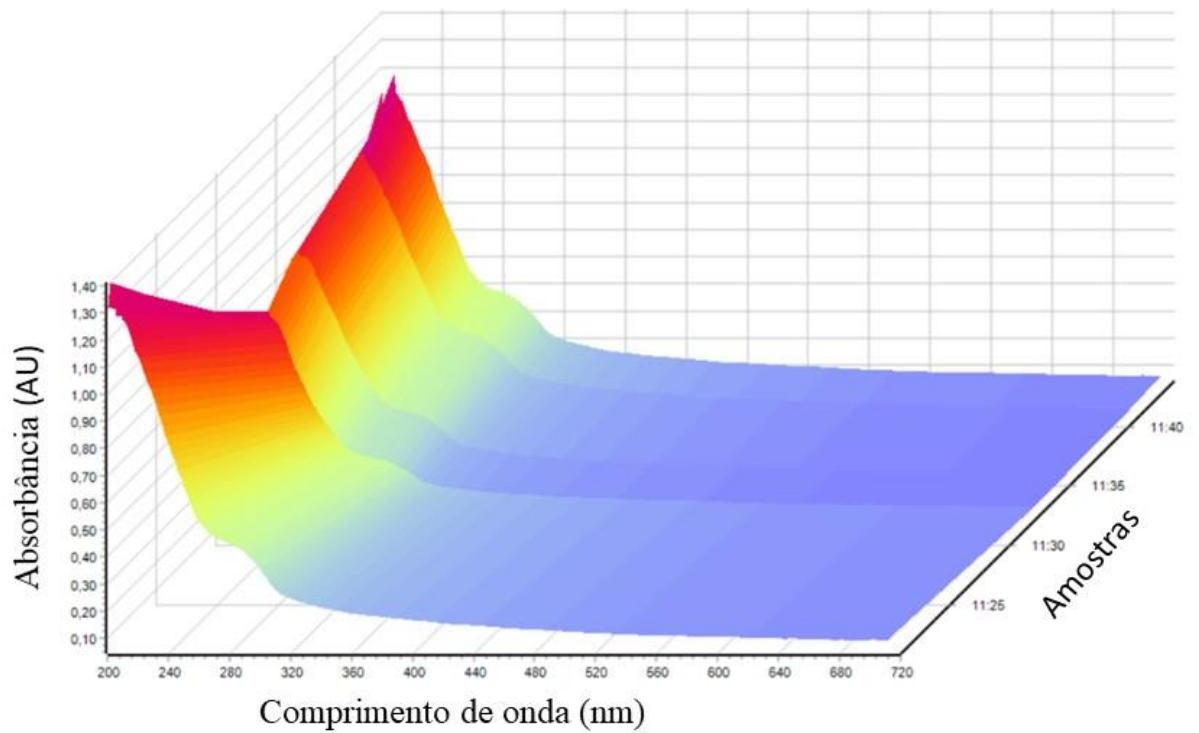
Conforme apresentado nas Figura 11 e Figura 12, os espectros de absorbância são então registrados no software que acompanha a sonda.

Figura 11 – Exemplo de leituras de absorvância de diferentes amostras.



Fonte: O autor (2020).

Figura 12 - Exemplo de leituras de absorvância de diferentes amostras, em 3D.



Fonte: O autor (2020).

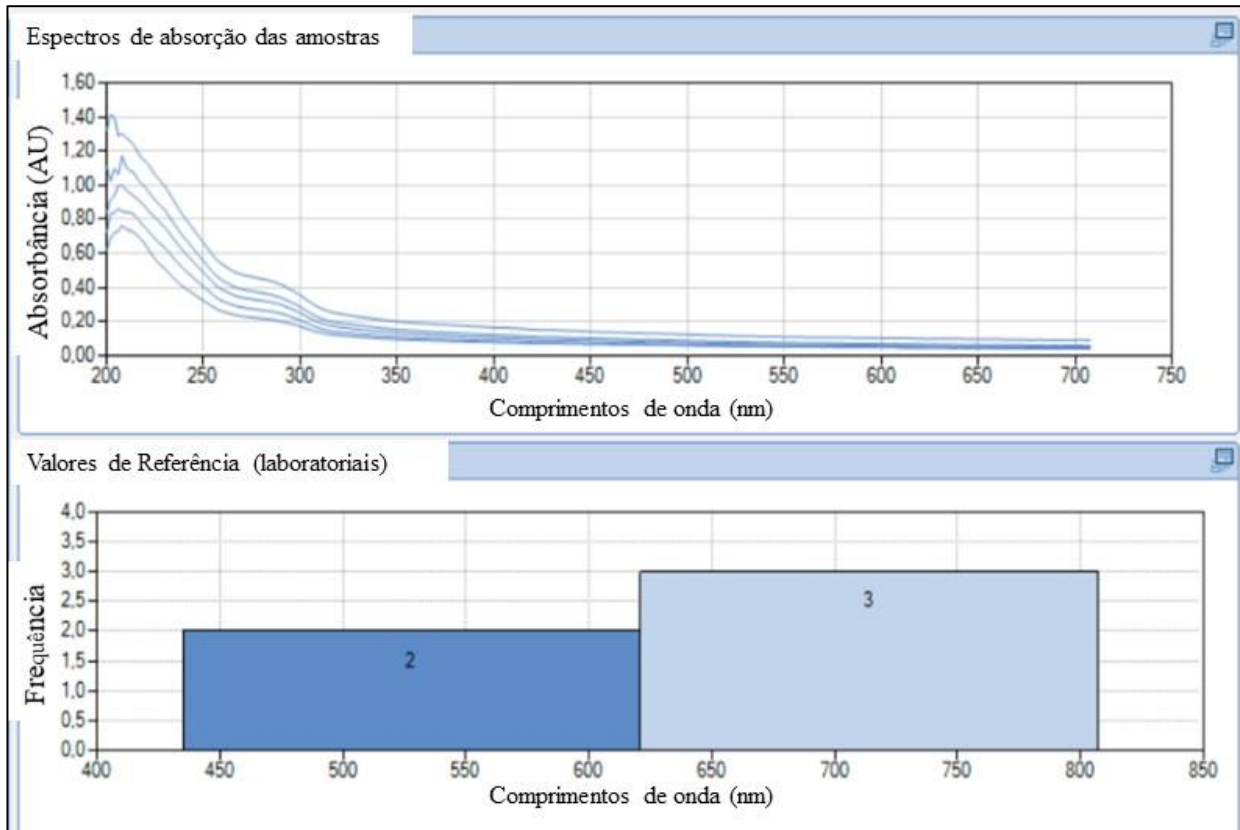
Para o procedimento estatístico da calibração, utilizou-se o *software* que acompanha a sonda, conforme Figura 13. Este programa permite o uso de alguns dos métodos quimiométricos mais utilizados, para determinar uma ou mais concentrações de constituintes (químicos e físicos). No presente trabalho se optou por utilizar o método **quantitativo** de calibração por **regressão linear múltipla**.

Antes da calibração, deve-se garantir que seja realizada a conversão dos valores de transmitância (originalmente medidos pela sonda) para absorvância. Além disso, para a aplicação do método de regressão linear múltipla (RLM) escolheu-se as quantidades de comprimentos de onda que iriam compor as equações de calibração de cada parâmetro. Segundo recomendações do fornecedor, **para menos de 24 amostras é estatisticamente recomendado que se opte por somente 2 comprimentos de onda**.

Além da quantidade de comprimentos de onda, é possível configurar também para qual faixa de comprimento de onda o modelo deve procurar cada um desses fatores, possibilitando optar por todo o espectro (200-708 nm), ou somente a faixa que se sabe que aquele componente pode ser medido, por exemplo, segundo Langergraber; Fleischmann; Hofstädter, (2003) **a DQO normalmente é reconhecida na faixa de 250-380 nm**, enquanto a **turbidez influência no espectro de luz visível (acima de 350 nm)**.

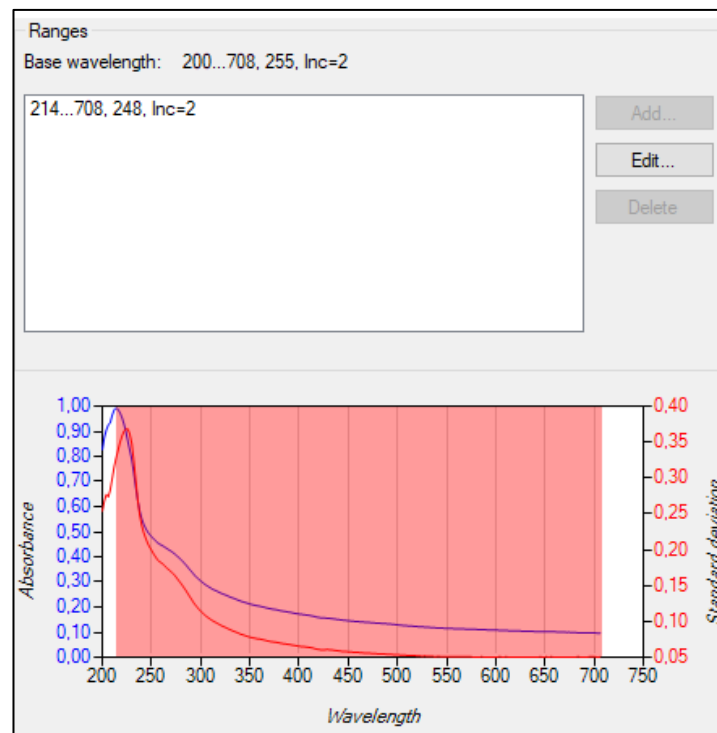
Conforme representado na Figura 14, desconsidera-se o primeiro pico do espectro que corresponde ao ruído da medição. Portanto, a faixa de comprimento de onda selecionada para rodar a modelagem quimiométrica foi de 214 nm à 708 nm, ignorando a configuração inicial de 200 nm.

Figura 13 - Interface do *software* utilizado na calibração da sonda de espectrofotometria UV/VIS.



Fonte: O autor (2020).

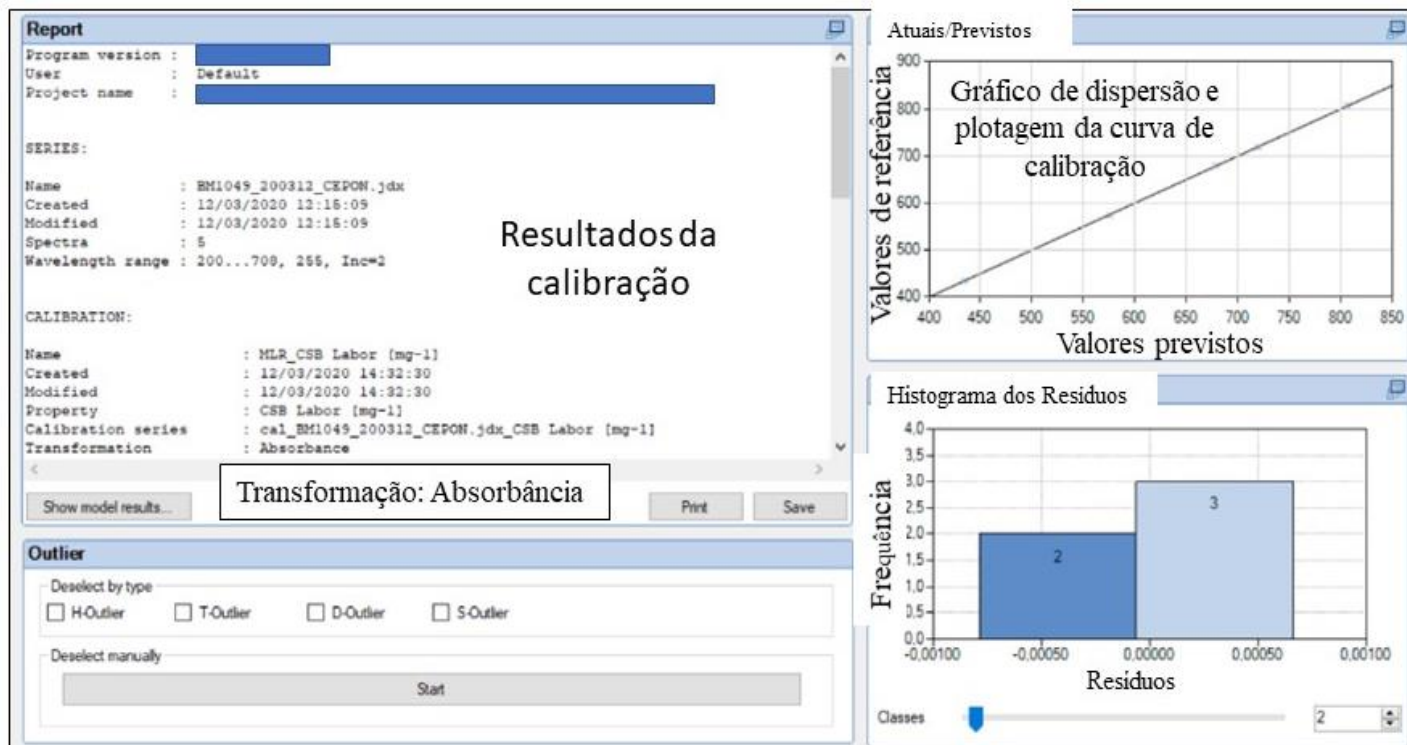
Figura 14 - Ajuste da faixa de comprimento de onda para a modelagem.



Fonte: O autor (2020).

Ajustadas as configurações do modelo, o algoritmo do *software* através do método de RLM testa todas as combinações de comprimento de onda, dentro da faixa selecionada, para encontrar a melhor correlação entre os espectros de absorção e os resultados de laboratório fornecidos. A Figura 15 ilustra a apresentação de resultados da calibração específica, que podem ser salvos para posteriormente serem exportados para o controlador da sonda.

Figura 15 - Exemplo de apresentação dos resultados da modelagem quimiométrica do *software*.



Fonte: O autor (2020).

O método estatístico da sonda utilizada neste estudo possibilita também uma adaptação progressiva das qualidades de calibração, ou seja, cada equação de calibração do analisador UV/VIS pode ser alimentada continuamente com novos valores de referência. Dessa maneira, a equação se adapta às possíveis alterações na composição de efluentes e aperfeiçoa sua precisão.

Conforme Quadro 3, o estudo foi dividido em 3 cenários diferentes de calibração específica, a fim de descrever melhor as diferenças entre eles. O cenário 1 foi baseado nas primeiras 8 coletas; o cenário 2 consistiu na inclusão de outras 4 coletas à calibração do cenário

1; e o cenário 3 foi realizado somente para a DQO, com as mesmas 12 amostras do cenário 2, porém com compensação da turbidez.

Quadro 3 – Especificações dos Cenários de Calibração.

Cenários de Calibração	N° de Amostras	Parâmetros	N° de comprimentos de onda usados no modelo	RLM - Faixa de procura da melhor combinação
1	8	DQO, PO ₄ -P e NH ₄ -N	2	Todo o espectro para PO ₄ -P e NH ₄ -N. Entre 230-400 nm um λ da DQO, e o outro para todo o espectro.
2	12	DQO, PO ₄ -P e NH ₄ -N	2	Todo o espectro para PO ₄ -P e NH ₄ -N. Entre 230-400 nm um λ da DQO, e o outro para todo o espectro.
3	12	DQO	2	Entre 230-400 nm um λ da DQO, e o outro acima de 350 nm (VIS) para compensação da turbidez.

Fonte: O autor (2020).

3.3.4 Cenário 1 – Calibração com 8 amostras

Para a construção do modelo do primeiro cenário elaborou-se as equações de calibração para os parâmetros de DQO, PO₄-P e NH₄-N, através da análise laboratorial e leitura de absorbância de 8 amostras coletadas ao longo de 2 dias.

3.3.5 Cenário 2 – Calibração com 12 amostras

Para construção do modelo do segundo cenário, mediram-se os espectros e as concentrações de outras 4 amostras em laboratório para adicionar aos resultados do conjunto de dados trabalhados no primeiro cenário. Para tanto, foi necessário executar novamente a modelagem quimiométrica, porém para um total de 12 amostras.

3.3.6 Cenário 3 – Calibração da DQO com compensação da turbidez

Na calibração específica do cenário 3 manteve-se as 12 amostras trabalhadas na calibração do cenário 2, mas se elaborou outra equação de calibração para a DQO compensando a turbidez baseado em valores encontrados na literatura. Conforme Li et al. (2019) e Fleischmann; et al. (2001), a turbidez costuma a influenciar no espectro de absorção na faixa da luz visível, que inicia entre 350 à 400 nm.

3.3.7 Calibração global para DQO do esgoto sanitário bruto

As modelos de sondas espectrofotométricas mais encontradas no mercado dispõem de uma calibração global para o tipo de efluente e parâmetro que se pretende monitorar. Entretanto, na pesquisa de Hernández (2017), verificou-se que a calibração global não apresenta bons resultados para a realidade do esgoto brasileiro.

No trabalho de Hernández (2017) foram aplicadas as calibrações: global, local *offset* e local linear (correções da curva global). Os resultados dos critérios estatísticos adotados, como R^2 e $RMSE_{rel}$, também foram usados como base para discussão dos resultados obtidos através da aplicação da calibração específica, proposta pelo presente estudo.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DA MODELAGEM QUIMIOMÉTRICA

A modelagem quimiométrica para prever concentrações de DQO, PO_4 -P e NH_4 -N foi baseada no método de regressão linear múltipla (RLM). Nesse método, modelo é elaborado com base nos valores experimentais, e permite prever os valores da variável dependente y (concentração da amostra) com base nos valores das variáveis independentes x_i (absorbância dos comprimentos de ondas selecionados).

Os resultados foram analisados por meio da estatística descritiva, com ferramentas estatísticas como da regressão linear, porcentagem de erro médio, gráficos de dispersão e testes de significância, desenvolvidos no *software* Microsoft Excel. Os comprimentos de onda utilizados na regressão linear múltipla foram baseados na combinação com o melhor coeficiente de correlação R .

O R múltiplo ou Coeficiente de correlação linear múltipla, representa numericamente o quanto as variáveis estão relacionadas entre si. Sendo assim, R é a medida da concordância entre os valores de referência e os valores estimados, e pode ser calculado pela Equação 4 (BARBETTA; REIS; BORNIA, 2008). Os valores de R podem variar entre -1 e +1, sendo que o valor nulo implica na inexistência de correlação. Considera-se que o $|R| > 0,70$ possui uma correlação forte.

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \times \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4)$$

Onde:

R = coeficiente de correção linear múltipla;

\bar{x} = média da variável X;

\bar{y} = média da variável Y

x_1, \dots, x_n = valores de observação da variável X;

y_1, \dots, y_n = valores de observações da variável Y.

Para cada valor de referência é possível calcular o resíduo (d), que é a diferença entre o dado observado e o valor previsto, o mesmo pode ser positivo, negativo ou nulo. O erro padrão (S) da estimativa linear, representa a distância média em que os valores representados estão da linha de regressão (LARSON, R.; FARBER, 2010).

A quantificação da variância dos resíduos é chamado de RMSE (*Root Mean Squared Log Error*), ou Erro quadrático médio, da Equação 5, e pode ser descrito na mesma unidade da medida do parâmetro associado (WILLMOTT, 1981 e LEPOT et al., 2016). O erro quadrático médio relativo (RMSE_{rel}), da Equação 6, determina a magnitude do erro (em porcentagem) e possibilita a comparação entre grandezas de diferentes unidades de medida.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (5)$$

Onde:

RMSE = Erro quadrático médio;

$\hat{y}_1, \dots, \hat{y}_n$ = valores estimados da variável y;

y_1, \dots, y_n = valores de referência da variável y;

n = número de observações.

$$RMSE_{rel} = \left(\frac{RMSE}{\bar{y}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

$RMSE_{rel}$ = Erro quadrático médio relativo;

$RMSE$ = erro quadrático médio;

\bar{y} = média dos valores de referência.

Brito et al. (2014), baseados em diferentes estudos, propuseram técnicas de avaliação de modelos estatísticos. Foram recomendados limites de classificação para determinados critérios, os quais possibilitaram a comparação entre tecnologias ou diferentes calibrações. O $RMSE_{rel}$ foi classificado como: muito bom (até 5%), bom (entre 5% e 10%), satisfatório (entre 10% e 20%) e insatisfatório (acima ou igual a 20%).

Um dos coeficientes mais importantes para a verificação dos ajustes do modelo, é o coeficiente R^2 , também chamado de coeficiente de determinação múltipla. O mesmo indica o poder de explicação do modelo em função das variáveis independentes consideradas (RENCHER, 2008). A expressão é representada pela Equação 7.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (7)$$

Onde:

Y_i = valores observados;

\bar{Y} = média dos valores observados;

\hat{Y}_i = valores estimados pela equação de regressão.

O desvio padrão de uma variável independente é calculado pela Equação 8.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8)$$

Onde:

S = desvio padrão da variável X ;

\bar{x} = média da variável X ;

x_1, \dots, x_m = valores de observações da variável X ;

n = número de observações.

O teste t-Student pode ser utilizado se a correlação entre as variáveis for significativa. No caso da regressão linear múltipla, cada coeficiente de regressão possui um valor t associado, o qual indica a importância relativa do referido parâmetro em relação ao resultado final (DEVORE, 2006). A expressão para cálculo do Valor t é representado na Equação 9.

$$\text{Valor t} = \left| \frac{\beta_k}{S(\beta_k)} \right| \quad (9)$$

Onde:

β_k = coeficiente da variável testada;

$S(\beta_k)$ = desvio padrão correspondente à β_k .

Para a análise de variância (ANOVA), pressupõe-se que as amostras sejam aleatórias, independentes e normalmente distribuídas. Essa análise é utilizada para identificar se a correlação entre as diferentes variáveis é real ou causal (MILONE, 2009).

O valor F é comumente utilizado para testar a significância dos modelos de regressão, através da análise de variância. O objetivo dessa análise é constatar a relação entre as variáveis independentes e a variável dependente (MENDONÇA, 1998). Calcula-se, portanto, um coeficiente F da regressão através da Equação 10.

$$F = \frac{\sum(\hat{y}-\bar{y})^2}{\sum(y-\hat{y})^2} \div \frac{k}{(n-k-1)} \quad (10)$$

Onde:

\hat{y} = valor estimado para a variável Y;

y = valor observado para a variável Y;

\bar{y} = média da variável Y;

n = número de observações;

k = número de variáveis independentes.

Na estatística inferencial, os testes de hipóteses são condições verificadas verdadeiras ou não sobre o comportamento da população estudada. Propõe-se a hipótese nula (H_0) de que não existe diferença entre os fenômenos medidos, e a hipótese alternativa (H_1) que será aceita se houver boa evidência contra a hipótese nula. Para uma determinada significância (α) pré-estabelecida de 0,05, os testes *t-Student* e o teste F precisam indicar valor de probabilidade de significância (valor p) inferiores à 5% para rejeitar a hipótese nula do teste (HILL, 2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CENÁRIO 1 - CALIBRAÇÃO COM 8 AMOSTRAS

Na Tabela 2, são apresentadas as concentrações de DQO, PO4-P e NH4-N obtidas através de análise laboratorial, para todas as amostras utilizadas na calibração do Cenário 1. A fim de garantir uma faixa maior de concentrações, as coletas foram realizadas em um dia sem chuva (29/06) e outro com chuva (30/06).

Tabela 2 – Valores de referência das análises de laboratório - Cenário 1

N° da Amostra	Data	Horário	DQO (mg.L⁻¹)	PO4-P (mg.L⁻¹)	NH4-N (mg.L⁻¹)
1	29/06/20	16:00	700	6,64	69,8
2	29/06/20	18:00	588	5,39	50,1
3	30/06/20	20:00	623	7,08	56,7
4	30/06/20	05:30	223	0,90	11,3
5	30/06/20	07:30	190	1,31	17,0
6	30/06/20	09:00	254	2,81	26,9
7	30/06/20	11:30	489	4,07	37,5
8	30/06/20	13:00	492	5,47	48,5

Nas Figura 16 e

Figura 17 são apresentados os gráficos de transmitância e de absorbância, respectivamente, das 8 amostras utilizadas para a primeira calibração.

Figura 16 - Transmitância do espectro UV/VIS para 8 amostras - Cenário 1.

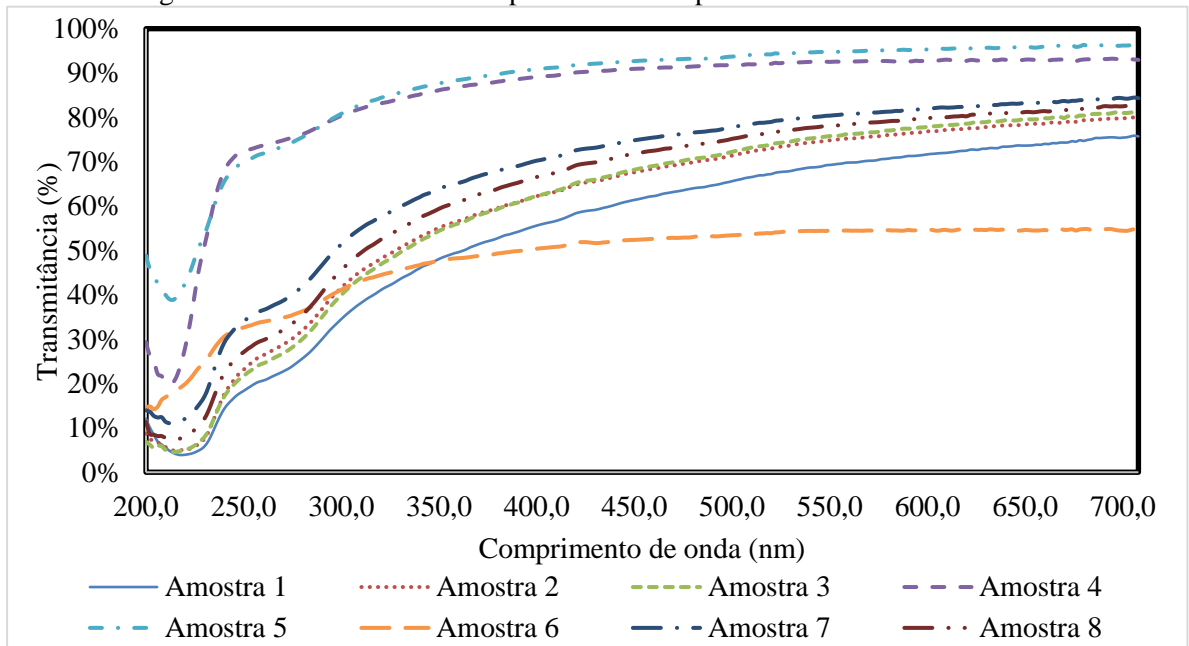
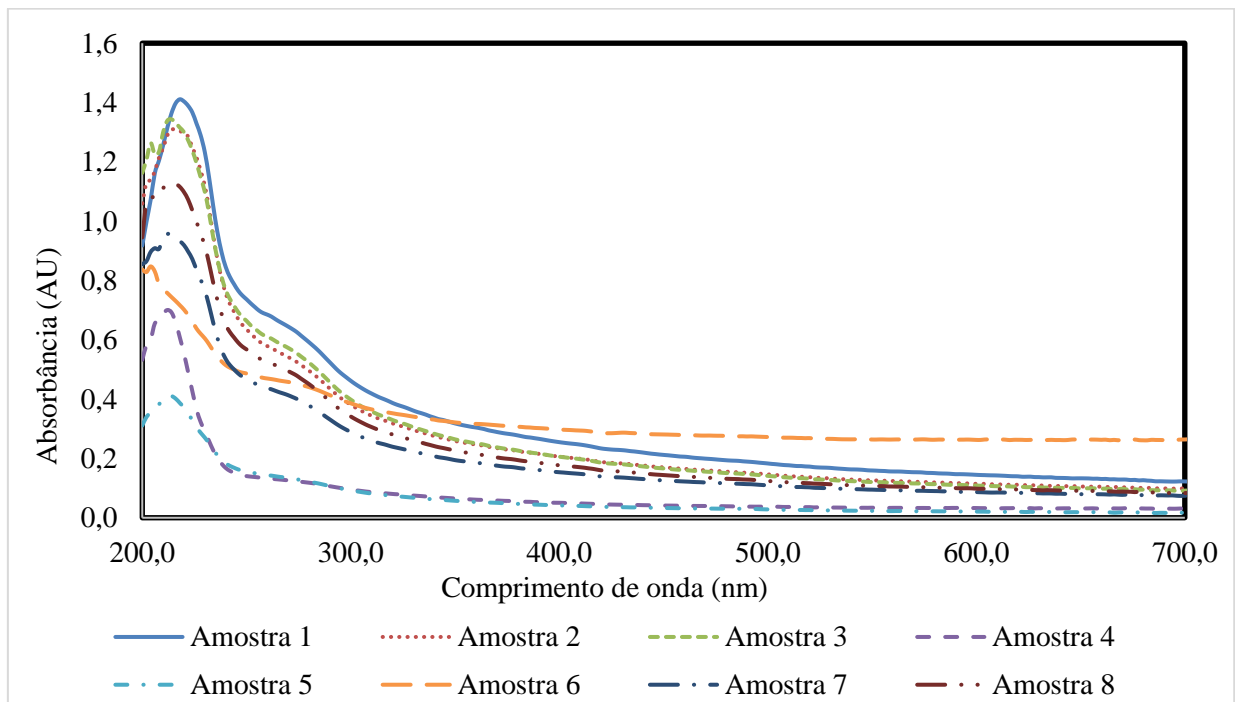


Figura 17 - Absorbância do espectro UV/VIS para 8 amostras - Cenário 1.



Na Tabela 3, são apresentadas as 5 melhores combinações de comprimentos de onda encontradas pelo *software* que melhor podem ser utilizadas para prever as concentrações de DQO, PO₄-P e NH₄-N, baseados nos valores experimentais das 8 amostras. Também são apresentados os respectivos coeficientes de correlação linear múltipla (R), sendo que para esta

calibração utilizou-se os comprimentos de onda que possuem o maior valor de R de todas as combinações.

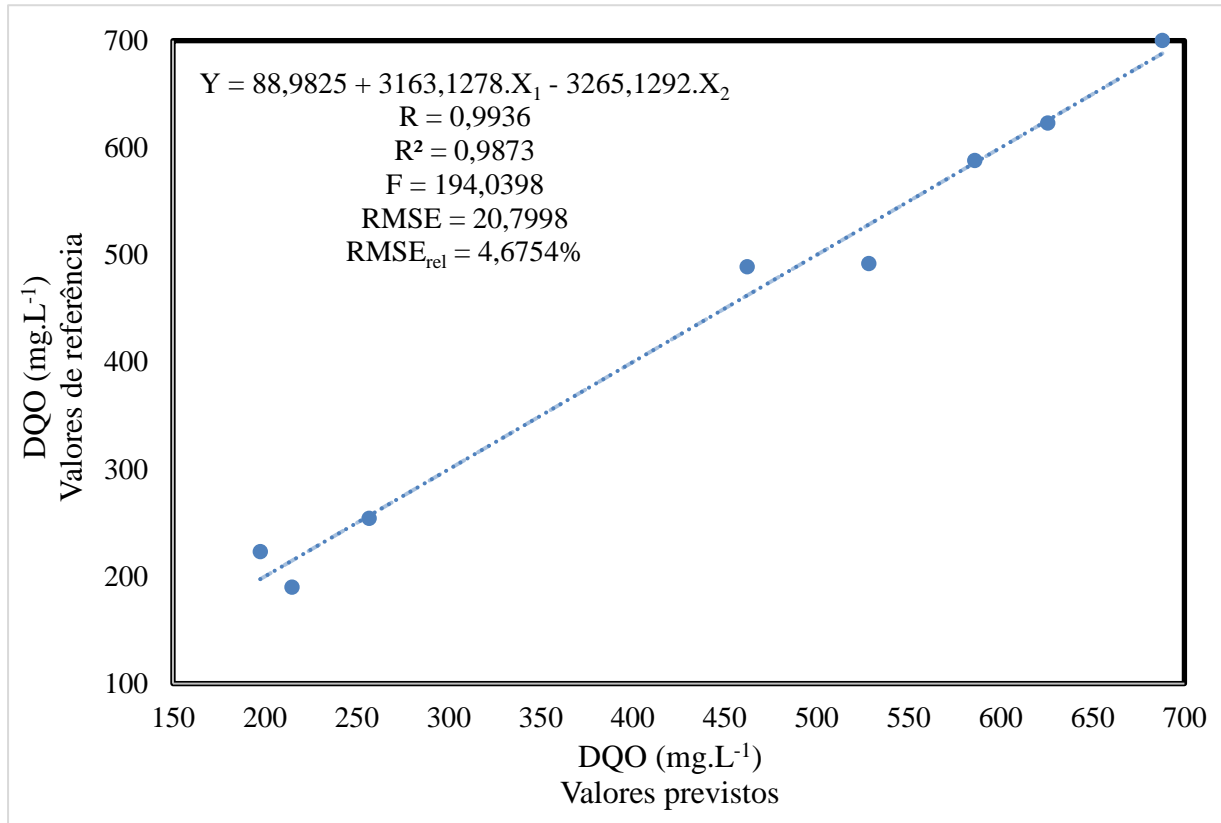
Tabela 3 – Comprimentos de onda λ_1 e λ_2 (nm) e coeficientes de correlação associados - Cenário 1

Parâmetros	Combinações	1°	2°	3°	4°	5°
DQO	λ_1 (nm)	654,0	654,0	678,0	654,0	654,0
	λ_2 (nm)	346,0	340,0	340,0	348,0	350,0
	R	0,9936	0,9936	0,9936	0,9936	0,9936
PO ₄ -P	λ_1 (nm)	432,0	400,0	356	430	378,0
	λ_2 (nm)	434,0	410,0	358	434	386,0
	R	0,9950	0,9948	0,9947	0,9945	0,9944
NH ₄ -N	λ_1 (nm)	594,0	594,0	654,0	638,0	628,0
	λ_2 (nm)	632,0	626,0	696,0	682,0	690,0
	R	0,9999	0,9996	0,9994	0,9992	0,999

4.1.1 DQO (mg.L⁻¹)

Na Figura 18, observam-se os valores da DQO medidos no laboratório empregando o método colorimétrico padrão (Valores de referência), e os valores da DQO medidos somente com a sonda (Valores previstos). Os coeficientes de correlação (R) e de determinação (R²) obtidos foram de 0,9936 e 0,9873, respectivamente. O coeficiente F, ou valor F, da regressão foi de 194,0398 e seu respectivo F de significação foi 0,0018%, enquanto o Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) foi de 26,3098, e o erro relativo 4,6754%.

Figura 18 – Gráfico de dispersão da DQO (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 1



Na Tabela 4 são apresentados o erro padrão e o valor t dos coeficientes da regressão β_1 e β_2 . Estão explicitados os fatores de parametrização associados aos comprimentos de onda 654,0 nm e 346,0 nm, respectivamente, e também da interseção β_0 , valor quando todas as variáveis independentes são nulas.

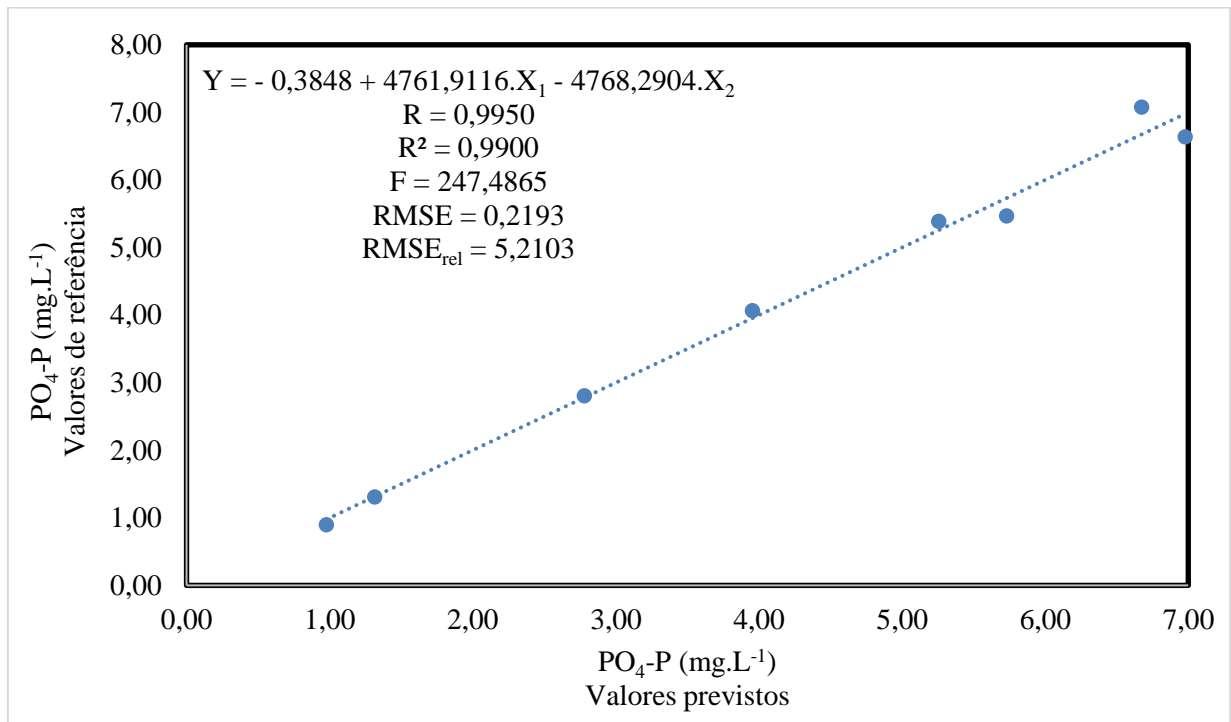
Tabela 4 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da DQO (mg.L^{-1}) – Cenário 1

	Coefficientes	Erro padrão	Valor t	Valor p
Interseção	88,9824933	23,3551726	3,809969409	1,2500%
β_1 (654,0 nm)	-3265,129152	225,491438	-14,48005822	0,0028%
β_2 (346,0 nm)	3163,127839	161,698868	19,56184286	0,0006%

4.1.2 PO₄-P (mg.L⁻¹)

Na Figura 19, observam-se os valores da PO₄-P (mg.L⁻¹) medidos pela sonda (Valores previstos) e no laboratório empregando o método colorimétrico padrão (Valores de referência). Os coeficientes de correlação (R) e de determinação (R²) obtidos foram de 0,9950 e 0,9900, respectivamente. O coeficiente F da regressão foi de 247,4865 e o F de significação 0,0010%, enquanto o Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) foi de 0,2774 e o erro relativo 5,2103%.

Figura 19 - Gráfico de dispersão da PO₄-P (mg.L⁻¹): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R²), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 1



Na Tabela 5 são apresentados o erro padrão e o valor t dos coeficientes da regressão β_1 e β_2 . Estão explicitados os fatores de parametrização associados aos comprimentos de onda 432,0 nm e 434,0 nm, respectivamente, e também da interseção β_0 , valor quando todas as variáveis independentes são nulas.

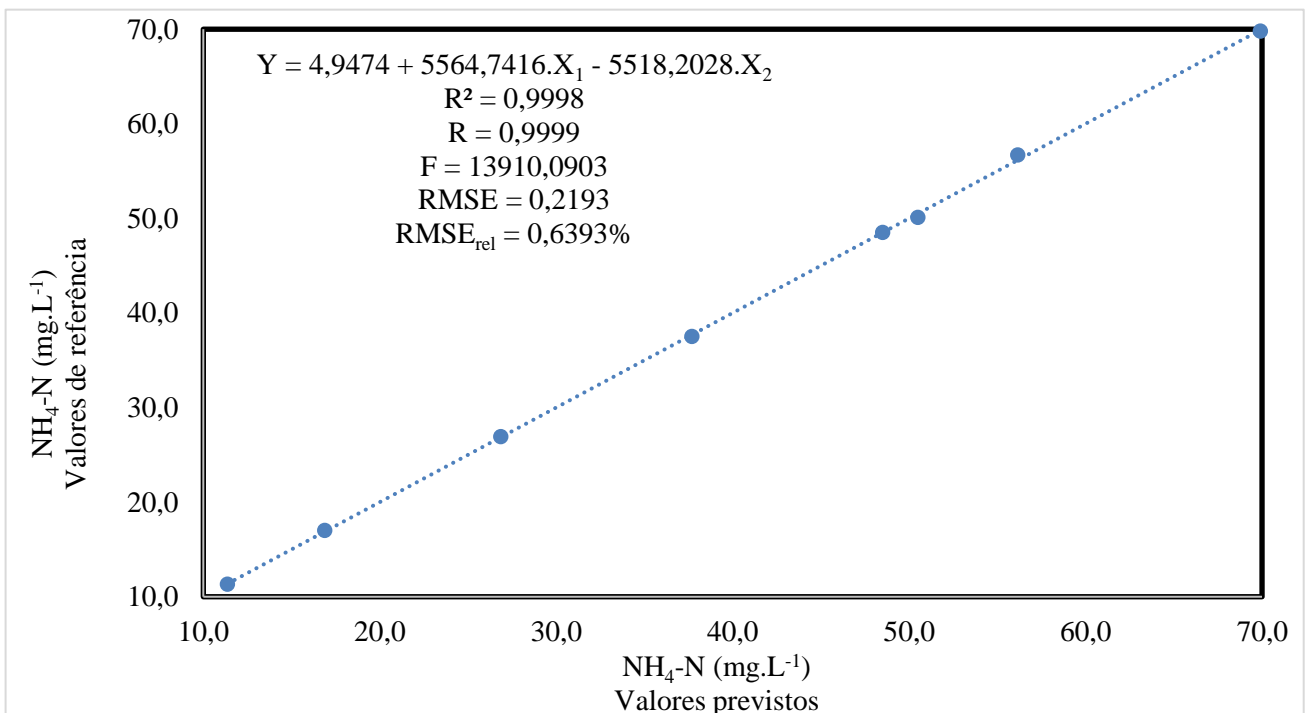
Tabela 5 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da PO₄-P (mg.L⁻¹) – Cenário 1

-	Coeficientes	Erro padrão	Valor t	Valor p
Interseção	-0,38482977	0,244703363	-1,57263785	17,6610%
β₁ (432,0 nm)	4761,911545	262,1529376	18,16463164	0,0009%
β₂ (434,0 nm)	-4768,290469	263,3806032	-18,10418236	0,0009%

4.1.3 NH₄-N (mg.L⁻¹)

Na Figura 20, observam-se os valores da NH₄-N (mg.L⁻¹) medidos pela sonda (Valores previstos) e no laboratório empregando o método colorimétrico padrão (Valores de referência). Os coeficientes de correlação (R) e de determinação (R²) obtidos foram de 0,9999 e 0,9998, respectivamente. O coeficiente F da regressão foi de 13910,0903 e o F de significação 0,0000%, enquanto o Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) foi de 0,3212 e o erro relativo 0,6393%.

Figura 20 - Gráfico de dispersão da NH₄-N (mg.L⁻¹): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação R², valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 1



Na Tabela 6 são apresentados o erro padrão e o valor t dos coeficientes da regressão β₁ e β₂. Estão explicitados os fatores de parametrização associados aos comprimentos de onda

594,0 nm e 632,0 nm, respectivamente, e também da interseção β_0 , valor quando todas as variáveis independentes são nulas.

Tabela 6 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da $\text{NH}_4\text{-N}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) – Cenário 1

-	Coeficientes	Erro padrão	Valor t	Valor p
Interseção	4,947396117	0,264668351	18,6928135	0,0008%
β_1 (594,0 nm)	5564,741463	34,67900819	160,4642622	0,0000%
β_2 (632,0 nm)	-5518,202657	34,88850858	-158,1667684	0,0000%

4.2 CENÁRIO 2 – CALIBRAÇÃO COM 12 AMOSTRAS

Na Tabela 7, são apresentadas as concentrações de DQO, $\text{PO}_4\text{-P}$ e $\text{NH}_4\text{-N}$ obtidas através de análise laboratorial das amostras 9, 10, 11 e 12, que foram utilizadas no Cenário 2 (*Fine tuning*), em conjunto dos valores de referência da primeira calibração.

Tabela 7 – Valores de referência das análises de laboratório - Cenário 2

Nº da Amostra	Data	Horário	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{PO}_4\text{-P}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4\text{-N}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
9	08/07/20	10:00	323	5,04	41,6
10	08/07/20	12:00	338	4,79	38,3
11	08/07/20	14:00	387	4,48	34,4
12	08/07/20	17:00	388	4,61	39,8

Nas Figura 21 e Figura 22, são apresentados os gráficos com os espectros de transmitância e de absorbância, respectivamente, das 4 amostras coletadas no dia 08/07/2020.

Figura 21 - Transmitância do espectro UV/VIS das amostras 9,10, 11 e 12 - Cenário 2.

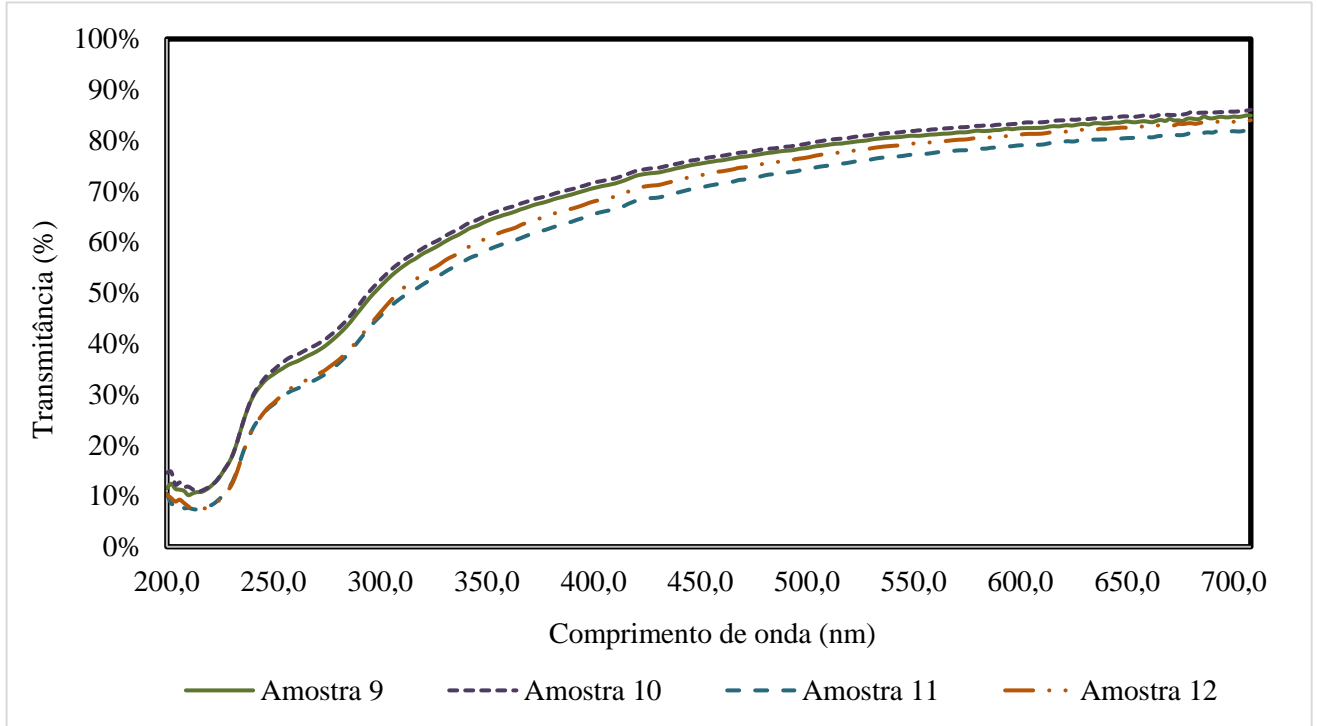
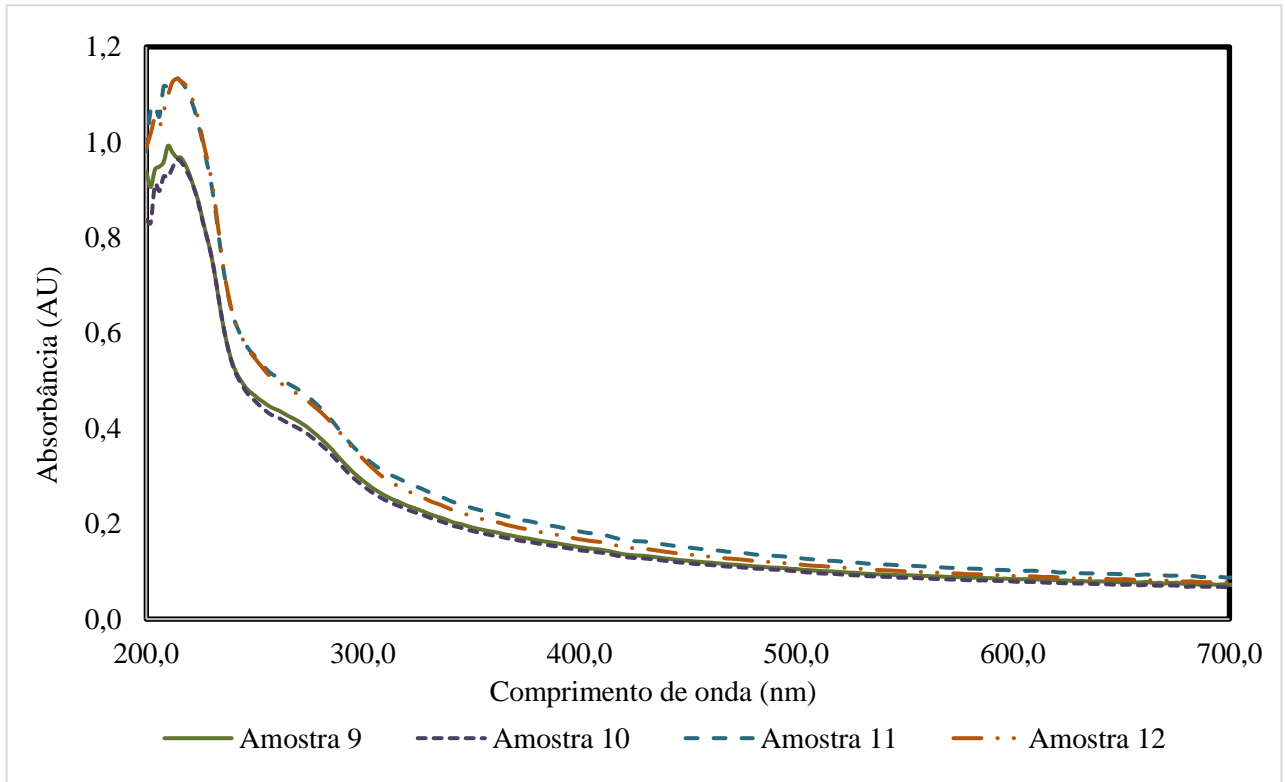


Figura 22 - Absorbância do espectro UV/VIS das amostras 9,10, 11 e 12 - Cenário 2.



Na Tabela 8, são apresentadas as 5 melhores combinações de comprimento de onda encontradas pelo software que melhor podem ser utilizadas para prever as concentrações de DQO,

PO₄-P e NH₄-N, baseados nos valores experimentais das 12 amostras. São apresentados também os respectivos coeficientes de correlação linear múltipla (R), sendo que para esta calibração utilizou-se os comprimentos de onda que possuem o maior valor de R de todas as combinações.

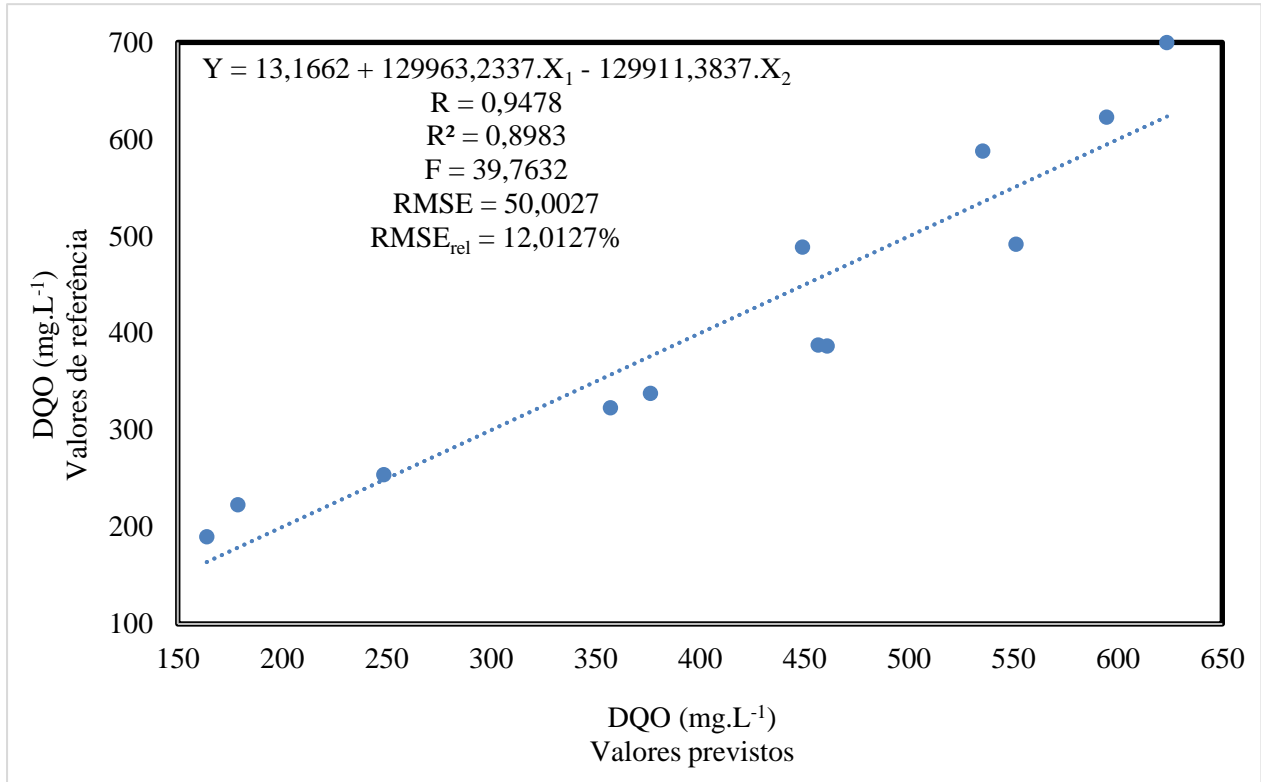
Tabela 8 – Comprimentos de onda λ_1 e λ_2 (nm) e coeficientes de correlação associados Cenário 2

Parâmetros	Combinações	1°	2°	3°	4°	5°
DQO	λ_1 (nm)	334,0	336,0	266,0	270,0	334,0
	λ_2 (nm)	336,0	334,0	270,0	266,0	338,0
	R	0,9478	0,9478	0,9371	0,9371	0,9369
PO ₄ -P	λ_1 (nm)	540,0	406,0	404,0	280,0	280,0
	λ_2 (nm)	546,0	412,0	412,0	282,0	284,0
	R	0,9871	0,9819	0,9818	0,9788	0,9781
NH ₄ -N	λ_1 (nm)	662,0	654,0	424,0	628,0	628,0
	λ_2 (nm)	684,0	696,0	430,0	696,0	682,0
	R	0,9876	0,9865	0,9831	0,983	0,9826

4.2.1 DQO (mg.L⁻¹)

Na Figura 23, observam-se os valores da DQO medidos no laboratório empregando o método colorimétrico padrão (Valores de referência), e os valores medidos com a sonda (Valores previstos). Os coeficientes de correlação (R) e de determinação (R²) obtidos foram de 0,9478 e 0,8983, respectivamente. O coeficiente F da regressão foi de 39,7632 e o F de significação foi 0,0034%, enquanto o Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) foi de 57,7382 e erro relativo de 12,0127%.

Figura 23 - Gráfico de dispersão da DQO (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 2



Na Tabela 9 são apresentados o erro padrão e o valor t dos coeficientes da regressão β_1 e β_2 . Estão explicitados os fatores de parametrização associados aos comprimentos de onda 334,0 nm e 336,0 nm, respectivamente, e também da interseção β_0 , valor quando todas as variáveis independentes são nulas.

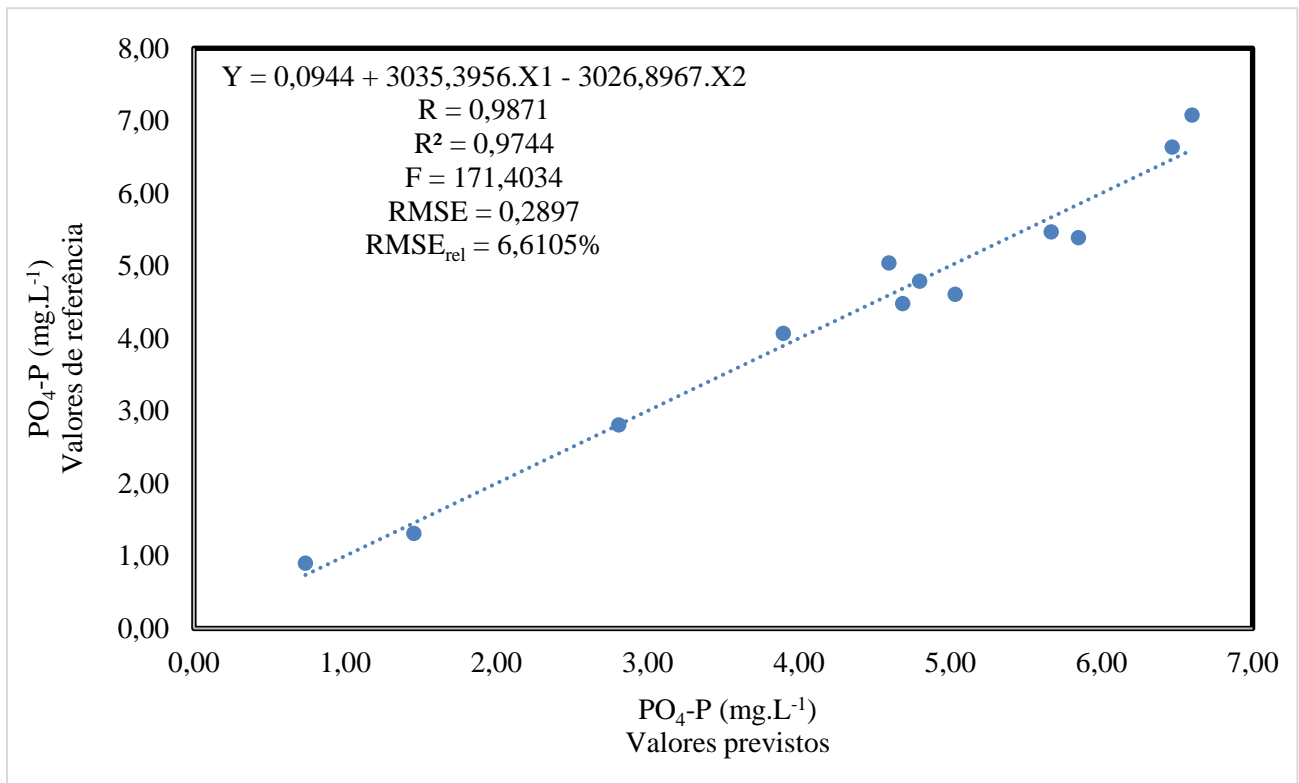
Tabela 9 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da DQO (mg.L^{-1}) – Cenário 2

	Coefficientes	Erro padrão	Valor t	Valor p
Interseção	13,16615083	51,5456261	0,25542712	80,4135%
β_1 (334,0 nm)	129963,2337	21066,7678	6,169111228	0,0165%
β_2 (336,0 nm)	-129911,3837	21264,2409	-6,109382628	0,0177%

4.2.2 PO₄-P (mg.L⁻¹)

Na Figura 24, observam-se os valores da PO₄-P medidos no laboratório empregando o método colorimétrico padrão (Valores de referência), e os valores medidos somente com a sonda (Valores previstos). Os coeficientes de correlação (R) e de determinação (R²) obtidos foram de 0,9871 e 0,9744, respectivamente. O coeficiente F da regressão foi de 171,4034 e o F de significação foi 0,000%, enquanto o Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) foi de 0,3345 e erro relativo de 6,6105%.

Figura 24 - Gráfico de dispersão da PO₄-P (mg.L⁻¹): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R²), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 2



Na Tabela 10 são apresentados o erro padrão e o valor t dos coeficientes da regressão β_1 e β_2 . Estão explicitados os fatores de parametrização associados aos comprimentos de onda 540,0 nm e 546,0 nm, respectivamente, e também da interseção β_0 , valor quando todas as variáveis independentes são nulas.

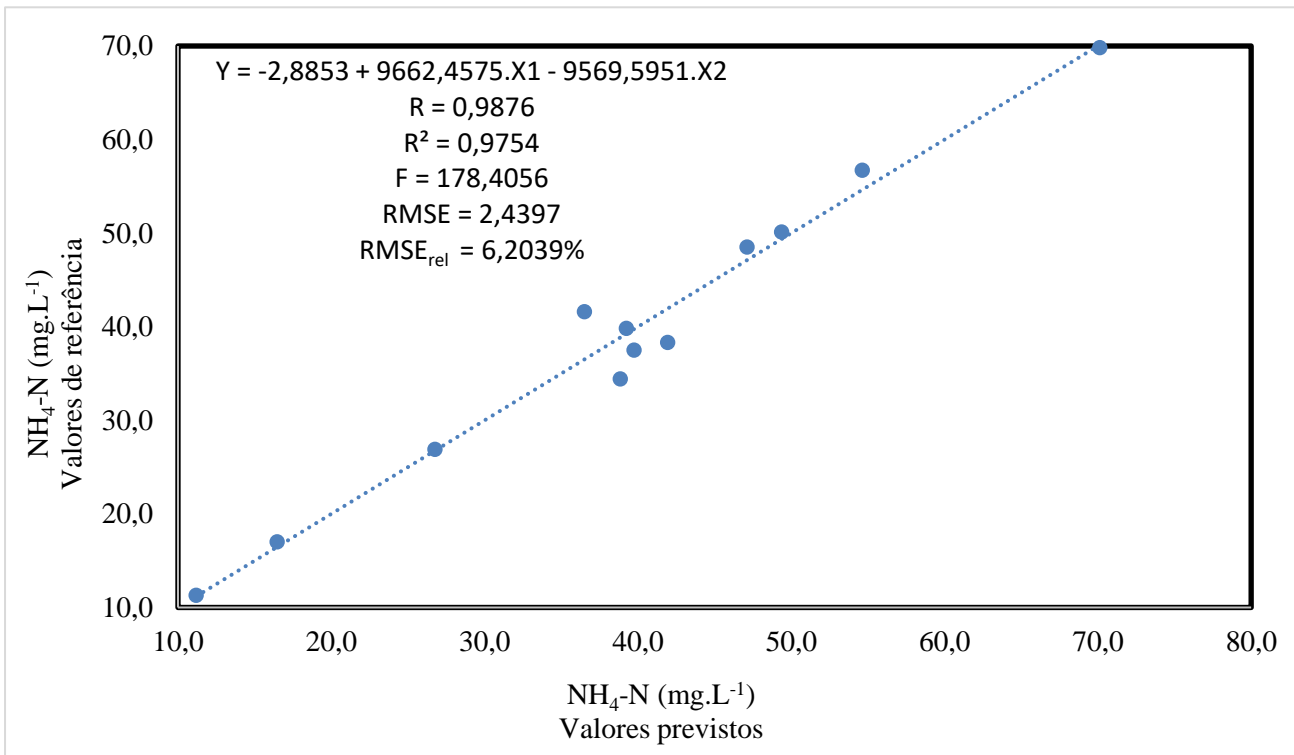
Tabela 10 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da $\text{PO}_4\text{-P}$ (mg.L^{-1}) – Cenário 2

	Coeficientes	Erro padrão	Valor t	Valor p
Interseção	0,0944	0,273662453	0,34500899	73,8013%
β_1 (540,0 nm)	3035,3956	174,6823806	17,3766558	0,0000%
β_2 (546,0 nm)	-3026,8967	174,8067832	-17,3156708	0,0000%

4.2.3 $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg.L^{-1})

Na Figura 25, observam-se os valores da $\text{NH}_4\text{-N}$ medidos no laboratório empregando o método colorimétrico padrão (Valores de referência), e os valores medidos somente com a sonda (Valores previstos). Os coeficientes de correlação (R) e de determinação (R^2) obtidos foram de 0,9876 e 0,9754, respectivamente. O valor F da regressão foi de 178,4056 e o F de significação 0,0000%, enquanto o Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) foi de 2,8171 e erro relativo de 6,2039%.

Figura 25 - Gráfico de dispersão da $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 2



Na Tabela 11 são apresentados o erro padrão e o Valor t dos coeficientes da regressão β_1 e β_2 . Estão explicitados os fatores de parametrização associados aos comprimentos de onda 662,0 nm e 684,0 nm, respectivamente, e também da interseção β_0 , valor quando todas as variáveis independentes são nulas.

Tabela 11 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg.L^{-1}) – Cenário 2

	Coeficientes	Erro padrão	Valor t	Valor p
Interseção	-2,88528006	2,513007697	-1,14813817	28,0512%
β_1 (662,0 nm)	9662,45717	523,8143719	18,44633841	0,0000%
β_2 (684,0 nm)	-9569,59476	522,0319527	-18,3314349	0,0000%

4.3 CENÁRIO 3 - CALIBRAÇÃO DA DQO COM COMPENSAÇÃO DA TURBIDEZ

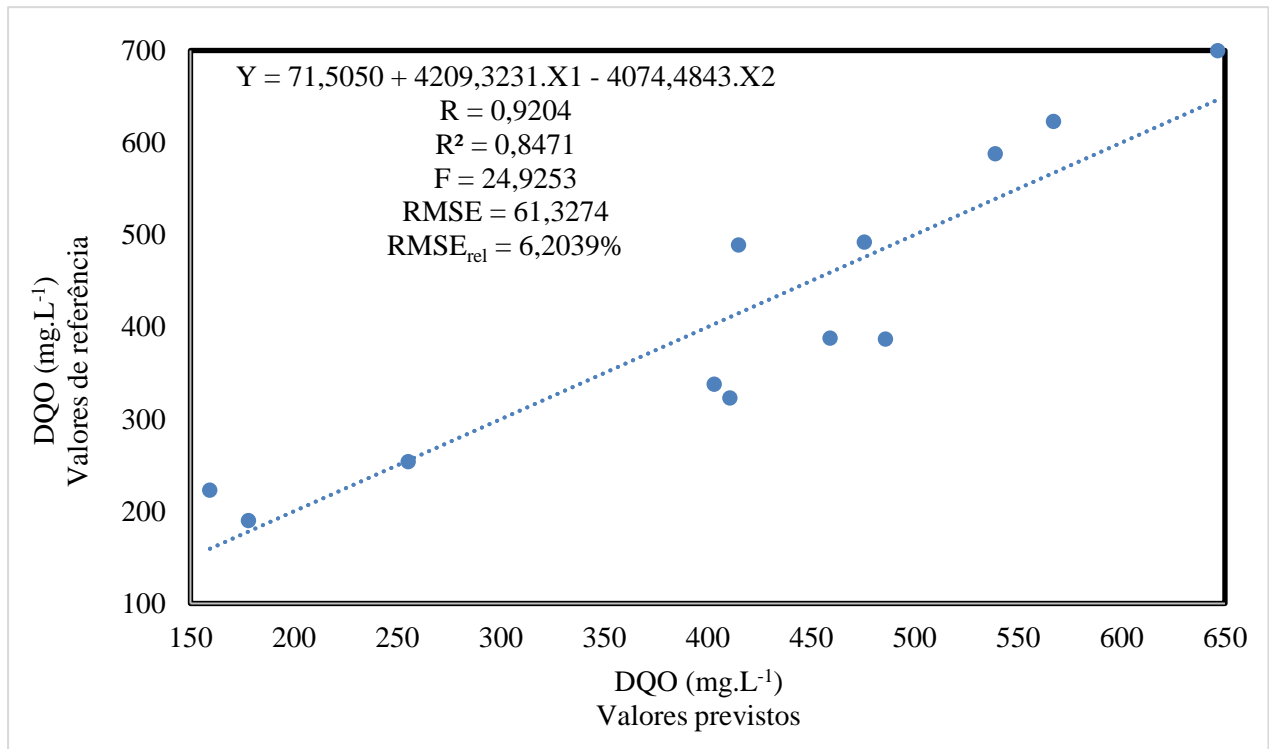
Na Tabela 12, são apresentadas as 5 melhores combinações de comprimento de onda encontradas pelo software que melhor podem ser utilizadas para prever as concentrações de DQO, baseados nas 12 amostras. São apresentados também os respectivos coeficientes de correlação linear múltipla (R), sendo que para esta calibração utilizou-se os comprimentos de onda que possuem o maior valor de R de todas as combinações.

Tabela 12 – Comprimentos de onda λ_1 e λ_2 (nm) e o coeficiente de correlação associado linear a equação de calibração da DQO - Cenário 3

Combinações	1°	2°	3°	4°	5°
λ_1 (nm)	400,0	228,0	228,0	228,0	228,0
λ_2 (nm)	696,0	696,0	684,0	690,0	704,0
R	0,9204	0,9198	0,9197	0,9197	0,9196

Na Figura 26, observam-se os valores de DQO medidos no laboratório empregando o método colorimétrico padrão (Valores de referência), e os valores medidos somente com a sonda (Valores previstos). Os coeficientes de correlação (R) e de determinação (R^2) obtidos foram de 0,9204 e 0,8471, respectivamente. O valor F da regressão foi de 24,949253 e F de significação 0,0214%, enquanto o Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) foi de 2,8171 e erro relativo de 6,2039%.

Figura 26 - Gráfico de dispersão da DQO (mg.L^{-1}): valores de referência (análise de laboratório) e valores previstos (medidos pela sonda). Coeficiente de correlação (R), coeficiente de determinação (R^2), valor F e Erro quadrático médio da estimativa (RMSE) – Cenário 3



Na Tabela 13 são apresentados o erro padrão e o Valor t dos coeficientes da regressão β_1 e β_2 . Estão explicitados os fatores de parametrização associados aos comprimentos de onda 400,0 nm e 696,0 nm, respectivamente, e também da interseção β_0 , valor quando todas as variáveis independentes são nulas.

Tabela 13 – Critérios estatísticos associados aos coeficientes de regressão da equação de previsão da DQO (mg.L^{-1}) – Cenário 3

	Coefficientes	Erro padrão	Valor t	Valor p
Interseção	71,5050	58,8350078	1,215348198	25,5152%
β_1 (400,0 nm)	4209,3231	601,019234	7,003641275	0,0063%
β_2 (696,0 nm)	-4074,4843	717,654411	-5,677501893	0,0303%

4.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Modelos que trabalham com dados de qualidade da água e que presumem relações lineares entre dados medidos e simulados, costumam ser examinados supondo que os erros de variância estão contidos somente nos valores simulados, e que os valores medidos não apresentam erros (WILLMOTT, 1981). No entanto, conforme apresentado por Harmel et al. (2006), erros acumulados ao longo do procedimento de obtenção dos dados de referência podem ocasionar erros significativos para o modelo. Esse, é portanto, um ponto que também deve ser observado com cuidado nos métodos de regressão linear.

A linha de regressão para uma variável dependente e múltiplas variáveis independentes é obtida através do método de regressão linear múltipla. A plotagem gráfica, da também chamada de linha de menor ajuste, é possível através da identificação dos coeficientes de regressão que melhor representem a equação da linha de regressão (LARSON; FARBER, 2010).

Através da análise das curvas apresentadas nas Figuras Figura 17e Figura 22, que representam os espectros de absorção das amostras utilizadas neste estudo, verifica-se um certo padrão impresso, característico do tipo de efluente. Fica evidente, também, que cada amostra possui seus próprios espectros de absorção. Ao relacionar com as Tabela 2 e Tabela 7, percebe-se que conforme aumentam as concentrações de DQO, Amônio como N e Ortofosfato como P da amostra, ou seja, quanto mais concentrada a amostra, maior a capacidade absorptiva da mesma.

As equações de calibração específica dos parâmetros DQO, PO₄-P e NH₄-N de todos os cenários, apresentaram valores de coeficientes de correlação múltipla (R) acima de 0,90, ou seja, acima do valor mínimo de 0,70 recomendado por Barbeta; Reis; Bornia, (2008), e também pelo fabricante da sonda. Entretanto, ressalta-se que apesar do alto grau de colinearidade entre os valores medidos e estimados, é importante também a plotagem do gráfico para identificação visual da proximidade dos dados medidos e da reta de regressão.

No estudo realizado por Broeke; Langergraber; Weingartner (2006), comparou-se dois tipos de calibração para identificação dos teores de nitrato, nitrito, DQO e SST. Verificou-se os valores de R² variando entre 0,1 e 0,4, para modelos que se baseavam em somente um único comprimento de onda, e entre 0,84 e 0,99, para modelos que utilizaram algoritmo para calibração multivariada. Como os picos de absorção das substâncias constantemente se sobrepõem, não é possível a distinção entre essas substâncias em modelos mais primitivos.

Verificou-se através das Figuras Figura 18, Figura 23 e Figura 26, que as calibrações específicas de **DQO** dos cenários 1, 2 e 3 registraram coeficientes R^2 de 0,9874, 0,8983 e 0,8471, respectivamente. Esses resultados, são portanto, acima dos valores encontrados na pesquisa de Hernández (2017), que foram de 0,6178, 0,4612, 0,7667, para a calibrações global, *off set* e local linear, respectivamente.

Conforme representado na Figura 18, o $RMSE_{rel}$ de 4,6754% do cenário 1 para a **DQO** apresentou-se como **muito bom**, segundo Brito et al. (2014), enquanto os cenários 2 e 3, das Figuras Figura 23 e Figura 26, apresentaram valores **bons**, de 12,0127% e 14,7333% para o mesmo parâmetro. Logo, verificou-se vantagem da calibração específica quando comparada aos valores encontrados por Hernández (2017) para a calibração global e local *offset*, que foram de 18,43% e 23,39%, respectivamente. Com exceção da calibração local linear, que apresentou um $RMSE_{rel}$ de 4,87%, somente inferior ao cenário 1.

Contudo, conforme concluído por Hernández (2017), a partir do monitoramento de uma ETE de médio porte utilizando espectroscopia para determinação *in situ* e em tempo real da DQO, a calibração global da sonda não registrou valores confiáveis para o efluente. Enfatizando, desta maneira, a importância de uma calibração global adaptada à realidade do esgoto brasileiro.

Em relação ao Ortofosfato como P (PO_4-P), na Figura 19, referente à calibração específica do cenário 1, verificou-se R^2 de 0,9900 e $RMSE_{rel}$ de 5,2103%. Enquanto na Figura 24, referente ao cenário 2, obteve-se um R^2 de 0,9744 e $RMSE_{rel}$ de 6,6105%. Portanto, caracterizou-se os erros das estimativas como **muito bom** para o cenário 1, e **bom** para o cenário 2, conforme Brito et al. (2014).

Em relação às curvas de calibração de Amônio como N (NH_4-N), na Figura 20, referente a calibração específica do cenário 1, verificou-se R^2 de 0,9873 e $RMSE_{rel}$ de 0,6393%. Já na Figura 25, referente ao cenário 2, obteve-se R^2 de 0,9754 e $RMSE_{rel}$ de 6,2039%. Segundo Brito et al. (2014), o cenário 1 foi caracterizado como **muito bom** e o cenário 2 como **bom**, no que diz respeito ao índice estatístico $RMSE_{rel}$.

Segundo a prova estatística **t-Student**, representada nas Tabelas Tabela 4, Tabela 5, Tabela 6, Tabela 9, Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 13, verificou-se que todas as curvas de calibração obtidas neste trabalho apresentaram valores t com valor p de significância abaixo de 5%, ou seja, os coeficientes de regressão adotados possuem influência no modelo com uma confiança de 95%. A magnitude do valor t (absoluto) indica a importância da contribuição do respectivo comprimento de onda para o resultado final, sendo assim, quando se adicionam

novas variáveis independentes à equação deve-se checar este parâmetro, visto que para valores t muito pequenos recomenda-se diminuir o número de variáveis independentes e calibrar novamente (HAIR JR, J.F. *et al.*, 2006).

Através do **teste F**, verificou-se que todas as curvas de calibração elaboradas neste trabalho apresentaram valores F com F da significância (valor p) abaixo de 5%, o que corresponde a um valor de confiança de 95%. Sendo assim, identificou-se existência de correlação linear significativa entre a variável dependente e as variáveis independentes (RENCHEER, 2008).

Ressalta-se que o R^2 é uma medida de quanto o modelo se ajusta amostra, portanto é normal que um número reduzido de amostras apresente valores elevados de R^2 . Portanto, como o objetivo é tornar o modelo mais aplicável às diferentes faixas de concentrações dos parâmetros de esgoto, é recomendado adicionar amostras ao modelo.

O método de regressão linear descreve a linha de regressão com base nos valores de referência, ou seja, possui a fragilidade de que não pode ser estendida para fora do domínio de atuação dos dados observados. Para compensar isso, **o método RLM necessita de um elevado número de amostras**. Portanto, é importante trabalhar com faixas de valores aceitáveis para alguns critérios estatísticos, visto que em alguns casos, o modelo com melhor capacidade de previsão não necessariamente é o que possui os melhores valores de R ou R^2 . Ou seja, **aumentar o número de comprimentos de onda do modelo para melhorar a colinearidade e diminuir o erro, pode ocasionar um sobreajuste (*overfitted*), se mostrando ineficaz em prever amostras desconhecidas**.

Quando comparado com o cenário 2, o cenário 3 é mais indicado para previsão da DQO devido a compensação da turbidez. Nota-se, por exemplo, que os dois comprimentos de onda da curva de calibração do cenário 2 foram muito próximos (334,0 nm e 336,0 nm) e, portanto, o modelo poderia não ser muito preciso para leitura de amostras turvas. **Para os parâmetros DQO, PO₄-P e NH₄-N, não faz sentido a comparação entre os cenários 1 e 2, por possuírem espaço amostral diferentes**.

Através dos critérios estatísticos apresentados, nota-se que os valores encontrados para **PO₄-P** e **NH₄-N**, em comparação com a DQO, indicam um melhor ajuste do modelo em relação as amostras. Entretanto, o que acontece é que os nutrientes estão sendo medidos de forma diferentes do que a DQO:

- A DQO é um parâmetro de estimação direta através da espectrometria UV/VIS, pois sabe-se que o pico de absorção ocorre entre 230-400 nm, portanto para melhorar isso, é realizada a compensação da turbidez na faixa de luz visível;
- O Amônio-N e o Ortofosfato-P são parâmetros estimados indiretamente, pois não possuem picos de absorção específicos. Portanto, o que o algoritmo do *software* possibilita é estimativa com base em correlação/covariância de propriedades ópticas de outros compostos, portanto é uma estimativa puramente estatística. Ou seja, teoricamente as medições destes parâmetros são menos precisas que a DQO para amostras desconhecidas. Outros compostos, como Nitratos e nitritos, por sua vez, possuem seus próprios picos de absorção, entretanto como o se objetiva a análise de efluente bruto, não é interessante o monitoramento das formas oxidadas de nitrogênio.

Os *Outliers* são pontos atípicos com relação aos demais elementos observados, sua presença pode ocasionar perturbações no modelo. São considerados *outliers* todos os pontos cujos erros do valor previsto em relação ao valor de referência sejam superiores ou inferiores a duas vezes o desvio padrão dos resíduos dos dados de pesquisa (MENDONÇA, 1998). Devido ao reduzido número de amostras utilizadas para a calibração, não foi adequado retirar os *Outliers*. Entretanto, quando se tem um número elevado de amostras, passa a ser interessante interpretar estes dados e realizar as devidas exclusões quando for julgado necessário.

Ressalta-se também que, qualquer elaboração de um modelo que represente dados observados em laboratório, ainda depende de uma avaliação prática que vai indicar os ajustes necessários e a capacidade preditiva do modelo. Ou seja, recomenda-se que a curva seja ajustada ao longo do tempo, inclusive para picos de concentração identificados no esgoto e também momentos de esgoto diluído.

Verificou-se então, o potencial de aplicação de tecnologia de espectrofotometria na faixa UV/VIS para monitoramento *in situ* em tempo real do efluente bruto de uma ETE. Entre as vantagens dessa tecnologia, ressalta-se que não necessita de produtos químicos para sua operação, possibilita a identificação da concentração de diversos parâmetros em uma única medição, e em obtém resultados intervalos de poucos segundos.

A captação de todo o espectro da absorbância pelos sensores espectrômetros de tipo UV/VIS é a principal diferença em relação a outras metodologias espectrométricas, especialmente àquelas que utilizam somente um ou dois comprimentos de onda, normalmente um próximo a 254 nm e outra para compensar a turbidez. Portanto, corresponde exclusivamente às substâncias orgânicas dissolvidas de tipo aromáticas e húmicas (KELLNER, POSNICEK,

2014), enquanto a faixa de absorção de DQO é entre 250-380 nm (LANGERGRABER; FLEISCHMANN; HOFSTÄDTER, 2003). Apesar do presente estudo ter se baseado somente nos valores de 2 comprimentos de onda (devido ao número reduzido de amostras), o método empregado para elaboração das curvas de calibração específica possibilita modelos multivariados.

O monitoramento do efluente bruto em tempo real, utilizando a tecnologia explorada neste trabalho, apresenta-se como uma aplicação viável dentro do contexto de IoT. A conexão de objetos através da internet, em conjunto com técnicas de instrumentação, controle e automação, possibilitam a concepção de ETEs “inteligentes”, propiciando a garantia de uma operação estável, eficiente, sem a presença de operadores e engenheiros *on site*.

Em termos práticos, o monitoramento de DQO e NH_4N na entrada do tratamento é um procedimento importante para ETEs aeróbias, pois possibilita o controle dos períodos de aeração de forma a economizar energia e, simultaneamente, melhorar a eficiência de tratamento. Uma vez que a aeração em excesso também pode, entre outros efeitos, ocasionar queda de pH do efluente tratado devido ao consumo de alcalinidade na etapa de nitrificação (aeróbia).

As medições de $\text{PO}_4\text{-P}$ do efluente de entrada, também possibilitam ajustes na dosagem de precipitantes químicos, como o Cloreto Férrico, e conseqüentemente de alcalinizantes, pois devido ao pH muito ácido do Cloreto Férrico (abaixo de 2), sua sobredosagem em momentos de redução da carga de fósforo ocasiona na redução do pH. Portanto, esse tipo de monitoramento para $\text{PO}_4\text{-P}$ propiciaria um aumento na eficiência de tratamento da ETE e a economia de produtos químicos.

Como desvantagens deste tipo de tecnologia, ressalta-se a complexidade de calibração e os elevados custos dos equipamentos. Por esses motivos, o monitoramento online e *in situ* de ETEs utilizando a espectrofotometria na faixa UV/VIS ainda é limitada no Brasil. Apesar do equipamento utilizado possibilitar a inclusão de mais valores de referência em uma calibração já existente para melhorar a precisão (*fine tuning*), é necessário um grande número de amostras que abranjam diversas variações de concentração do efluente, para que o equipamento passe a apresentar a mesma precisão das metodologias convencionais de monitoramento.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este estudo possibilitou a análise da aplicabilidade de uma sonda de espectrofotometria UV/VIS para monitoramento de esgoto sanitário. Além disso, este trabalho de conclusão de curso proporcionou a caracterização quantitativa do efluente bruto de uma ETE para DQO, PO₄- P e NH₄-N, a avaliação do método de calibração específica da sonda de espectrofotometria UV/VIS, e a comparação entre as vantagens e desvantagens com outras metodologias de calibração e monitoramento existentes.

Através do método de regressão de linear múltipla, verificou-se que as curvas de calibração obtidas estiveram dentro da faixa de índices estatísticos satisfatórios quando comparados com as referências adotadas. Ou seja, do ponto de vista operacional e prático, os métodos estatísticos de regressão linear podem ser usados no desenvolvimento de modelos de predições de concentrações. Entretanto, recomenda-se para aumentar a precisão, que se obtenha uma quantidade grande e representativa de dados (abrangendo uma grande faixa de concentração e de diversas condições climáticas).

No Brasil, estudos de aplicabilidade e calibração de sondas de espectrofotometria UV/VIS podem ser considerados como avanços nas técnicas de monitoramento de ETEs *in situ* e em tempo real para estações de grande porte. Uma vez que essa tecnologia permite resultados rápidos, de múltiplos parâmetros e sem consumo de reagentes.

Ainda que esses equipamentos não possibilitem a substituição das técnicas convencionais de monitoramento estipulado pelas órgãos reguladores, sua implantação pode ser uma alternativa para operação de sistemas de esgoto. Dessa maneira, é possível trabalhar de maneira automatizada no controle e otimização de processos em uma ETE, conectando objetos através da internet (IoT). Propiciando, ainda, alimentação das curvas de calibração específica continuamente com novos resultados, adaptando-se às possíveis alterações na composição de efluentes e aperfeiçoando sua precisão.

Além do aspecto de monitoramento de estações de tratamento de esgoto abordado neste trabalho, a tecnologia apresentada pode ser utilizada em outras aplicações. A mesma pode ser amplamente empregada para monitoramento de águas de abastecimento, águas subterrâneas, cursos de água naturais, e para identificar os mais variados tipos de parâmetros, como fármacos e agrotóxicos.

A partir deste estudo, segue algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Sugere-se que sejam coletadas no mínimo 24 amostras, possibilitando assim a elaboração de curvas de calibração baseadas nos valores de absorvância de mais do que 2 comprimentos de onda. A fim de permitir a comparação entre calibrações com diferentes quantidades de variáveis independentes;
- Recomenda-se também, que se realizem pesquisas voltadas a implementação em campo desta tecnologia. Com o intuito de trabalhar com os dados de monitoramento e identificar as melhorias práticas de operação que foram possibilitadas;
- Conforme aumenta-se o número de amostras do modelo, principalmente para o monitoramento de **PO₄-P** e **NH₄-N**, é possível testar diferentes configurações de calibração, de maneira a identificar os melhores comprimentos de onda que de fato estejam relacionados com **PO₄-P** e **NH₄-N**;
- Outra possibilidade de trabalho, consiste na calibração da sonda espectrofotométrica UV/VIS para identificação da qualidade da água de captação, antes de estações de tratamento de água.

6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, B. **Atlas esgotos : despolição de bacias hidrográficas** Atlas esgotos, 2017.

APHA. **Standard Methods for the examination of water and waste water** Washington, DC American Public Health Association, , 2005.

BAURÈS, E. et al. Fast characterization of non domestic load in urban wastewater networks by UV spectrophotometry. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 9, n. 9, p. 959–965, 2007.

BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011**, 2011.

BRITO, R. S. et al. In situ UV-Vis spectroscopy to estimate COD and TSS in wastewater drainage systems. **Urban water journal**, v. 11:4, p. 261–273, 2014.

BROEKE, J. VAN DEN; LANGERGRABER, G.; WEINGARTNER, A. On-line and in-situ UV/vis spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review. **Spectroscopy Europe**, v. 18, n. 4, p. 4–7, 2006.

CORNEJO, P. K. Environmental Sustainability of Wastewater Treatment Plants Integrated with Resource Recovery : The Impact of Context and Scale. n. September, p. 197, 2015.

DEVARSHI SHAH, Q. PETER HE., J. W. A spectroscopic chemometric modeling approach based on statistics pattern analysis. **Science Direct**, p. 369–374, 2018.

DEVORE, J. L. **Probabilidade Estatística para Engenharia e Ciências**. 8. ed. São Paulo: [s.n.].

DJURIS, J.; IBRIC, S.; DJURIC, Z. Chemometric methods application in pharmaceutical products processes analysis control. **Computer-Aided Applications in Pharmaceutical Technology**, p. 57–90, 2013.

DOBBS, R. A.; WISE, R. H.; DEAN, R. B. The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater. **Water Research**, v. 6, n. 10, p. 1173–1180, 1972.

ESTEVES, F. D. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: [s.n.].

FLEISCHMANN, N.; LANGERGRABER, G.; WEINGARTNER, A. On-line and in-situ measurement of turbidity and COD in wastewater using UV/VIS spectrometry. **S-Can.Asia**, 2001.

FROST, T. Quantitative analysis. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**,

p. 811–815, 2016.

GALLOT, S.; THOMAS, O. Fast and easy interpretation of a set of absorption spectra: theory and qualitative applications for UV examination of waters and wastewaters. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 346, n. 10–11, p. 976–983, 1993.

GELADI, P.; DÁBAKK, E. Computational methods and chemometrics in near infrared spectroscopy. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, p. 350–355, 2016.

GONÇALVES, FERNANDO BOTAFOGO; SOUZA, A. P. DE. **Disposição oceânica de esgotos sanitários: história, teoria e pratica**. Rio de Janeiro: [s.n.].

GONÇALVES, J. C. Homem-natureza: uma relação conflitante ao longo da história. **Saber academico**, v. 6, 2008.

GRUBER, G.; WINKLER, S.; PRESSL, A. Continuous monitoring in sewer networks an approach for quantification of pollution loads from CSOs into surface water bodies. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 12, p. 215–223, 2005.

GU, Y.; LI, Y.; LI, X.; LUO, P.; WANG, H.; WANG, X.; WU, J.; LI, F. . Energy self-sufficient wastewater treatment plants: feasibilities and challenges. **Energy Procedia**, v. 105, p. 3741–3751, 2017.

HAIR JR, J.F.; BLACK, W.C.; BABIN, B.J; ANDERSON, R. E. **Análise Multivariada de Dados**. 6^a ed. [s.l: s.n.].

HAN, H. et al. Data-driven intelligent monitoring system for key variables in wastewater treatment process. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 10, p. 2093–2101, 2018.

HANRAHAN, G.; UDEH, F.; PATIL, D. G. CHEMOMETRICS AND STATISTICS - Multivariate Calibration Techniques. In: PAUL WORSFOLD, A. T. AND C. P. (Ed.). . **Encyclopedia of Analytical Science**. 2nd. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2005.

HARMEL, R. D. et al. Cumulative uncertainty in measured streamflow and water quality data for small watersheds. **Transactions of the ASABE**, v. 49, n. 3, p. 689–701, 2006.

HARREMOES, P. et al. Wastewater treatment plants under transient loading- Performance, modelling and control. **Water Science and Technology**, v. 27, n. 12, p. 71–115, 1993.

HÉBERGER, K. Chemoinformatics—multivariate mathematical—statistical methods for data evaluation. In: K. VÉKEY, A. T. AND A. V. (Ed.). . **Medical Applications of Mass Spectrometry**. [s.l.] Elsevier B.V., 2008.

HERNÁNDEZ, O. A. D. Medição in situ e em tempo real da demanda química de

oxigênio em uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto. **29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 5, 2017.

HILL, S. A. Statistics. In: [s.l: s.n.]. p. 208–217.

HOATHER, R. C. Applications of Spectrophotometry in the Examination of Waters. **Proceedings of the Society for Water Treatment and Examination**, v. 2, p. 9–22, 1953.

HÖLLER, J.; TSIATSI, V.; BOYLE, D. **From Machine-to-Machine to the Internet of Things**. [s.l: s.n.].

IBGE. **Estimativas da população residente no Brasil e Unidades da Federação** Rio de Janeiro, 2015.

JENKINS, S. H. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Water Research**, v. 16, n. 10, p. 1495–1496, 1982.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied multivariate statistical analysis**. 3. ed. [s.l: s.n.].

KELLNER, POSNICEK, B. An Integrated Optical Measurement System for Water Quality Monitoring. **Procedia Engineering**, v. 87, p. 1306–1309, 2014.

KORENAGA, T. et al. Water Quality Monitoring System Using a Flow-Through Sensing Device. **Instrumentation, Control and Automation of Water and Wastewater Treatment and Transport Systems**, p. 625–630, 1990.

LANGERGRABER, G.; FLEISCHMANN, N.; HOFSTÄDTER, F. A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 63–71, 2003.

LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística aplicada**. [s.l: s.n.]. v. 4

LEE, P. A. V. D. S. On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes: state of art. **Water Science and Technology**, v. 47, p. 1–34, 2003.

LEPOT, M. et al. **Calibration of UV/Vis spectrophotometers: A review and comparison of different methods to estimate TSS and total and dissolved COD concentrations in sewers, WWTPs and rivers** **Water Research**, 2016.

LI, J. et al. A turbidity compensation method for COD measurements by UV–vis spectroscopy. **Optik**, v. 186, p. 129–136, 2019.

LOURENÇO, N. D. A espectroscopia ultravioleta-visível na prevenção de descargas não conformes de águas residuais industriais. **Engenharia Química - Indústria, Ciência e Tecnologia**, v. 4, 2006.

MAKSIMOVIC, M. Greening the Future: Green Internet of Things (G-IoT) as a Key

Technological Enabler of Sustainable Development. p. 283–313, 2018.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S. N. ; MICHOTTE, Y. .
K. L. **Chemometrics: a textbook**. [s.l: s.n.].

MENDONÇA, M. C. . **Estatística aplica à engenharia de avaliações e perícias**.
Fundamento ed. São Paulo: [s.n.].

MEREDITH, W. D. Recent Innovations in Instrumentation for Sewage Treatment
Plant Monitoring and Control. **Instrumentation, Control and Automation of Water and
Wastewater Treatment and Transport Systems**, p. 699–703, 1990.

MILONE, G. **Estatística geral e aplicada**. São Paulo: [s.n.].

MORIN, E. **O paradigma perdido: a natureza humana**. [s.l.] Publicações Europa-
América, 1987.

MRKVA M. Investigation of Organic Pollution of Surface Waters By Ultraviolet
Spectrophotometry. **Water Pollution Control Federation-J**, v. 41, n. 11 pt 1, p. 1923–1931,
1969.

NYBERG, U.; ASPEGREN, H.; ANDERSSON, B. Integration of on-line instruments
in the practical operation of the Klagshamn wastewater treatment plant. **Tillbaka till Vatten**,
v. 58, n. Univ. Gent, p. 235–244, 1993.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S. Process analytical chemistry: Applications of
ultraviolet/visible spectrometry in environmental analysis: An overview. **Applied
Spectroscopy Reviews**, v. 44, n. 3, p. 245–265, 2009.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; VON SPERLING, M. Avaliação de 166 ETES em operação
no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 2: influência de fatores de projeto e
operação. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 358–368, 2005.

OLSSON, G., NIELSEN, M., YUAN, Z., LYNNGAARD-JENSEN, A. & STEYER,
J. P. **Instrumentation, Control and Automation in Wastewater Systems**. London, UK: [s.n.].

P. A. BARBETTA; REIS, M. M.; BORNIA, A. C. **Estatística para Cursos de
Engenharia e Informática**. 2. ed. São Paulo: [s.n.].

PANG, J. et al. Intelligent control/operational strategies in WWTPs through an
integrated Q-learning algorithm with ASM2d-guided reward. **Water (Switzerland)**, v. 11, n.
5, 2019.

PEDERSEN, K. M.; KUMMEL, M.; SØEBERG, H. a Real Time Measurement
System for an Activated Sludge Wastewater Treatment Plant. **Instrumentation, Control and
Automation of Water and Wastewater Treatment and Transport Systems**, p. 171–178,

1990.

REALTECH. **Spectral Absorption Coefficient**. Disponível em: <<https://realtechwater.com/parameters/spectral-absorption/>>.

RENCHER, A. C. . S. G. B. **LINEAR MODELS IN STATISTICS**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

RIEGER, L. et al. Spectral in-situ analysis of NO₂, NO₃, COD, DOC and TSS in the effluent of a WWTP. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 11, p. 143–152, 2004.

ROSSO, D.; LARSON, L. E.; STENSTROM, M. K. Aeration of large-scale municipal wastewater treatment plants: State of the art. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 7, p. 973–978, 2008.

ROSSO, T. C. A.; DIAS, A. P. ANÁLISE DOS ELEMENTOS ATÍPICOS DO SISTEMA DE ESGOTO – SEPARADOR ABSOLUTO – NA CIDADE DO RIO DE JANEIRO. **Engevista**, v. 13, p. 177–192, 2011.

ROTÁRIA DO BRASIL. **Rotária do Brasil**. Disponível em: <<http://brasil.rotaria.net/>>. Acesso em: 13 jul. 2020.

SEVIOUR, R. J.; MINO, T.; ONUKI, M. . The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. **FEM Microbiology Reviews**, v. 27, p. 99–127, 2003.

SPERLING, M. VON. **Principios Basicos do Tratamento de Esgotos**. [s.l: s.n.].

SPERLING, M. VON. **Principios do tratamento biológico de águas residuarias: Introdução á qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. [s.l: s.n.].

SPERLING, M. VON. **Wastewater Characteristcs, Treatment and Disposal**. [s.l.] IWA, 2007.

TCHOBANOGLOUS G.; BURTON F. L.; STENSEL H. D.; METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. [s.l: s.n.].

THOMAS, O. et al. Advanced uv examination of wastewater. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 17, n. 3, p. 251–261, 1996.

THOMAS, O. et al. Wastewater quality monitoring. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 16, n. 7, p. 419–424, 1997.

THOMAS, O.; BAURÈS, E.; POUET, M. F. UV spectrophotometry as a non-parametric measurement of water and wastewater quality variability. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 40, n. 1, p. 51–58, 2005.

THOMAS, O.; BURGESS, C. **UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater**. [s.l: s.n.].

THOMAS, O.; CONSTANT, D. Trends in optical monitoring. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 1–8, 2004.

THOMSEN, H. A.; KISBYE, K. N and P on-line meters: Requirements, maintenance and stability. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 147–157, 1996.

TOIFL, M.; DIAPER, C.; HALLORAN, R. O. **Review of process and performance monitoring techniques applicable to large and small scale wastewater recycling systems**CSIRO: Water for a Healthy Country National Research Flagship, , 2010.

WILLMOTT, C. J. ON THE VALIDATION OF MODELS. **Physical Geography**, p. 184–194, 1981.

WON, S. G. & RA, C. S. **Biological nitrogen removal with areal-time control strategy using moving slope changes of pH(mV)- and ORP-time profiles**Water Research 45, , 2011.

YUAN, Z. et al. Sweating the assets – The role of instrumentation, control and automation in urban water systems. **Water Research**, v. 155, p. 381–402, 2019.

ZADOROJNIY, A. et al. IBM cognitive technology helps Aqualia to reduce costs and save resources in wastewater treatment. **Interfaces**, v. 47, n. 5, p. 411–424, 2017.

ZIMMERMAN, J. B.; MIHELICIC, J. R.; SMITH, J. Global stressors on water quality and quantity. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 12, p. 4247–4254, 2008.