

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

PIERRE ANDRÉ DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA
DETERMINAÇÃO DE DQO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS E
QUIMIOMETRIA**

CURITIBA

2023

PIERRE ANDRÉ DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE DQO
POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS E QUIMIOMETRIA**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Química do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador: Profa. Dra. Poliana Macedo dos Santos.

CURITIBA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



PIERRE ANDRE DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE DQO POR
ESPECTROSCOPIA UV-VIS E QUIMIOMETRIA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Analítica.

Data de aprovação: 09 de Agosto de 2023

Dra. Poliana Macedo Dos Santos, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Erika Pereira Felix, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Marco Antonio Dos Santos Farias, Doutorado - Universidade Federal de São Carlos (Ufscar)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 11/08/2023.

Dedico este trabalho à minha amada
esposa, pelo incentivo, paciência e
compreensão nos momentos de minha
ausência.

AGRADECIMENTOS

Infelizmente, há limites de caracteres para esta seção, por isso já peço desculpas antecipadamente às pessoas que me apoiaram nesta jornada e não foram mencionadas, mesmo assim, sintam-se lembradas por mim durante todo este trajeto.

Agradecimentos mais do que especiais para a minha esposa Jaqueline Barni por sempre me apoiar, incentivar e estar presente em todas as etapas desta jornada e a minha família que sempre acreditou em mim.

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Poliana Macedo dos Santos, por todo o suporte e incentivo no desenvolvimento do trabalho.

À Sanepar, que cedeu gentilmente as amostras e, em especial, à toda equipe do laboratório da ETE Belém, liderada pela Maria Ecleia Ribeiro Terres. Um grande muito obrigado pelas amostragens e cuidado com as análises de referência.

À Rúbia do LAMAQ, por conseguir agendar e ceder o laboratório para que eu pudesse fazer as análises aos finais de semana.

Ao time da JG Química, empresa que trabalho, que sempre me apoiou, incentivou e ajudou a buscar as amostras durante minhas viagens a trabalho (Obrigado Zé!! Obrigado Camila!!).

Um grande muito obrigado a todos os que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

SANTOS, Pierre André dos. **Desenvolvimento de um método analítico para determinação de DQO por espectroscopia UV-Vis e quimiometria.** Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2023.

Com o avanço da química analítica de processos e a demanda por análises rápidas e sem preparo de amostras, novos métodos de análises vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de substituir os clássicos, realizados em laboratório. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método simples e rápido para quantificação da demanda química de oxigênio (DQO) utilizando a espectroscopia de ultravioleta e visível (UV-Vis) combinado com a análise multivariada. Modelos de regressão foram obtidos com amostras de efluentes domésticos coletadas em sete estações de tratamento de esgotos da Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar). Ao todo foram coletadas 289 amostras, durante aproximadamente um ano e meio. A partir de uma análise exploratória utilizando o método de análise por componentes principais (PCA) foi possível observar uma certa tendência de separação entre as amostras de acordo com o tipo de tratamento utilizado nos efluentes. Modelos de regressão foram obtidos utilizando o método de mínimos quadrados parciais (PLS). O modelo global, obtido utilizando as amostras provenientes das setes estações de tratamento, apresentou um valor de RMSEC, RMSECV e RMSEP igual a 13,76, 14,07, 15,14 mg/L O₂, respectivamente. Modelos locais também foram obtidos, utilizando amostras de estação de tratamentos com características similares, também foram desenvolvidos, porém não foi observado uma melhora significativa nos valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o método desenvolvido permite a determinação de DQO em efluentes domésticos tratados de forma simples e rápida. As análises podem ser realizadas de forma direta, sem a necessidade de nenhuma etapa de preparo de amostra e, conseqüentemente, sem geração de resíduos. Desta forma, este método pode ser aplicado em analisadores de processos on-line ou in-line e também para analisadores portáteis.

Palavras-chave: DQO; PLS; quimiometria; espectroscopia UV-Vis.

ABSTRACT

SANTOS, Pierre André dos. **Development of an Analytical Method for COD Determination Using UV-Vis Spectroscopy and Chemometrics.** Master's degree Dissertation – Graduated Program in Chemistry, Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2023.

With the advancement of process analytical chemistry and the demand for quick and no-conditioning sample analyses, new analytical methods have been developed with the aim of replacing classical ones, realized in laboratory. In this context, the objective of this study was to develop a simple and rapid method for quantifying the chemical oxygen demand (COD) using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) combined with multivariate analysis. Regression models were obtained using samples of domestic effluents collected from seven sewage treatment plants operated by the Paraná Sanitation Company (Sanepar). A total of 289 samples were collected over approximately a year and a half. Through exploratory analysis using the principal component analysis (PCA) method, a certain separation trend among the samples was observed based on the type of treatment used in the effluents. Regression models were obtained using the partial least squares (PLS) method. The global model, developed using samples from all seven treatment plants, exhibited values of RMSEC, RMSECV, and RMSEP equal to 13.76, 14.07, and 15.14 mg/L O₂, respectively. Local models were also developed, using samples from treatment plants with similar characteristics, but no significant improvement was observed in the RMSEC, RMSECV, and RMSEP values. Based on the results obtained, it can be concluded that the developed method allows for the simple and rapid determination of COD in treated domestic effluents. The analyses can be performed directly, without the need for any sample preparation steps, and consequently, without generating waste. Therefore, this method can be applied in online or in-line process analyzers, as well as in portable analyzers.

Keywords: COD; PLS; chemometrics; UV-Vis spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenho esquemático de um reator UASB.....	14
Figura 2 – Exemplo de uma ETE padrão.....	15
Figura 3 – Esquema da análise tradicional de DQO por titulometria e colorimetria...20	
Figura 4 – Representação da decomposição da matriz de dados X em escores (T) e loadings (V), de acordo com o modelo PCA.....	24
Figura 5 – Representação do modelo PLS.....	25
Figura 6 – Histograma da distribuição dos valores de DQO nas amostras.....	28
Figura 7 – a) Espectros UV-Vis das soluções padrão de DQO e b) respectiva curva em 281nm.....	31
Figura 8 – Espectros UV-Vis das amostras entre 250 e 350nm	32
Figura 9 – Curva analítica obtida por UV-Vis com leitura no comprimento de onda de 254 nm.....	33
Figura 10 – Espectro UV-Vis das amostras (a) originais e (b) pré-processados	34
Figura 11 – Gráfico de escores PC1 x PC2.....	35
Figura 12 – Gráfico de escores PC1 x PC2.....	36
Figura 13 – Gráfico de Escores das PC1 x PC2.....	36
Figura 14 – Gráficos de loadings PC2.....	37
Figura 15 – Estruturas de moléculas correlacionadas à DQO	38
Figura 16 – RMSECV em função do número de LVs.....	39
Figura 17 – Gráficos iniciais de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T ² de Hotelling para os conjuntos de calibração e validação.	40
Figura 18 – Gráficos de a) Resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T ² de Hotelling após 1 ^a etapa	40
Figura 19 – Gráficos de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T ² de Hotelling após 2 ^a etapa.	41
Figura 20 – Gráficos de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T ² de Hotelling após 3 ^a etapa.	41
Figura 21 – Gráficos de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T ² de Hotelling após 4 ^a etapa.	42
Figura 22 – Gráficos de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T ² de Hotelling após finalizar remoção de <i>outliers</i>	43
Figura 23 – Gráfico de correlação entre os valores medidos vs previstos.....	44
Figura 24 – Vetor de Regressão do modelo PLS	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras Coletadas.....	28
Tabela 2 – Comparação dos resultados obtidos por UV-Vis com leitura em 281nm e método de referência.	31
Tabela 3 – Comparação dos resultados obtidos por UV-Vis com leitura em 254nm e método de referência	33
Tabela 4 – Dados de erros relativos obtidos no método de referência e demais métodos reportados na literatura	34
Tabela 5 – Absorções típicas de alguns grupos cromóforos no UV-Vis	38
Tabela 6 – Comparação entre métodos disponíveis na literatura para trabalhos similares ao desta pesquisa	45
Tabela 7 – Comparação entre RPD deste trabalho e de outros na literatura	46
Tabela 8 – Resultados obtidos com modelos PLS mais grupos de amostras restritos	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. Tratamento de Efluentes	12
2.2. Padrões de Qualidade para o Lançamento de Efluentes	15
2.2.1. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	18
2.2.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	19
2.2.3. Novos Métodos Analíticos na Determinação da DQO.....	21
2.3. Quimiometria	23
2.3.1. Análise de Componentes Principais (PCA)	23
2.3.2. Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS).....	25
3. OBJETIVOS	27
3.1. Objetivos Gerais	27
3.2. Objetivos Específicos	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Análise de Referência	27
4.2. Amostras	27
4.3. Análises UV-Vis	29
4.4. Análise Univariada	29
4.5. Análise Multivariada	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Análise Univariada	30
5.2. Análise Multivariada	34
5.2.1. Modelos de Regressão	39
6. CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de constante avaliação dos parâmetros de controle de qualidade de efluentes de forma rápida e segura e a busca por métodos “ambientalmente amigáveis” tem estimulado a pesquisa por novas metodologias de análise. Neste contexto, a química analítica desempenha um importante papel por ser responsável pelo desenvolvimento e proposição de novos procedimentos de análises em diversas áreas, incluindo a química ambiental (SKOOG *et al.*, 2005). Ao realizar a escolha de um método e do equipamento analítico mais apropriado para a medição, alguns fatores devem ser considerados como a disponibilidade de amostra, dificuldades relacionadas ao seu preparo, sensibilidade, seletividade, exatidão e precisão requeridas, custo e frequência analítica (VASCONCELOS, 2019).

Dentre os métodos analíticos atualmente existentes para análises químicas pode-se citar os “*off-line*”, “*at-line*”, “*on-line*”, “*in-line*” e “*non-invasive*” (TREVISAN e POPPI, 2006). Nas análises *off-line* (método laboratorial convencional), as amostras são coletadas e levadas para o laboratório. No entanto, esta forma de análise tem perdido espaço, devido a necessidade de rápidas respostas, com redução no consumo de solventes/reagentes e quantidade de resíduos gerados, bem como a redução e/ou eliminação dos processos analíticos laboriosos de preparo da amostra. Neste sentido, as análises *in-situ* (no local) vem ganhando espaço na literatura podendo ser realizadas através do uso de equipamentos portáteis (análise *at-line*) ou através da instalação de dispositivos na própria planta (análise *on-line* ou *in-line*).

Atualmente existe um grande número de técnicas que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de métodos de análises *at-line*, *on-line* e *in-line*, destacando-se as técnicas que utilizam técnicas de menor complexidade instrumental, como espectroscopia de fluorescência atômica (ZOU *et al.*, 2018), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) (CHEN, B. *et al.*, 2014), Raman (JEHLIČKA e CULKA, 2022), infravermelho próximo (NIR) (DEIDDA *et al.*, 2019; MODROÑO *et al.*, 2017) e médio (MIR) (XIAO *et al.*, 2022).

A combinação da espectrometria UV-Vis, amplamente difundida em análises de águas e efluentes (OJEDA e ROJAS, 2009; CURTI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2020; MAI *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2022), com métodos quimiométricos, para obtenção de modelos de regressão, colabora para o desenvolvimento de um método analítico simples, rápido e seguro para quantificação de demanda química de oxigênio (DQO) em

amostras de efluentes sanitários tratados, cujo método convencional é moroso e gera uma grande quantidade de resíduos químicos perigosos (APHA; AWWA; WEF, 2017) e se faz importante para a modernização da análise no contexto operacional e ambiental das estações de tratamento de efluentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tratamento de Efluentes

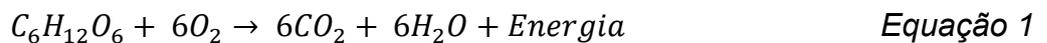
Efluente líquido é o termo designado para caracterizar os despejos líquidos resultantes de diversas atividades, podendo ser sanitário ou industrial. O esgoto sanitário, ou esgoto doméstico, é de origem residencial ou comercial, enquanto que o esgoto industrial, são águas residuais originárias do uso da água em processos produtivos fabris (CETESB, 2018; BRASIL, 2023). Todo efluente, antes de retornar para os corpos hídricos, deve obedecer às características de lançamento previstas na resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e suas alterações (BRASIL, 2021). Desta forma, o efluente precisa receber um adequado tratamento para garantir tais características.

O tratamento de efluentes é um conjunto de métodos que tem como objetivo reduzir a quantidade de poluentes nele presente. Este tratamento é realizado nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) ou Esgotos (se efluente sanitário). Desta forma, uma ETE é uma planta operacional que realiza a remoção de poluentes do esgoto, os quais poderiam causar uma deterioração da qualidade dos corpos hídricos (FUNASA, 2007; SALVATO *et al.*, 2003).

Uma ETE basicamente é constituída de um tratamento preliminar, primário e secundário. Em alguns casos, também se faz necessário um tratamento terciário (DAVIS, 2010; SALVATO *et al.*, 2003). O tratamento preliminar é constituído unicamente por processos físicos e tem como objetivo a remoção de sólidos em suspensão (sólidos grosseiros e areia) através da utilização de grelhas e de crivos grossos (gradeamento) e desarenação. Já o tratamento primário tem como objetivo remover sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos flutuantes (CETESB, 2018; BAIRD e CANN, 2012). Esta etapa do tratamento é constituída unicamente por processos físico-químicos como floculação e sedimentação.

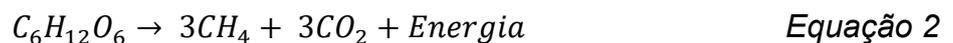
No tratamento secundário, também chamado de tratamento biológico, ocorre a remoção da matéria orgânica por meio de processos biológicos, com diversos microrganismos como protozoários e fungos. Esta etapa pode envolver processos aeróbios (baseados em microrganismos que utilizam oxigênio para seu crescimento) ou anaeróbios (com microrganismos sem a necessidade de oxigênio para seu desenvolvimento) (VON SPERLING, 2016, SALVATO *et al.*, 2003).

Em sistemas aeróbicos, a principal reação envolvida para a redução de carga orgânica biodegradável é:



Há diversos processos biológicos aeróbicos utilizados para a construção do tratamento secundário, sendo que os principais, de acordo com a CETESB (2018), são filtro percolador de baixa e alta carga. Neste sistema, o efluente escoava pelo filtro, percolando camadas de suporte contendo os microrganismos depuradores até o fundo do filtro. Um outro sistema utilizado são os biodiscos, que são discos com material biológico que giram lentamente no tanque contendo efluente, possuindo uma parte imersa e outra não. Também existem os lodos ativados, que podem ser de aeração prolongada ou tradicional. Neste sistema, o lodo, que contém os microrganismos degradadores da matéria orgânica agregado em forma de flocos, está disperso no efluente, dentro de um tanque de aeração. Por fim, existem também as lagoas de estabilização, que podem ser em diversos formatos, possuindo zonas aeradas, facultativas entre outros. Nas lagoas de estabilização, o efluente escoava lentamente enquanto ocorre a autodepuração naturalmente, após altíssimo tempo de retenção (SALVATO *et al.*, 2003; CETESB, 2018).

Em condições anaeróbicas, a matéria orgânica é convertida em gás carbônico e metano (equação 2):

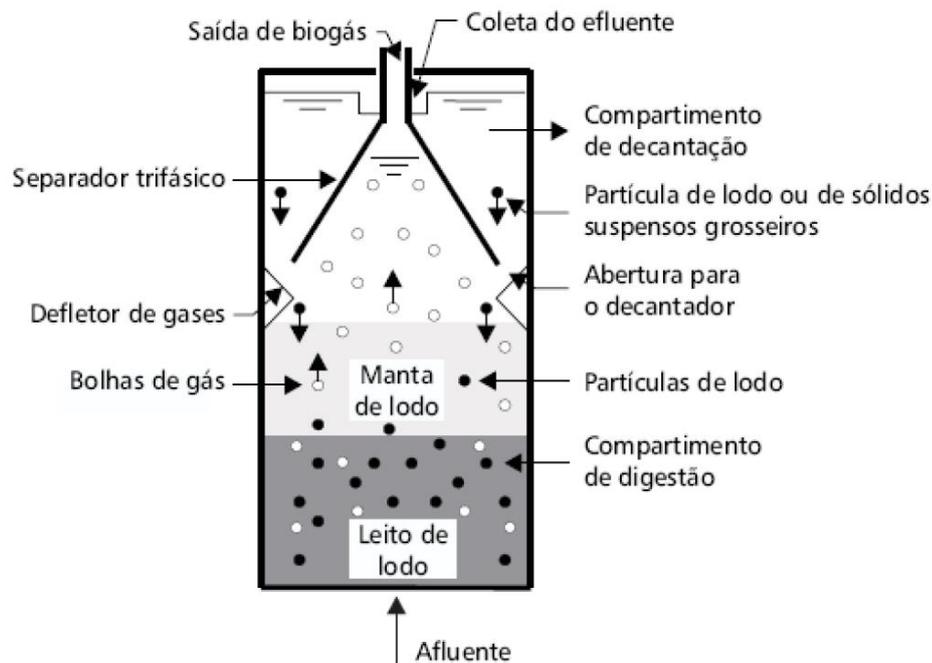


Este processo acontece em duas fases. Na primeira, denominada acidogênica, ocorre a conversão da matéria orgânica em ácidos orgânicos por bactérias conhecidas como acidogênicas. E, na segunda, denominada metanogênica, ocorre a conversão

dos ácidos orgânicos em metano e gás carbônico por bactérias metanogênicas (VON SPERLING, 2016).

Da mesma forma que os processos aeróbios, há diversos processos anaeróbios utilizados no tratamento de efluentes, sendo que dentro dos principais processos listados pela CETESB (2018), o reator de manta de lodo (também conhecido como *UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket* ou RAFA – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) é um dos mais utilizados. Neste sistema, o lodo está disperso no efluente e a degradação da matéria orgânica presente no efluente ocorre no leito e na manta de lodo. Neste sistema, o efluente (neste caso, afluente) é “injetado” no reator pela parte inferior, conforme ilustrado na figura 1 (SALVATO *et al.*, 2003; CETESB, 2018).

Figura 1 – Desenho esquemático de um reator UASB.

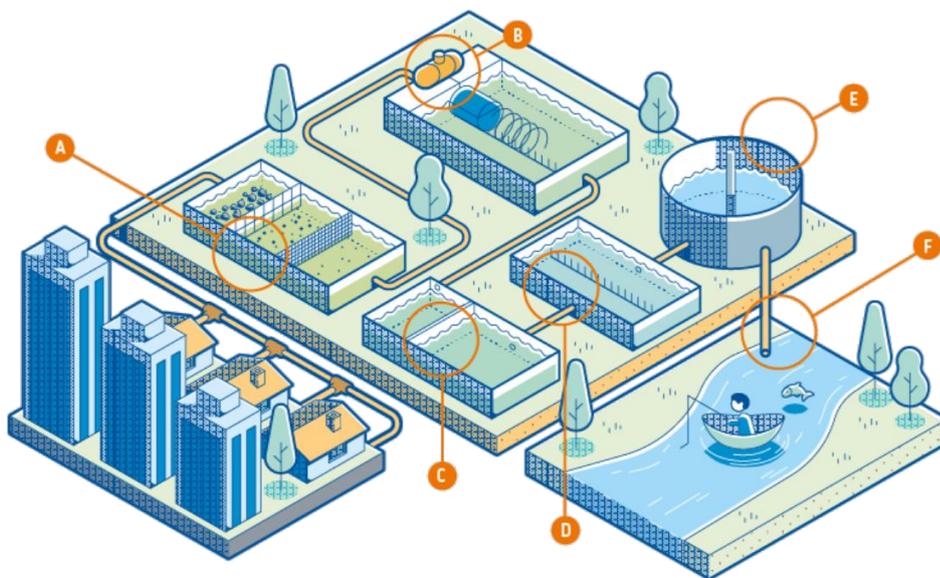


Fonte: CETESB (2018).

Por fim, o tratamento terciário, também chamado de tratamento avançado, é utilizado para obter um efluente de alta qualidade com a remoção de tudo que não foi tratado nos tratamentos anteriores. Os métodos mais comuns de tratamento terciário são lagoas de maturação, desinfecção, processos de remoção de nutrientes e filtração final (BAIRD e CANN, 2012).

O dimensionamento de uma ETE, seja para efluentes sanitários ou industriais, deve-se preceder de uma caracterização do efluente, para que cada etapa do tratamento possa ser dimensionada de acordo com o pré-requisito do efluente tratado (DAVIS, 2010; VON SPERLING, 2014; CETESB, 2018). A figura 2 mostra um exemplo de ETE, com a sinalização das etapas básicas de tratamento. O tratamento preliminar é mostrado nos pontos A (gradeamento) e B (caixa de areia) do processo, o tratamento primário é representado pela letra C (decantador primário), sendo as letras D (tratamento biológico) e E (decantador secundário) processos relacionados ao tratamento secundário e o descarte, que é o emissário do efluente tratado, é representando pelo ponto F.

Figura 2 – Exemplo de uma ETE padrão.



Fonte: BRK (2023). Adaptado pelo Autor.

2.2. Padrões de Qualidade para o Lançamento de Efluentes

A Resolução CONAMA nº 430/2011, que altera e complementa a CONAMA 357/2005, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, sendo que no artigo 16 há a indicação das condições e dos parâmetros mínimos, as quais são listadas a seguir (BRASIL, 2023):

- a) pH 5 a 9;
- b) temperatura $\leq 40^{\circ}\text{C}$, sendo que a variação de temperatura não exceda 3°C do corpo receptor no limite da zona de mistura;

- c) materiais sedimentáveis (1 hora em cone *Inmhoff*) ≤ 1 mL/L. Os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes para lagos e lagoas;
- d) vazão máxima $\leq 1,5$ vez a vazão média do período de atividade diária;
- e) óleos e graxas: minerais ≤ 20 mg/L. Vegetais e animais ≤ 50 mg/L;
- f) ausência de materiais flutuantes;
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% da DBO do efluente, sendo possível ser menor, porém deve haver um estudo que comprove que não haverá danos ao processo de autodepuração do corpo hídrico receptor.
- h) Cromo hexavalente $\leq 0,1$ mg/L Cr⁺⁶
- i) Cromo trivalente $\leq 1,0$ mg/L Cr⁺³
- j) Mercúrio total $\leq 0,01$ mg/L Hg
- k) Nitrogênio amoniacal total $\leq 20,0$ mg/L N
- l) Prata total ≤ 1 mg/L Ag
- m) Benzeno $\leq 1,2$ mg/L
- n) Clorofórmio $\leq 1,0$ mg/L
- o) Tolueno $\leq 1,2$ mg/L
- p) Xileno $\leq 1,6$ mg/L

Dentre estes parâmetros, a matéria orgânica presente nos efluentes é o principal constituinte poluidor dos despejos nos corpos hídricos, sendo que a DBO e a DQO, medidas indiretas da matéria orgânica são as medições mais utilizadas (VON SPERLING, 2014). O artigo 16 da Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2023), diz que a remoção de DBO deve ser de, no mínimo, 60% da DBO do efluente inicial a ser tratado de qualquer origem, porém não estabelece limites máximos de matéria orgânica no corpo hídrico em função da DQO.

No entanto, para efluente sanitário é permitido lançamentos de até 120mg/L O₂ de DBO, podendo ultrapassar este limite caso o tratamento atinja a remoção de 60% da DBO (BRASIL, 2023). Ainda nesta Resolução, diz que estes limites possam ser ultrapassados desde que haja um estudo de autodepuração do corpo hídrico, mantendo a qualidade do corpo hídrico receptor, conforme previsto na Resolução 357/2005, do CONAMA (BRASIL, 2021).

Apesar da legislação federal não estabelecer os limites máximos de matéria orgânica para o lançamento do efluente, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem estes limites. Por exemplo, a resolução 021/09 da Secretaria de Estado

de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Paraná (SEMA/ PR), estabelece que os efluentes de uma estação de tratamento poderão ser lançados desde que tenha no máximo 225mg/L O₂ DQO (PARANÁ, 2021), enquanto que no Rio Grande do Sul os limites máximos de DQO no efluente de lançamento são em função da vazão diária, sendo o limite máximo permitido de 330mg/L O₂ DQO em vazão inferior a 100m³/dia (RIO GRANDE DO SUL, 2022). Em São Paulo, o efluente pode ser lançado desde que possua valor carga orgânica equivalente menor do que 60mg/L O₂ DBO (SÃO PAULO, 2022). De acordo com Von Sperling (2014), idealmente, faz-se necessário sempre fazer uma consulta com o órgão ambiental estadual para conhecer a caracterização do efluente quanto a quantificação da matéria orgânica presente no efluente lançado nos corpos hídricos.

No cenário das leis ambientais europeias, a quantificação de DQO ou DBO permitida para lançamento em corpos hídricos não são mencionadas, sendo que cada nação-membro deve propor, com base nos requisitos das Diretiva relativa ao tratamento de águas residuais urbanas (Diretiva 91/271/CEE) e Diretiva de Emissões Industriais (Diretiva 2010/75/EU) (UNIÃO EUROPEIA, 2023a/b). Em Portugal, por exemplo, os limites de máximos de DQO e DBO são 150mg/L O₂ e 40mg/L O₂, respectivamente (PORTUGAL, 2023). Na Itália e Espanha, os limites máximos são de 125mg/L O₂ para DQO e 25mg/L O₂ para DBO para tratamento de esgotos, sendo que na Itália há os limites de 160mg/L O₂ e 40mg/L O₂ para DQO e DBO, respectivamente, para efluentes de origem industrial tratados (ESPANHA, 2023; ITÁLIA, 2023).

Nos Estados Unidos, há a diretriz *Clear Water Act* (Lei da Água Limpa, tradução livre), que é o regulamento ambiental voltado para a qualidade de águas da Agência de Proteção do Meio Ambiente dos Estados Unidos (EPA - *Environmental Protection Agency*). Nesta diretriz existe a obrigação do monitoramento constante da qualidade do despejo no corpo hídrico receptor, de forma que evite assim a descaracterização do mesmo (EPA, 2023). No Código de Regulamentos Federais (CFR - *Code of Federal Regulations*), no parágrafo 40, os EUA determinam que ETEs que possuem tratamento secundário, o valor médio em 30 dias não deve ultrapassar de 30mg/L O₂ e valor médio em sete dias não pode ser superior a 45mg/L O₂ (EUA, 2023). Ainda no mesmo texto, a análise de DQO ou COT (carbono orgânico total) podem substituir as análises de DBO, desde que, mostrem a relação, dentro do histórico de análises, entres os resultados.

2.2.1. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A análise de DBO é usada para determinar o oxigênio requerido para oxidar a matéria orgânica biodegradável a CO₂, em águas e efluentes, através da atividade microbiológica (APHA, AWWA, WEF, 2017). A DBO é referida normalmente como mg/L O₂ consumido por um período de tempo, sendo o período de cinco dias, incubado a 20°C, o teste mais utilizado que tem indicação de DBO_{5,20} (CETESB, 2018; APHA, AWWA, WEF, 2017). O método consiste, resumidamente, em coletar uma alíquota da amostra de efluente, se sanitário, irá conter naturalmente os microrganismos considerados no teste, caso contrário será necessário adicionar uma “semente” de microrganismos. Como se trata de um processo microbiológico, vários outros reagentes devem ser adicionados para evitar reações indesejadas, principalmente para evitar a nitrificação e inibir residual de oxidantes na amostra, como o nitrato e o sulfato. Antes e após a incubação, o oxigênio dissolvido é medido por titulação ou por sensor de oxigênio dissolvido. O valor de DBO é encontrado de acordo com a equação 3, onde D₁ é a medida oxigênio dissolvido da amostra antes da incubação, D₂ é a medida de O₂ dissolvido após a incubação, S é o oxigênio inoculado juntamente com a semente (se não ouve uso da semente S= 0), V_s é o volume da semente, em mL, e P é a fração decimal volumétrica da amostra.

$$BOD_{5,20} \frac{mg}{L} = \frac{D_1 - D_2 - (S \cdot V_s)}{P} \quad \text{Equação 3}$$

Há também o método respirométrico (APHA, AWWA, WEF, 2017), onde a medição do oxigênio consumido pelos microrganismos é feita diretamente por diferença de pressão da garrafa de análise fechada sobre temperatura e agitação constante. Este ensaio ocorre de forma similar ao citado anteriormente, sendo alterada a forma da medição do oxigênio dissolvido, que é através da pressão. Neste método, a amostra encubada necessita de agitação constante, uma amostra “branco” e o medidor chamado respirômetro.

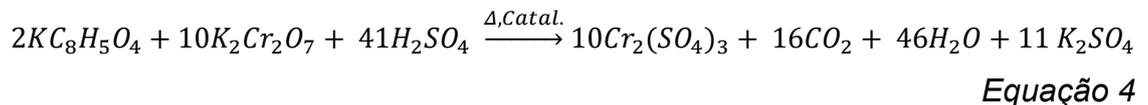
Atualmente, há diversos equipamentos que já medem diretamente a DBO e reportam o resultado em mg/L O₂ DBO e possuem mecanismos para ter uma previsão do resultado após dois dias de incubação e/ou acompanhamento da curva respirométrica, como o *Hach*[®] *BODTrak II*[®] (HACH, 2023) e *Lovibond*[®] *BD600*[®] (LOVIBOND, 2023). Porém os fabricantes recomendam aguardar o resultado após os

cinco dias de incubação, conforme orienta o método padronizado (APHA, AWWA, WEF, 2017).

2.2.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO pode ser definida como a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente na água (CORBITT, 1999). Desta forma, a DQO é um parâmetro muito utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas e caracteriza-se como um parâmetro particularmente importante por estimar o potencial poluidor de efluentes domésticos e industriais (BAIRD e CANN, 2012).

Para a estimativa do teor de material orgânico em águas, os métodos mais utilizados baseiam-se na oxidação química da matéria orgânica através do emprego de um reagente fortemente oxidante, como, por exemplo, o dicromato de potássio em meio ácido (BAIRD e CANN, 2012). A reação principal pode ser representada, de forma simplificada, pela equação química a seguir (Equação 4), onde o hidrogenoftalato de potássio é usado para representar a matéria orgânica (GEERDINK *et al.*, 2017).

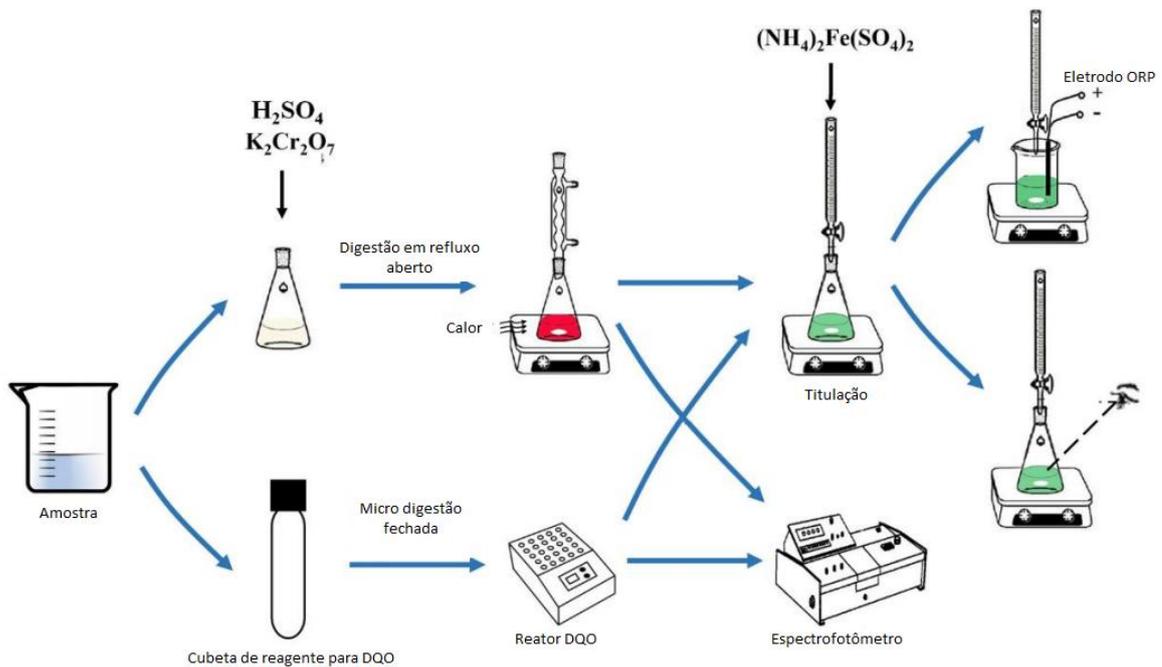


Este método é o referenciado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Métodos Padronizados para a Análise de Águas e Efluentes, em tradução livre) para análise de DQO (APHA, AWWA, WEF, 2017). O método consiste em oxidar a amostra com excesso conhecido de solução padrão primário de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) sob aquecimento, em meio de ácido sulfúrico concentrado e sulfato de prata como catalisador. Após duas horas, é possível determinar a DQO por método titulométrico ou colorimétrico (APHA, AWWA, WEF, 2017). No método titulométrico, emprega-se uma solução padrão de sulfato ferroso amoniacal $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ como titulante e solução de ferroína, para sinalizar o ponto final da titulação. Enquanto que no método colorimétrico, a quantidade de Cr^{3+} formada é quantificada por espectrometria na região do visível com leitura em 600 nm ou 420nm. Em ambos métodos, a quantidade de matéria orgânica oxidável, expressa

como equivalente em oxigênio (mg/L O₂), é proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumida na oxidação da matéria orgânica podendo ser entendida como uma “medida” da quantidade de matéria orgânica na amostra analisada.

Um resumo das etapas envolvidas na determinação da DQO por estes métodos tradicionais pode ser visualizado na figura 3. A partir desta figura, observa-se que ambos métodos apresentam o mesmo princípio e utilizam os mesmos reagentes.

Figura 3 – Esquema da análise tradicional de DQO por titulometria e colorimetria



Fonte: MA (2017). Adaptado pelo autor.

Apesar destes métodos serem amplamente utilizados em análises de rotina, estes métodos são demorados e estão na contramão dos princípios preconizados pela química verde, onde um dos pilares é a redução de resíduos tóxicos (BAIRD e CANN, 2012). O resíduo químico resultante destas determinações apresenta elevadas concentrações de Cr³⁺ e Cr⁶⁺, além dos íons Ag⁺ e Hg²⁺ (utilizados para minimizar a interferência de cloretos) e pH fortemente ácido (APHA, AWWA, WEF, 2017).

Para contornar essas desvantagens, algumas modificações têm sido propostas. Por exemplo, o uso da radiação micro-ondas ou ultrassônica para a digestão das amostras e o uso do atóxico cério IV em vez de cromo VI como agente oxidante (GEERDINK *et al.*, 2017). No entanto, nenhuma modificação conseguiu eliminar a etapa de preparo de amostra. Além disso, muitas vezes a quantificação é realizada por titulometria, que resulta em uma baixa reprodutibilidade à análise e é

difícil automatizar. Neste sentido, métodos que permitam uma análise direta ou que minimizem a etapa de preparo de amostra têm sido propostos. Uma breve discussão sobre as técnicas analíticas recentemente utilizadas para a determinação de DQO será apresentada a seguir, no item 2.2.3.

2.2.3. Novos Métodos Analíticos na Determinação da DQO

Nos últimos anos, diversos métodos analíticos vêm sendo propostos para quantificação de DQO, destacando-se a aplicação dos métodos eletroquímicos (YIN *et al.*, 2021; JING *et al.*, 2012; AI *et al.*, 2004), espectroscópicos (LIMA, 2012; CHEN, H. *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2020; YAO *et al.*, 2009) e, mais recentemente, o uso da análise por imagens digitais (NÓBREGA *et al.*, 2019).

Dentre os métodos eletroquímicos, pode-se citar a aplicação de sensores de liga de níquel-cobre (NiCu) (JING *et al.*, 2012), de cobre (LIAO *et al.*, 2020), eletrodos modificados com nanopartículas (NPs) de cobre (YANG *et al.*, 2011; ELFEKY *et al.*, 2022) e dióxido de chumbo (AI *et al.*, 2004). Outros trabalhos reportam o uso de eletrodos de nanotubo de carbono contendo diferentes eletrocatalisadores inorgânicos (Ni, NiCu, CoO e CuO/AgO) (GUTIÉRREZ-CAPITÁN *et al.*, 2015), entre outros. Os benefícios da utilização dos mesmos são respostas rápidas, precisas e de baixo custo. Além disso, alguns dispositivos são portáteis, permitindo que as análises sejam realizadas *in-situ*. Como exemplo podemos citar o sensor portátil desenvolvido por Liao e colaboradores (2020). O sistema é composto por: (i) um sensor eletroquímico, (ii) detector e (iii) um smartphone. O dispositivo foi aplicado para determinação da DQO em amostras reais, apresentando um limite de detecção de 9 mg/L.

Yin e colaboradores (2021) desenvolveram um sensor microfluídico de baixo custo e confiável para determinação de DQO. O dispositivo miniaturizado (8 mm × 10 mm) é constituído por um eletrodo de referência Ag/AgCl, contra eletrodo Pt e eletrodos de trabalho PbO₂. O sensor apresentou limite de detecção de 2,05 mg.L⁻¹ e uma alta frequência analítica. Cada análise levou em torno de 2 segundos.

Uma outra forma de análise que permite o desenvolvimento de dispositivos portáteis é o uso da análise de imagens digitais. Nóbrega e colaboradores (2019) desenvolveram um sensor funcionalizado de papel com nanopartículas de prata (AgNPs) para determinar a DQO em águas residuais. O método baseou-se na

alteração de cor do sensor, de amarelo para cinza, após sua exposição ao efluente. O sensor foi aplicado em amostras de efluentes reais, onde os valores de DQO variaram de 66 a 1160 mg/L O₂. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos pelo método titulométrico e não foi observada diferença estatística entre os valores em um nível de confiança de 95%.

Outra técnica bastante utilizada na determinação de DQO é a espectroscopia da região do ultravioleta e visível (UV-Vis) (CAO *et al.*, 2014; CHEN, B. *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2016). Um dos primeiros métodos desenvolvidos para quantificação da DQO utilizando a técnica de UV-Vis foi proposto por Mrkva em 1983 (MRKVA, 1983). O método consistia na correlação entre a absorbância medida em 254 nm (com correção da absorbância em função da turbidez) e o valor da DQO (obtido pelo método do dicromato de potássio e o do permanganato de potássio). As correlações obtidas, superiores à 0,8, indicaram a possibilidade dessa técnica analítica para a determinação da DQO de forma rápida e precisa.

Métodos mais recentes exploram cada vez mais o uso da UV-Vis com a quimiometria para desenvolvimento de modelos de regressão para determinação de DQO devido a melhor correlação por análise multivariada de dados (CHEN, B. *et al.*, 2014). H. Chen e colaboradores (2011) estudaram e obtiveram êxito ao desenvolver um método de determinação de DQO em amostras de indústria de papel e celulose com uso de espectrometria UV e quimiometria. Modelos de calibração foram obtidos utilizando a ferramenta quimiométrica de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, *Partial Least Squares*) e apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,99 na faixa linear de 0 a 405 mg/L O₂.

Mai *et al.* (2017) também desenvolveram um método para determinação de DQO utilizando espectros de UV e ferramentas quimiométricas. O método foi aplicado na quantificação de DQO em efluentes oriundos de indústria têxtil. Os modelos de regressão foram obtidos utilizando os métodos de Regressão por Componente Principal (PCR, do inglês *Principal Component Regression*) e PLS. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o modelo desenvolvido com PLS ofereceu uma melhor resposta, com um erro relativo médio de cerca de 5%. Os autores ainda destacam a vantagem grande do método que não necessita de nenhuma etapa de preparo da amostra.

2.3. Quimiometria

A Quimiometria, que teve seu uso alavancado pelo desenvolvimento dos microprocessadores na década de 70, pode ser definida como um campo interdisciplinar da química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar condições ótimas de medidas e experimentos ou extrair o máximo de informação de dados químicos, aplicada na Química Analítica (FERREIRA, 2015; GEMPERLINE, 2006).

Os modernos equipamentos analíticos utilizados na Química Analítica geram muitos dados simultaneamente, como os dados espectrais e cromatogramas, sendo impossível analisa-los simultaneamente, perdendo, dessa forma, muitos dados analíticos relevantes (CORDELLA, 2022). Utilizando técnicas quimiométricas, com o apoio de computadores, é possível manipular uma grande quantidade de dados, obtendo informações analíticas relevantes (MILLER, J.N. e MILLER, J.C., 2005), sendo fundamental para a criação de métodos multivariados de regressão e reconhecimento de padrões (FERREIRA, 2022).

Os principais métodos quimiométricos a serem aplicadas no desenvolvimento de novas estratégias analíticas são de reconhecimento de padrão não supervisionado ou análise exploratória, com grande uso do método de análise de componentes principais (PCA, *Principal Components Analysis*) (BRERETON, 2000), de reconhecimento de padrão supervisionado ou classificação, com destaque ao método de modelagem independente de analogia de classes (SIMCA, *Soft Independent Modeling of Class Analogy*) e análise discriminante com método de mínimos quadrados parciais (PLS-DA, *Partial Least Squares Discriminant Analysis*) (BRERETON e LLOYD, 2014), e de calibração multivariada, com grande relevância para o PLS (BRERETON, 2000). A seguir, será apresentado uma breve descrição dos métodos que serão utilizados neste trabalho.

2.3.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

PCA é um dos métodos mais importantes, utilizados e simples da Quimiometria (BRERETON, 2003; SOUZA e POPPI, 2012; MANLY e ALBERTO, 2016). A PCA é uma ferramenta de análise exploratória que tem como objetivo reduzir o conjunto de dados, comprimindo-o através da representação do conjunto de dados em um novo

sistema de eixos, denominados componentes principais (PC, *Principal Component*) (FERREIRA, 2015; OLIVIERI, 2018).

Matematicamente, a PCA é explicada como uma decomposição da matriz X (conjunto de amostras) nas matrizes: escores (ou “scores”, matriz T), pesos ou “loadings” (matriz P) e resíduos (E). Tal decomposição é mostrada na equação 3, onde os escores representam as coordenadas das amostras no sistema de eixos formados pelos componentes principais, enquanto os pesos representam as coordenadas das variáveis (OLIVIERI, 2018).

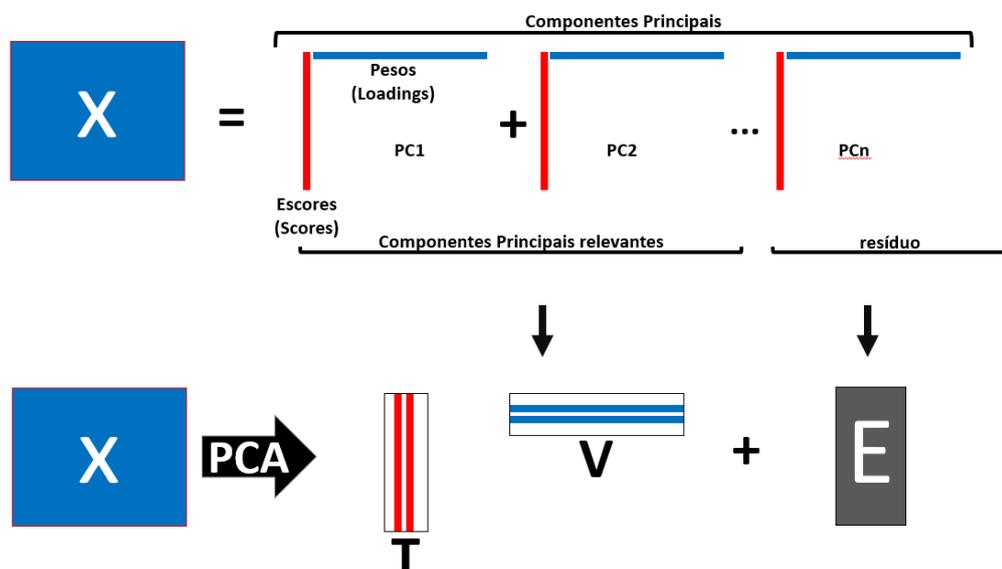
$$X = TP^T + E \quad \text{Equação 3}$$

Um dos algoritmos que é utilizado para realização da PCA é a decomposição por valores singulares (SVD, *Singular Value Decomposition*). No SVD, uma matriz X é decomposta em um produto de outras três matrizes U , S e V^T (equação 4), sendo que as matrizes U e V são quadradas e ortonormais enquanto a matriz S é retangular com os elementos fora da diagonal iguais a zero (SOUZA e POPPI, 2012).

$$X = USV^T \quad \text{Equação 4}$$

Onde: V é a matriz dos pesos e o produto das matrizes $U * S$ corresponde à matriz T dos escores.

Figura 4 – Representação da decomposição da matriz de dados X em escores (T) e loadings (V), de acordo com o modelo PCA



Fonte: FERREIRA (2022). Adaptado pelo autor.

A partir da análise do gráfico dos escores é possível verificar os agrupamentos ou tendências de agrupamento entre as amostras analisadas, que poderiam ser de difícil visualização nos dados originais. Pode ainda destacar amostras cujo comportamento seja muito diferente do restante do conjunto (OLIVIERI, 2018). No gráfico de pesos é possível verificar qual variável é importante para a descrição deste ou daquele conjunto de dados (OLIVIERI, 2018; CORDELLA, 2022).

2.3.2. Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS)

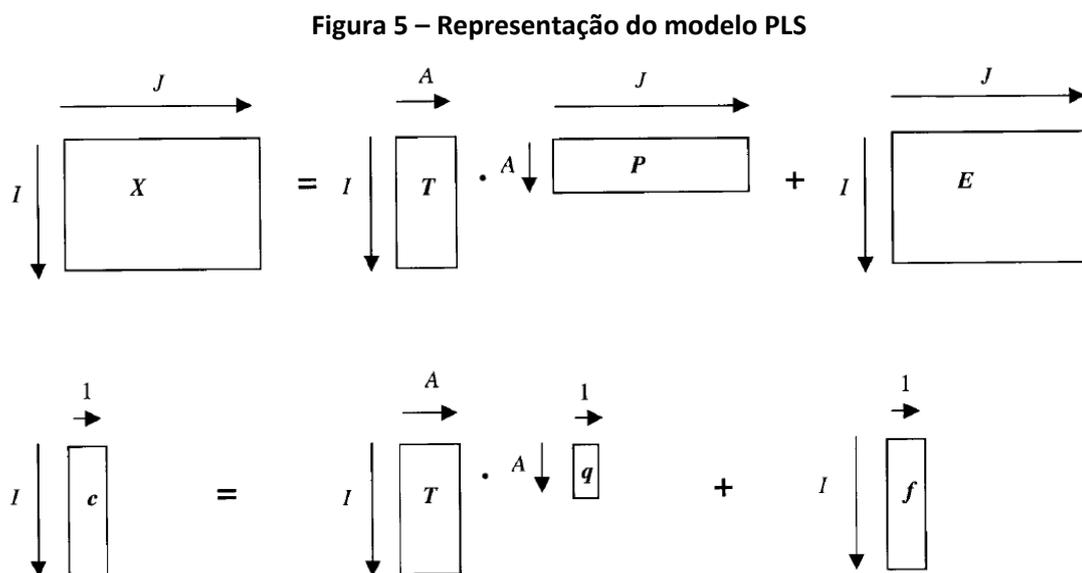
A PLS é apresentada como a maior técnica de regressão de dados multivariados e mais popular e utilizada da Quimiometria (BRERENTON, 2003; FERREIRA, 2015; SOUZA *et al.*, 2013). Neste método, a matriz de variáveis dependentes X e o vetor Y contendo a propriedade de interesse são decompostos simultaneamente utilizando PCA (equação 5 e 6):

$$X = TP' + E \quad \text{Equação 5}$$

$$Y = UQ' + F \quad \text{Equação 6}$$

Em que T e U correspondem às matrizes dos escores e P e Q definem os *loadings*, de X e Y , respectivamente. E e F são os resíduos.

A figura 5 mostra uma ilustração que representa a construção do modelo PLS.



Fonte: BRERENTON (2000).

A etapa seguinte consiste em encontrar uma relação linear entre os escores de X e Y, como descrito na equação 7. A melhor relação linear entre os escores destas matrizes é obtida através de novas projeções, como rotações. Assim, as componentes do modelo passam a ser denominadas “Variáveis Latentes” (VL ou LV, *Latent Variables*) devido à quebra da ortogonalidade entre elas (WOLD *et al.*, 2001; MEHMOOD *et al.*, 2012; FERREIRA, 2015).

$$y = bt \quad \text{Equação 7}$$

Em que b é o vetor de coeficientes de regressão do modelo.

Para a criação do modelo PLS, é crucial ter o número ótimo de VL, o que normalmente é feito por um procedimento chamado validação cruzada (“cross validation”), no qual uma (*leave-one-out*) ou um grupo de amostras (*e.g. venetian blind, random subsets, contiguous blocks*) são retiradas do conjunto de calibração, e então essas amostras são previstas no modelo PLS subsequente ajustado utilizando apenas as amostras restantes (FERREIRA *et al.*, 1999; KUMAR, 2021). O número de LVs final do modelo PLS geralmente será definido no menor erro de previsão das amostras ao longo da validação cruzada (*Root Mean Square Error of Cross-Validation, RMSECV*), equação 8 (WOLD *et al.*, 2001; OLIVIERI, 2018; KUMAR, 2021).

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum(y_p - y_e)^2}{n}} \quad \text{Equação 8}$$

Em que y_p e y_e são os valores previstos pelo modelo PLS e os de referência, respectivamente, e n o número de amostras.

Após a seleção do número de variáveis latentes, o modelo de regressão pode ser construído e deve ser validado, empregando amostras que não participaram da calibração (validação externa). Nesta etapa, um erro quadrático médio de validação ou predição (RMSEV ou RMSEP) é calculado, de maneira similar à equação 8, onde os valores previstos para essas amostras devem ser concordantes com os valores reais (KUMAR, 2021).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um método espectrométrico UV-Vis associado a métodos quimiométricos para determinação de DQO em amostras de efluentes sanitários tratados.

3.2. Objetivos Específicos

a) Aplicar o método quimiométrico de PCA, nos espectros obtidos por UV-vis, visando identificar agrupamentos naturais das amostras;

b) Desenvolver modelos de calibração multivariada (PLS) com os espectros obtidos por UV-vis, visando quantificar DQO em amostras.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Análise de Referência

A quantificação de DQO das amostras foi realizada de acordo com o procedimento interno da Sanepar, que segue o *Standard Methods 5220D*, empregando a oxidação com dicromato de potássio em meio ácido, digestão em 150°C em refluxo fechado e quantificação por espectrofotometria no comprimento de onda de 620 nm. Estas análises foram realizadas no laboratório da ETE Belém, utilizando reagentes prontos em tubos *Hach® TNT® (Hach Company®*, Estados Unidos da América) e espectrofotômetro *Hach® DR3900® (Hach Company®*, Estados Unidos da América).

4.2. Amostras

As amostras foram gentilmente fornecidas pela Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar). As amostras foram coletadas em sete estações de tratamento de esgotos (ETE): Belém, Lapa, São Jorge, Santa Quitéria, Fazenda, Contenda e Rio dos Patos. As coletas foram realizadas no período de jan/2022 a jun/2023. O total de amostras coletadas em cada ETE e o sistema operacional de tratamento disponível em cada uma delas podem ser visualizadas na tabela 1.

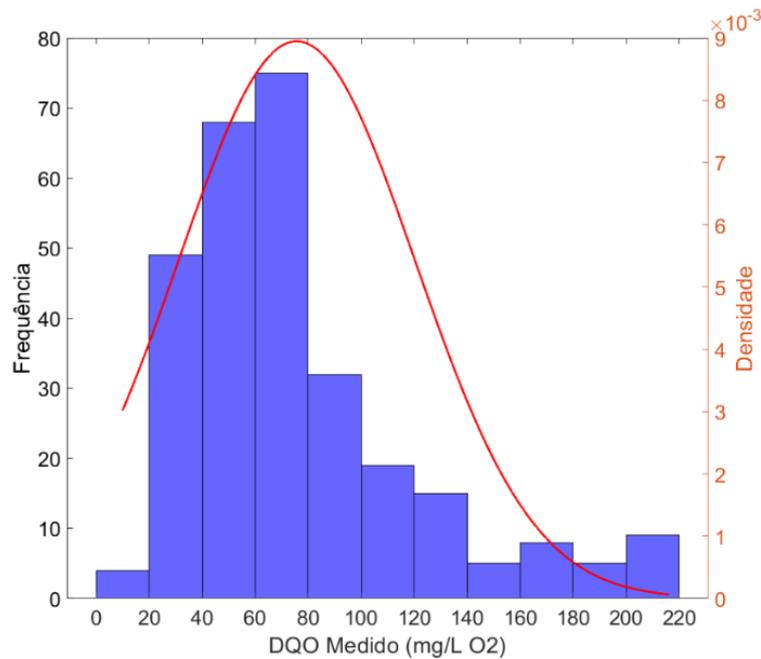
Tabela 1 – Amostras Coletadas

ETE	Número de amostras	Faixa de DQO (mg/L O ₂)	Sistemática de tratamento
Belém	89	10 - 158	Lodos Ativados de Aeração Prolongada
Fazenda	40	80 - 216	Reator Anaeróbio + Lagoa Aerada + Lagoa Decantação
Contenda	18	40 - 112	Reator Anaeróbio + Filtro Percolador
Lapa	43	21 - 124	Reator Anaeróbio + Filtro Percolador
Rio dos Patos	20	46 - 139	Reator Anaeróbio + Filtro Percolador
São Jorge	42	36 - 130	Reator Anaeróbio + Físico-químico Flotador Remoção Fósforo
Santa Quitéria	41	36 - 146	Reator Anaeróbio + Físico-químico Flotador Remoção Fósforo
TOTAL	289	10 - 216	

Fonte: O Autor (2023) com dados de ANA (2022) e SANEPAR (2023).

As amostras coletadas possuem valores de DQO distintos entre a faixa de 10 a 216 mg/L O₂, sendo a ETE Belém a maior contribuinte com 30,8% das amostras e a ETE Contenda, a menor, com 6,2% das amostras. A figura 6 mostra o histograma da distribuição dos valores de DQO nas amostras, e é possível visualizar um maior número de amostras na faixa de 20 a 80 mg/L O₂.

Figura 6 – Histograma da distribuição dos valores de DQO nas amostras



Fonte: Autor (2023)

4.3. Análises UV-Vis

A obtenção dos espectros das amostras foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR, sendo utilizado o espectrômetro UV-Vis, modelo *Cary 50Conc*, marca *Varian*[®] (Atual *Agilent*[®], Estados Unidos da América). Os espectros foram obtidos pelo método de varredura, entre 200 e 800 nm, em triplicata.

4.4. Análise Univariada

Para as análises univariadas, uma curva analítica, de 20 a 150 mg/L O₂ (de acordo com a faixa de amostras obtidas até a data a análise univariada) foi obtida a partir da diluição de um padrão de DQO 1000 mg/L O₂, marca *SpecSol*[®] (*Quimlab*, Brasil). Os valores de absorvância para a curva analítica foram obtidos nos comprimentos de onda 254 e 281 nm.

4.5. Análise Multivariada

As análises quimiométricas foram realizadas no software *MatLab*[®] versão R2022b (MathWorks Inc, Estados Unidos da América), utilizando o pacote *PLS_Toolbox 9.2* (Eigenvector Research Inc, Estados Unidos da América).

Para o desenvolvimento dos modelos (PCA e PLS), utilizou-se a região de 210 a 350 nm e aplicou-se o pré-processamento de primeira derivada (polinômio grau 2 e janela de 15) e, em seguida, os dados foram centrados na média.

Inicialmente, modelos de PCA foram obtidos com o objetivo de avaliar agrupamentos de amostras entre si (agrupamento pela origem/ ETE), por sistemas de tratamento e por princípio microbiológico adotado no tratamento.

Modelos de regressão foram desenvolvidos utilizando a ferramenta quimiométrica PLS. Para isso, o conjunto de dados foi dividido em calibração e validação utilizando o algoritmo Onion (OLSSON *et al.*, 2004, POONGAVANAM *et al.*, 2008), sendo destinadas 75% das amostras para o conjunto de calibração. O método utilizado na validação cruzada foi o método de venezianas (*Venetian Blinds*), aplicando o número 3 para a janela e 5 para data splits (separação dos dados). O número de variáveis latentes foi selecionado a partir da visualização do menor valor de RMSECV das amostras do conjunto de calibração, obtido pela validação cruzada.

A detecção de amostras anômalas foi realizada a partir da análise dos gráficos de resíduos de Student vs influência e T^2 de Hotelling vs resíduos Q. Foi considerado *outlier* as amostras que apresentaram altos valores de resíduos de Student, Q e T^2 de Hotelling, levando em consideração um intervalo de confiança de 99%. Para isso, o modelo foi construído e os outliers foram excluídos do conjunto de calibração. Em seguida o modelo foi reconstruído com as amostras restantes e foi feita uma nova identificação de outliers. Este procedimento foi feito em cinco etapas, sendo as duas primeiras baseadas na remoção de amostras que extrapolaram os limites de +/-3 para resíduos de Student e as três seguintes, removendo as amostras que apresentaram altos T^2 de Hotelling e resíduos Q. O modelo foi finalizado mesmo que, ainda após a quinta etapa de exclusão, possuísse novos outliers (DA SILVA, 2014; SOARES *et al.*, 2017). A avaliação de *outliers* no conjunto de validação externa (predição/teste) foi realizada da mesma forma.

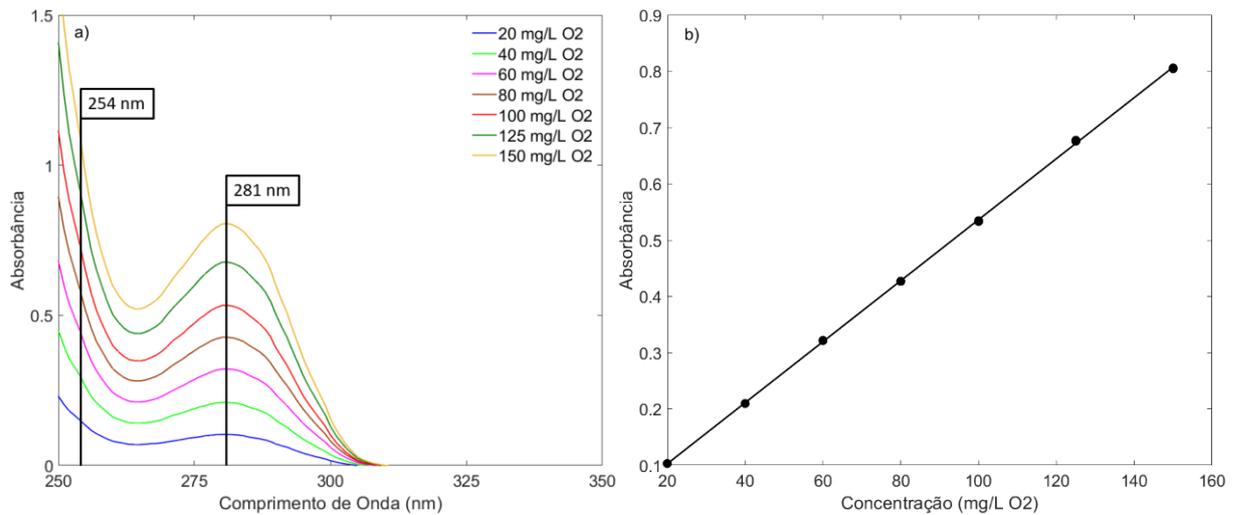
A avaliação dos modelos foi realizada a partir dos valores do erro quadrático médio de calibração (RMSEC, *Root Mean Square Error of Calibration*), RMSECV, RMSEP e coeficiente de determinação (R^2).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Univariada

Primeiramente, uma análise univariada foi realizada para avaliar a possibilidade da utilização deste método para realização da quantificação de DQO. Na figura 7 têm-se os espectros de absorção UV-Vis das soluções padrões de DQO na faixa de concentração de 20 a 150 mg/L O_2 (Figura 7a) e a respectiva curva analítica (Figura 7b). Como é possível verificar na Figura 7a, o espectro apresenta uma absorção máxima no comprimento de onda de 281 nm que pode ser atribuído aos diversos grupos cromóforos na estrutura do hidrogenoftalato de potássio (PAVIA *et al.*, 2012), soluto da solução padrão de DQO. Na Figura 7b observa-se que o incremento da absorbância em 281 nm tem uma relação linear com a concentração de DQO. Assim, o método apresentou um faixa linear de 20 a 150 mg/L O_2 , descrito pela equação matemática $y = 0,0054x - 0,0056$.

Figura 7 – a) Espectros UV-Vis das soluções padrão de DQO e b) respectiva curva em 281nm.



Fonte: O Autor (2023)

Em seguida, o método foi aplicado para determinação de DQO em oito amostras de efluentes provenientes de sete ETE diferentes, que foram coletadas na data da elaboração da curva analítica. Na Tabela 2 estão apresentados os valores de DQO encontrados empregando-se o método proposto, os obtidos empregando-se o método de referência e os respectivos erros relativos. As análises revelaram que a concentração de DQO obtida com o método proposto apresentou um erro relativo médio maior que 21% quando comparado com os valores de referência. Além disso, observa-se um erro sistemático com valores de DQO sempre abaixo dos valores obtidos pelo método de referência.

Tabela 2 – Comparação dos resultados obtidos por UV-Vis com leitura em 281nm e método de referência.

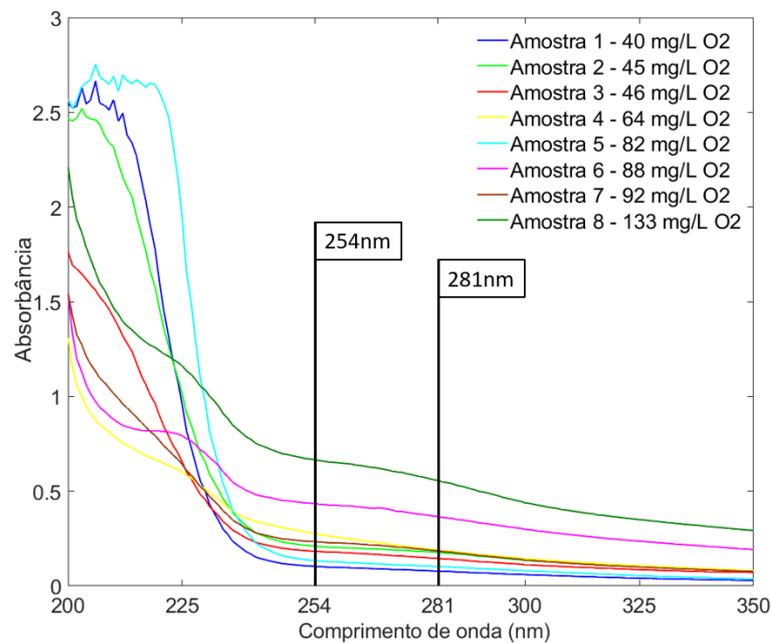
Amostra	ETE	Referência (mg/L O ₂)	UV 281nm (mg/L O ₂)	Erro relativo (%)
1	Belém	40	15,6	- 60,9
2	Lapa	45	32,8	- 27,1
3	Rio dos Patos	46	27,9	- 39,3
4	São Jorge	64	35,8	- 44,0
5	Belém	82	20,2	- 75,3
6	Santa Quitéria	88	68,8	- 21,8
7	Contenda	92	35,4	- 61,5
8	Fazenda	133	104,5	- 21,4

Fonte: O autor (2023)

Esta diferença pode estar relacionada com a alteração do perfil dos espectros da solução padrão de DQO e das amostras reais. Conforme mostrado na figura 8, os

espectros das amostras reais não apresentam um pico definido com absorvância máxima em 281 nm, ou proporcionalidade na absorvância em 254nm, como da solução padrão de DQO. Uma vez que a amostra de efluente possui uma matriz complexa e incontáveis compostos orgânicos, que possuem diversos grupos cromóforos da região UV que absorvem em diferentes comprimentos de onda além de 254 e 281nm, enquanto o padrão de DQO possui apenas o soluto (hidrogenoftalato de potássio) dissolvido em água.

Figura 8 – Espectros UV-Vis das amostras entre 250 e 350nm

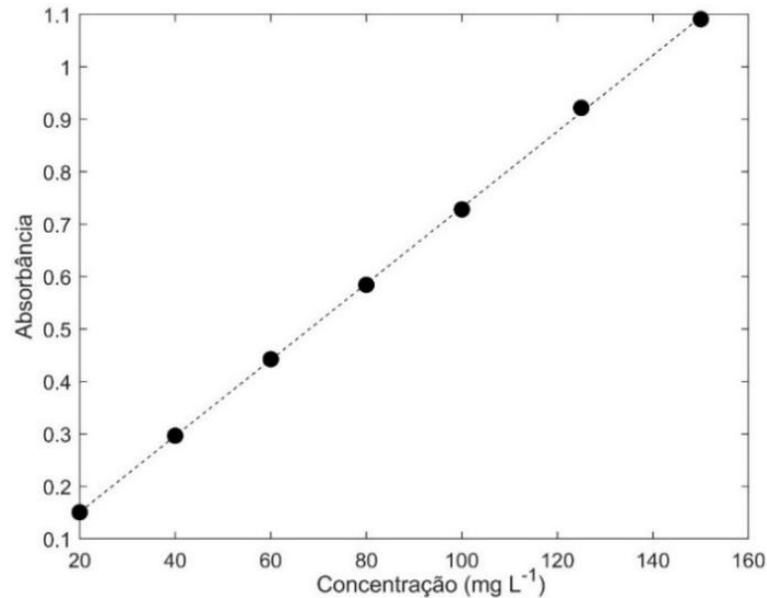


Fonte: O autor (2023)

Testes também foram realizados utilizando o método proposto por Mrkva (1983) que se baseia na medição da absorvância em 254 nm. A partir da curva analítica (figura 9) pode-se verificar que este método também apresenta um comportamento linear na faixa de concentração de 20 a 150 mg/L O₂, descrito pela equação matemática $y = 0,0073x + 0,0062$, e também é possível verificar que o método em 254nm possui uma melhor sensibilidade quando comparada ao método em 281nm, devido aos seus coeficientes angulares que são 0,0073 e 0,0054, respectivamente.

Na Tabela 3, são apresentados os valores de DQO das oito amostras de efluentes utilizando o método proposto por Mrkva (1983). Estes resultados também foram comparados com os valores obtidos pelo método de referência.

Figura 9 – Curva analítica obtida por UV-Vis com leitura no comprimento de onda de 254 nm



Fonte: O autor (2023)

Tabela 3 – Comparação dos resultados obtidos por UV-Vis com leitura em 254nm e método de referência

Amostra	ETE	Referência (mg/L O ₂)	UV 254nm (mg/L O ₂)	Erro relativo (%)
1	Belém	40	13,4	-66,4
2	Lapa	45	28,0	-37,7
3	Rio dos Patos	46	24,1	-47,5
4	São Jorge	64	36,8	-42,5
5	Belém	82	17,6	-78,6
6	Santa Quitéria	88	58,4	-33,6
7	Contenda	92	31,3	-66,0
8	Fazenda	133	91,0	-31,6

Fonte: O autor (2023)

A partir destes resultados observa-se que os valores de DQO obtidos com a curva analítica com os dados de absorbância em 254nm são similares com os dados apresentados na curva em 281nm (Tabela 2). Os erros relativos encontrados por este método são superiores a 31% e, da mesma forma do que a curva obtida com os dados em 281nm, é um modelo que apresenta baixa exatidão quando comparado ao método de referência, o *Standard Methods 5220D* (APHA, AWWA, WEF, 2017). A tabela 4 mostra os erros relativos do método padrão e também de outras pesquisas relacionadas a métodos de quantificação de DQO encontradas na literatura, com a finalidade de comparação com os resultados dos métodos univariados deste trabalho.

Tabela 4 – Dados de erros relativos obtidos no método de referência e demais métodos reportados na literatura

	Método	Erro relativo (%)
APHA, AWWA, WEF, 2017	Método Padrão Oxidação Dicromato	9,6
Zhou <i>et al.</i> , 2012	Eletroquímico Ni/Cu	< 6,9
Yang <i>et al.</i> , 2011	Eletroquímico nanoCu	5,0
Jing <i>et al.</i> , 2012	Eletroquímico nanoNi	7,3 a 5,5
Yin <i>et al.</i> , 2021	Eletroquímico microfluído	< 4,58
Nobrega <i>et al.</i> , 2019	Sensor AgNP/ Imagem/ Multivariado	6,0
Chen H. <i>et al.</i> , 2011	UV multivariado	4,25

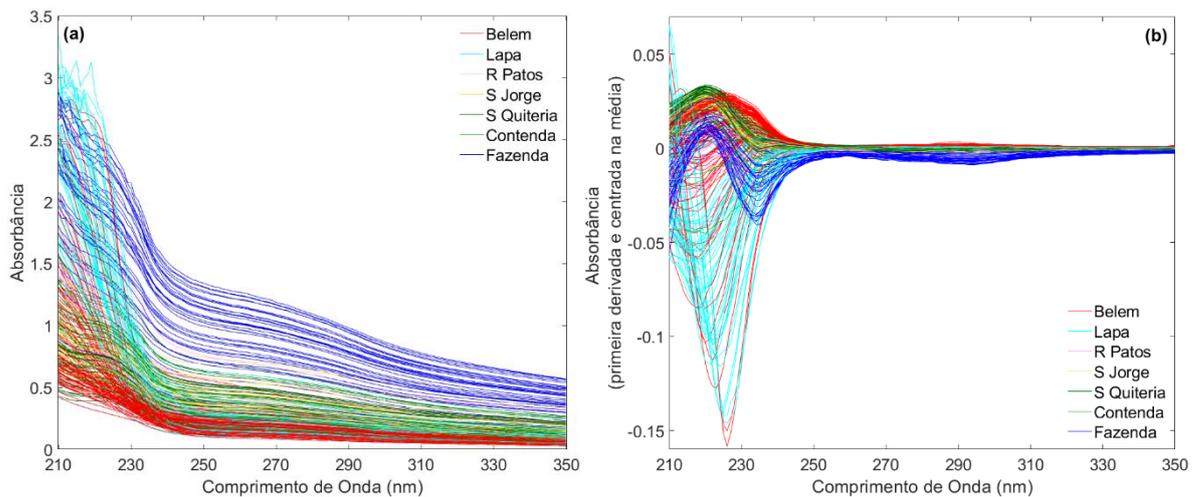
Fonte: O autor (2023)

Dessa forma, a pesquisa avançou para a construção de modelos multivariados.

5.2. Análise Multivariada

Na Figura 10 tem-se os espectros de UV-Vis das 289 amostras de efluentes (Figura 10a) e os respectivos espectros pré-processados (Figura 10b). Fazendo uma análise visual dos espectros, observa-se que a região entre 210 a 240 nm contém sinais que podem ser importantes para o desenvolvimento dos modelos multivariados.

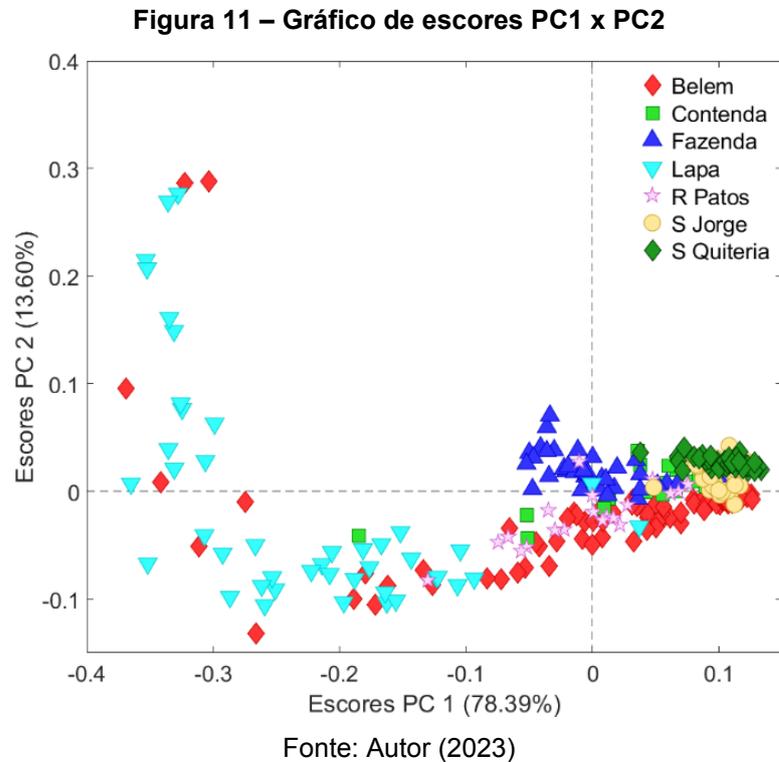
Figura 10 – Espectro UV-Vis das amostras (a) originais e (b) pré-processados



Fonte: Autor (2023)

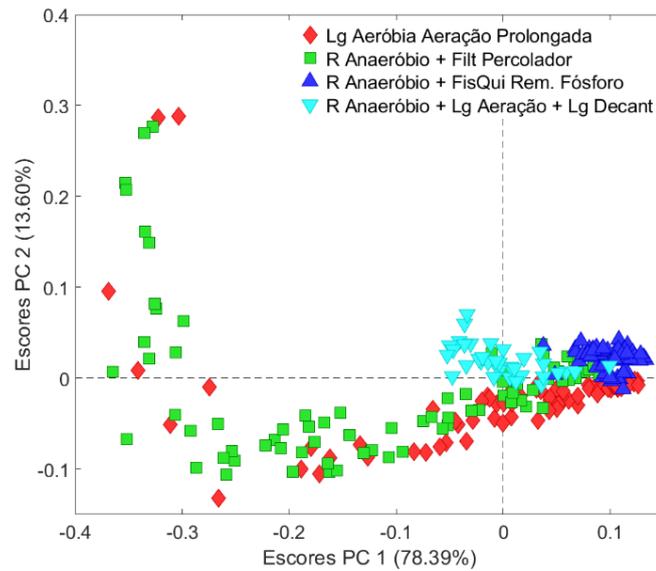
A análise exploratória foi iniciada pelo uso do método não supervisionado PCA. Na Figura 11, tem-se o gráfico de scores (PC1xPC2) com a classificação segundo as

ETEs. A soma variância explicada pelas duas componentes primeiras componentes foi 91,98% (PC1 = 78,39% e PC2 = 13,60%).



A partir deste gráfico é possível notar o agrupamento das amostras provenientes da mesma ETEs, exceto para as amostras oriundas das ETEs Lapa e Belém. Isso pode estar associado a diferentes tipos de efluentes que a ETE pode receber, como por exemplo, esgotos industriais e comerciais não interligados a redes de esgotamento sanitário convencional. Ainda a partir do gráfico de escores mostrado na figura 11 é possível notar uma sobreposição das amostras oriundas de ETEs que apresentam o mesmo tipo de tratamento. Para melhor visualização deste comportamento, na figura 12 tem-se o gráfico de escores com a classificação segundo os tratamentos utilizados nas ETEs.

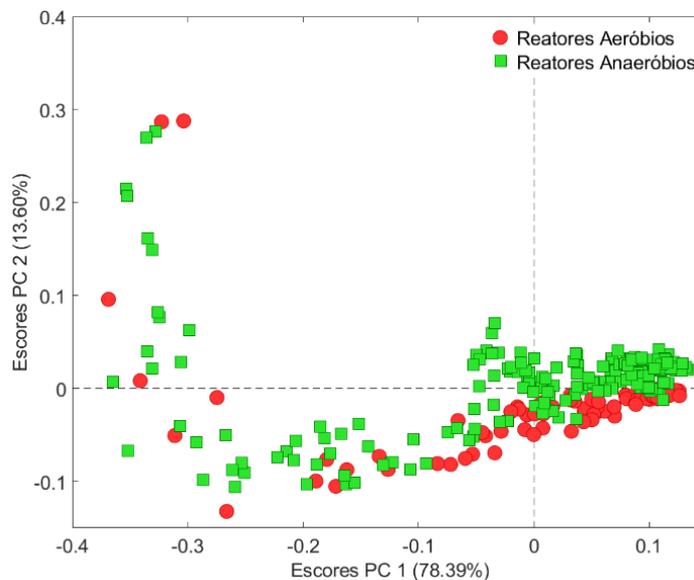
Figura 12 – Gráfico de escores PC1 x PC2



Fonte: Autor (2023)

Por fim, uma melhor separação entre as amostras foi observada com a classificação das amostras em dois grupos: i) ETEs com tratamento com reatores anaeróbios e ii) ETE lodos ativados de aeração prolongada (tratamento somente com reatores aeróbios). O resultado pode ser visualizado na figura 13 em que se observa que as amostras provenientes das ETEs com tratamento anaeróbio estão localizadas na parte positiva da PC1 e as amostras proveniente da ETE com tratamento aeróbico na parte negativa da PC1.

Figura 13 – Gráfico de Escores das PC1 x PC2

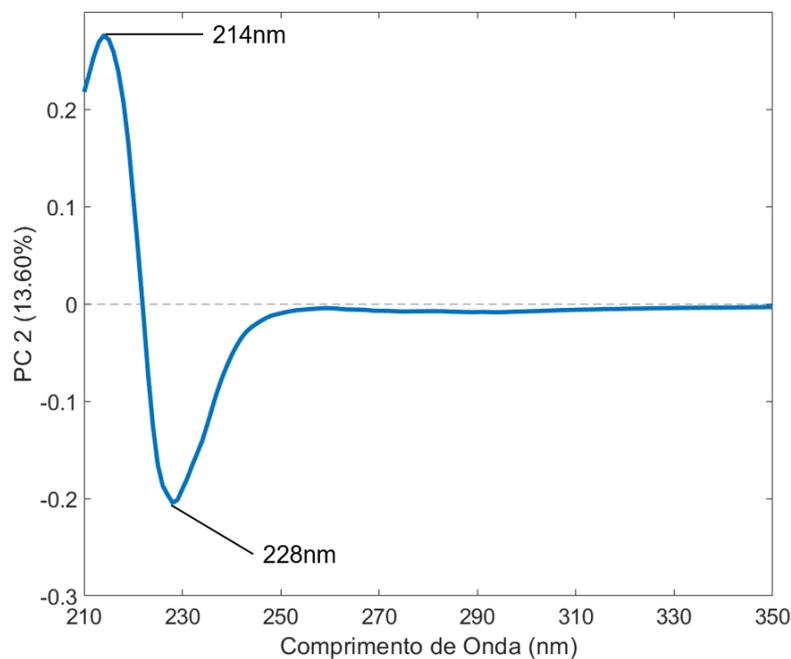


Fonte: Autor (2023)

Na figura 14, pode-se observar a influência dos comprimentos de ondas no agrupamento observado no gráfico de escore da figura 13. No gráfico de pesos, observa-se que as principais variáveis responsáveis pela formação do agrupamento é 214 nm, que está localizado na porção positiva do gráfico, e a variável 228 nm, localizado na porção negativa do gráfico de pesos.

Do ponto de vista químico, estes comprimentos de onda estão relacionados, provavelmente, aos compostos orgânicos residuais nos efluentes, como por exemplo compostos não degradados na fase de oxidação microbiológica ou de oxidação parcial destes compostos orgânicos neste processo bioquímico.

Figura 14 – Gráficos de loadings PC2.



Fonte: O Autor (2023)

Na literatura é possível obter informações sobre a absorvidade molar e o comprimento de onda de alguns grupos cromóforos que absorvem na região UV (tabela 5) (PAVIA *et al.*, 2012). Dessa forma, é difícil afirmar qual substância é responsável pelo sinal observado no gráfico de loadings (figura 14).

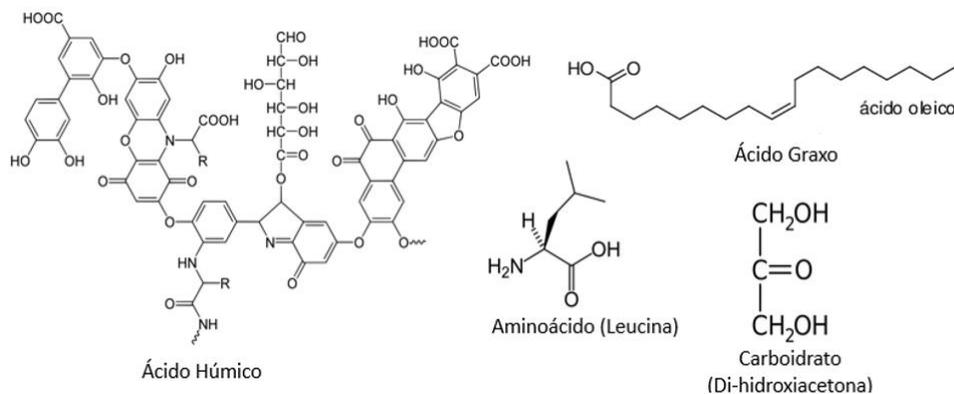
Tabela 5 – Absorções típicas de alguns grupos cromóforos no UV-Vis

Grupo	Transição eletrônica	Comprimento de onda máximo (nm)	Absortividade molar (Log ϵ)
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2,5
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3,5
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3,5
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3,0
R ₂ C=CR ₂	$n \rightarrow \pi^*$	175	3,0
R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2,0
R-CHO	$n \rightarrow \pi^*$	290	1,0
R ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3,0
R ₂ CO	$n \rightarrow \pi^*$	280	1,5
RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1,5
RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1,5
RCONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	210	1,5

Fonte: O autor (2023) adaptado de Pavia *et al.* (2012).

Leite *et al.* (2010) relatam a caracterização de algumas amostras de esgoto tratado. Apesar da dificuldade na identificação de todos os poluentes residuais que correspondem a DQO, os autores conseguiram identificar surfactantes (compostos de alquilbenzeno sulfonado de cadeia linear), ácidos graxos insaturados desprotonados (como os ácidos linoleico, C₁₈H₃₂O₂, oleico, C₁₈H₃₄O₂ e láurico, C₁₂H₂₄O₂). Shon *et al.* (2006) categorizam os compostos que correspondem ao carbono orgânico dissolvido (relacionado também a DQO), como, por exemplo, surfactantes, ácidos húmicos, proteínas, carboidratos (mono e polissacarídeos) e ácidos graxos (FOG, *Fat, Oil and Grease*, em português, gorduras, óleos e graxas). Estes compostos estão exemplificados na figura 15.

Figura 15 – Estruturas de moléculas correlacionadas à DQO

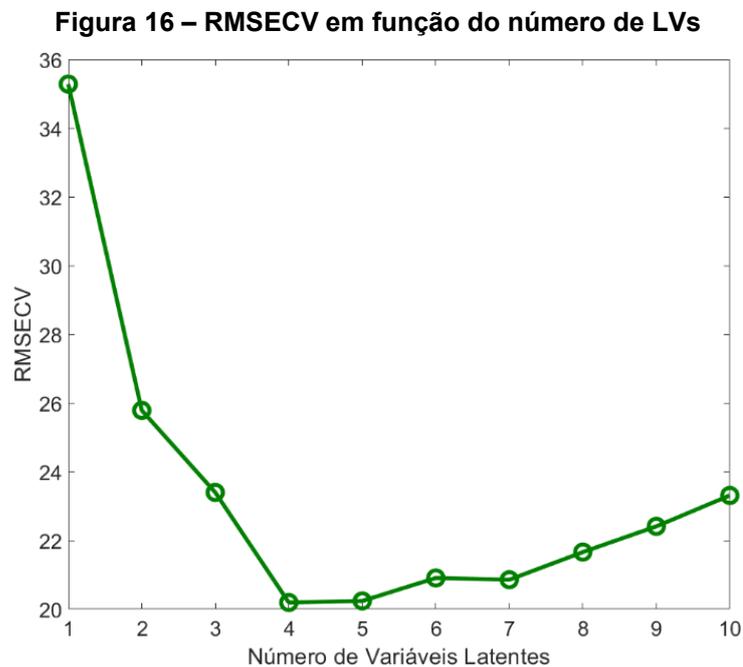


Fonte: O Autor (2023)

5.2.1. Modelos de Regressão

Para a elaboração do modelo de regressão, seguiu-se com o mesmo conjunto de dados pré-tratados utilizado na análise exploratória. Houve a separação do grupo de calibração e validação, contando com 217 e 72 amostras, respectivamente.

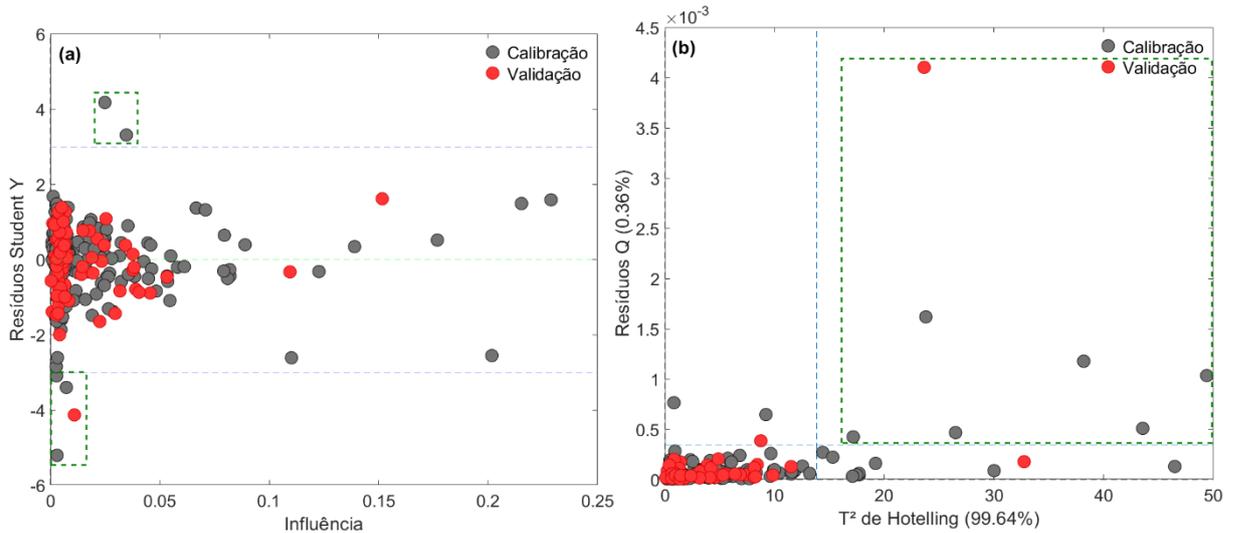
O número de LV foi definido igual a 4 por proporcionar o menor valor de RMSEC (RMSECV = 20,19 mg/L O₂) (figura 16) e representar 99,64 e 79,30% da variância acumulada dos blocos X e Y, respectivamente.



Fonte: O Autor (2023)

Na sequência, foi feita a identificação e remoção dos *outliers* do conjunto de calibração. A figura 17 mostra os gráficos de resíduos de Student (dos valores previstos das amostras do conjunto de calibração) vs influência (figura 17a) e resíduos Q vs T² de Hotelling (figura 17b), considerando o intervalo de confiança de 99%. A partir deste gráfico, observa-se a presença de alguns possíveis *outliers* no conjunto de dados. De acordo com o gráfico inicial de resíduos de Student vs influência (figura 17a) é possível observar a presença de cinco *outliers* no conjunto de calibração e um no conjunto de predição, delimitados pela marcação de linha tracejada.

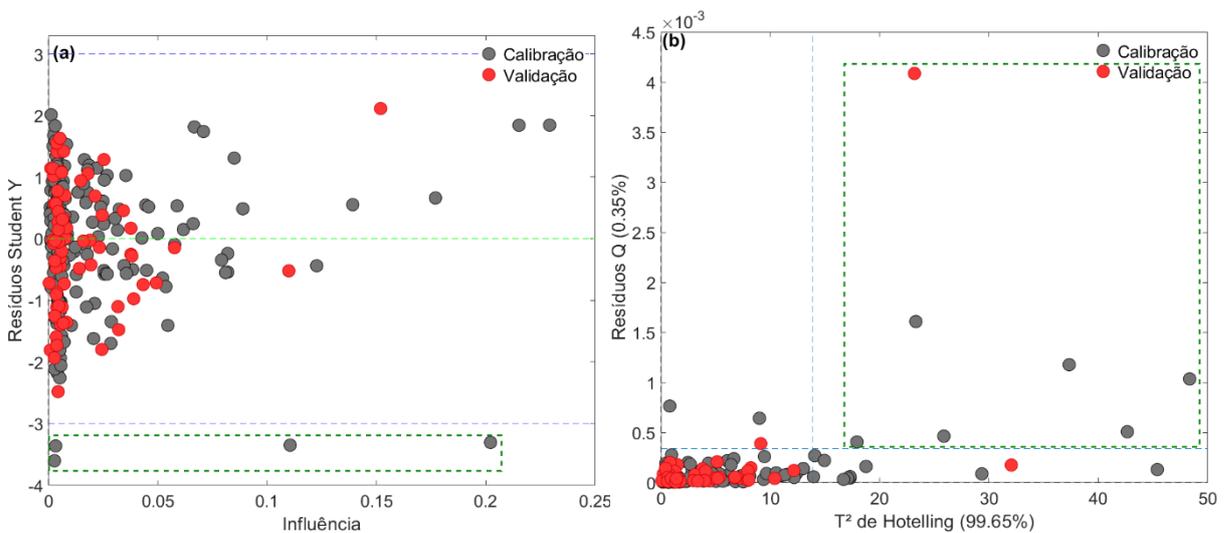
Figura 17 – Gráficos iniciais de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T^2 de Hotelling para os conjuntos de calibração e validação.



Fonte: O Autor (2023)

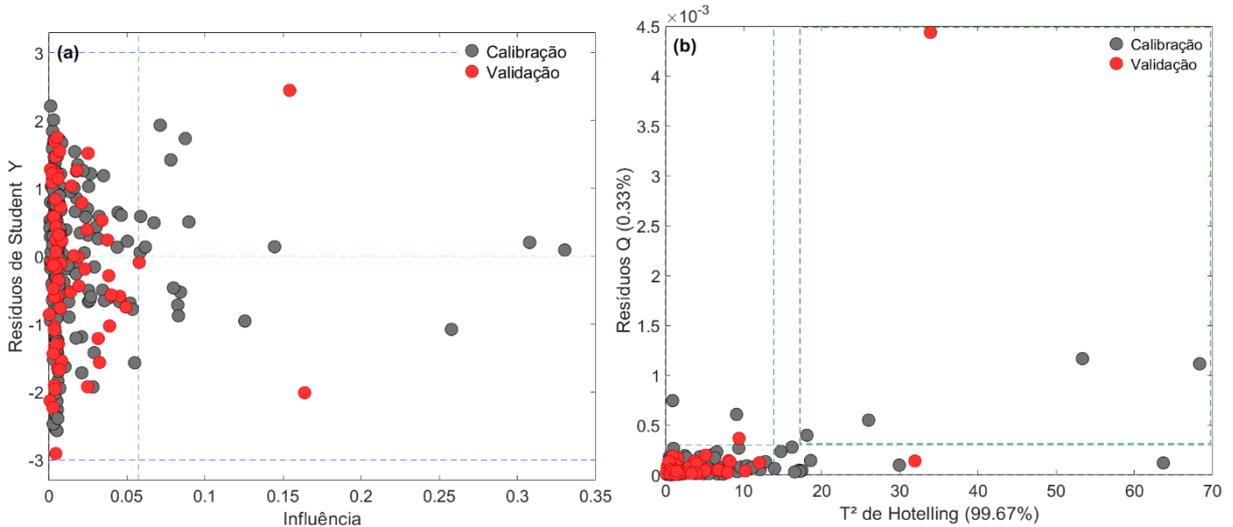
Seguindo a premissa apresentada anteriormente, os *outliers* visualizado na figura 17a, foram removidos nesta primeira etapa e a figura 18, apresentam os gráficos dos resíduos (resíduos de Student vs influência, figura 18a, e resíduos Q vs T^2 de Hotelling, figura 18b) após a primeira remoção dos *outliers*, evidenciando os novos *outliers*, que removidos na segunda etapa (quatro *outliers* no conjunto de calibração visualizados no gráfico de resíduos de Student vs influência, 18a), preparando o conjunto de amostras para a terceira etapa.

Figura 18 – Gráficos de a) Resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T^2 de Hotelling após 1ª etapa



Fonte: O Autor (2023)

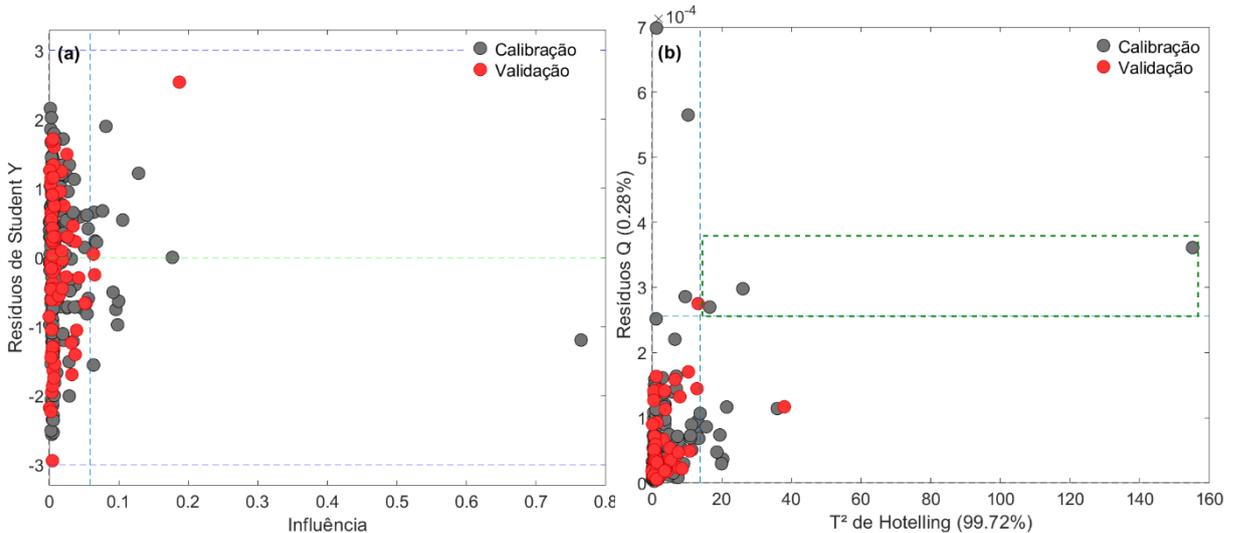
Figura 19 – Gráficos de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T^2 de Hotelling após 2ª etapa.



Fonte: O Autor (2023)

Após a segunda etapa, nenhum *outliers* foi observado no gráfico de resíduos de Student vs influência (figura 19a) porém, no gráfico de resíduos Q vs T^2 de Hotelling mostrado na figura 19b apresentou *outliers*, no quadrante superior direito, evidenciado no gráfico, quatro amostras anômalas no conjunto de calibração e uma no conjunto de validação, que foram removidas na terceira etapa de remoção de dados anômalos, possuindo o resultado apresentado na figura 20.

Figura 20 – Gráficos de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T^2 de Hotelling após 3ª etapa.

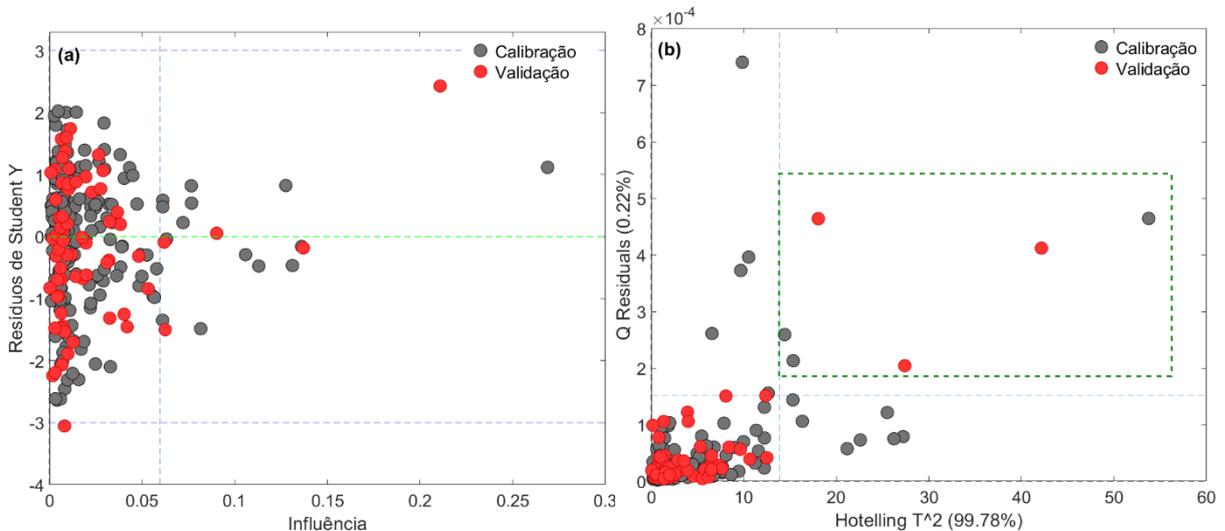


Fonte: O Autor (2023)

Após a terceira etapa, não foi observado *outlier* no gráfico da figura 20a (resíduos de Student vs influência), porém, ainda há a presença de outliers no gráfico de resíduos Q vs T^2 de Hotelling (figura 20b). Os três dados anômalos observados, pertencentes ao conjunto de calibração, foram removidos, sendo que na figura 21 é mostrado o resultado desta quarta etapa, sendo ponto de partida para a quinta e última etapa.

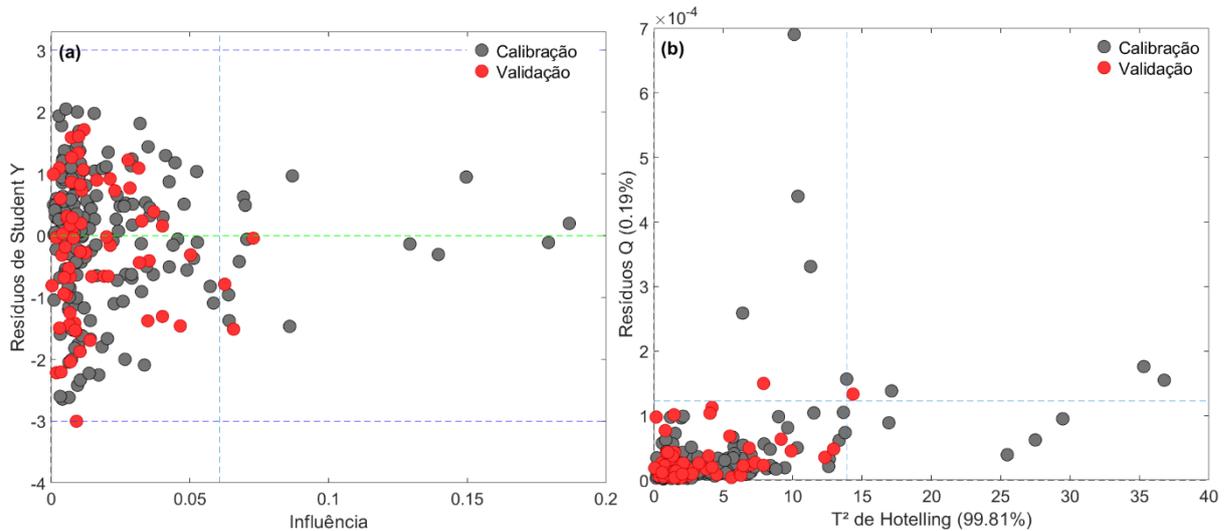
Na última etapa de remoção de outliers, foi observado a presença de três *outliers* no conjunto de calibração e três no conjunto de validação no gráfico de resíduos Q vs T^2 de Hotelling. Estes foram removidos do modelo e os resíduos finais do modelo são apresentados nos gráficos da figura 22, que mostra os gráficos de resíduos de Student vs influência (figura 22a) e resíduos Q vs T^2 de Hotelling (figura 22b).

Figura 21 – Gráficos de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T^2 de Hotelling após 4^a etapa.



Fonte: O Autor (2023)

Figura 22 – Gráficos de a) resíduos de Student vs Influência e b) resíduos Q vs T² de Hotelling após finalizar remoção de *outliers*

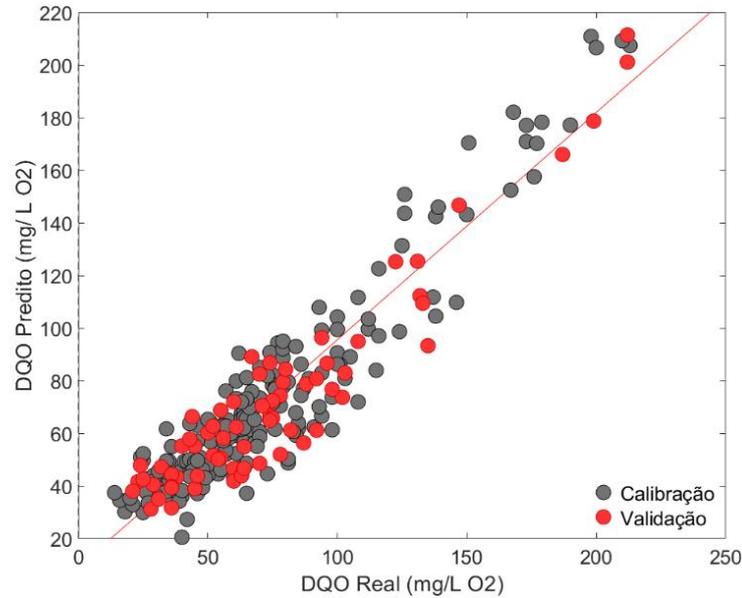


Fonte: O Autor (2023)

Ao finalizar a remoção de *outliers* após a quinta etapa, foi contabilizado que 19 amostras, 8,8% do conjunto de calibração, foram removidas. No conjunto de validação, 5 amostras foram excluídas, ou seja, 6,9% do conjunto. Após a remoção dos *outliers*, ainda havia amostras apresentando resíduos espectrais Q ou T² de Hotelling ou ambos fora do intervalo de confiança de 99%. Porém, foi entendido que, devido a diversidade de amostras recolhidas em um grande intervalo de tempo e de várias estações de tratamento de efluentes, estas amostras representam realmente o conjunto de amostras e sua variabilidade.

A figura 23 mostra a curva de valores reais vs previstos pelo modelo. Os valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP são, respectivamente, 13,76, 14,07 e 15,14 mg/L O₂. As amostras encontram-se todas próximas à reta e os valores dos R² para a calibração, validação cruzada e validação foram 0,8833, 0,8780 e 0,8913, respectivamente. O INMETRO indica que uma correlação com valor acima de 0,9 é ideal (INMETRO, 2023). Assim, pode-se verificar que o modelo obtido tem uma excelente concordância entre os valores esperados e aqueles previstos pelo modelo PLS. Além disso, o modelo representa 99,81% da variância do bloco X e 88,33% do bloco Y, permanecendo com quatro variáveis latentes.

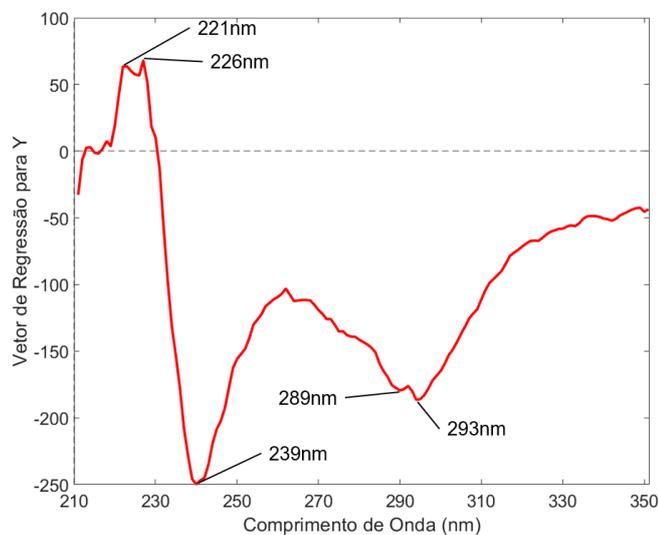
Figura 23 – Gráfico de correlação entre os valores medidos vs previstos



Fonte: O Autor (2023)

O vetor de regressão (figura 24) mostra os comprimentos de onda de maiores influências para o desenvolvimento do modelo. A partir deste gráfico, observou-se que os comprimentos de onda 221, 226, 239, 289 e 293 nm são os mais importantes. Conforme mencionado e observado anteriormente, vários grupos cromóforos que absorvem luz UV nestas regiões estão presentes nos compostos orgânicos das amostras, sendo estes compostos medidos indiretamente na análise de DQO convencional.

Figura 24 – Vetor de Regressão do modelo PLS



Fonte: O Autor (2023)

Com o valor de RMSEP foi possível avaliar a exatidão do método multivariado e, assim, compará-lo ao método atual de referência e também com os métodos similares encontrados na literatura. A tabela 6 mostra a comparação entre estes métodos e o modelo desenvolvido neste trabalho.

Tabela 6 – Comparação entre métodos disponíveis na literatura para trabalhos similares ao desta pesquisa

Método	Amostra	Desvio Padrão (mg/L O ₂)	RMSEP (mg/L O ₂)
<i>Standard Methods 5220D</i>	Padrão de DQO 212 mg/L O ₂ com 100 mg/L Cl ⁻	+/-20	--
Este trabalho	Efluente Sanitário Tratado in natura DQO 10 - 216 mg/L O ₂	--	15,14
Hu <i>et al.</i> , 2016	Soluções Padrão DQO com correção de turbidez DQO 5 – 55 mg/L O ₂	--	2,42
Hu <i>et al.</i> , 2016	Soluções Padrão DQO sem correção de turbidez DQO 5 – 55 mg/L O ₂		28,21
Li <i>et al.</i> , 2020	Efluente Sanitário filtrado 0,45 µm DQO 20 - 200 mg/L	--	10,72

Fonte: O Autor (2023)

Com os dados apresentados na tabela 6, é possível observar que o modelo desenvolvido neste trabalho apresentou um RMSEP próximo ao RMSEP do estudo realizado por Li e colaboradores (2020), cuja faixa de valores de DQO são similares. A utilização de uma amostra filtrada, tal como Li *et al.* (2020), pode ser uma das possibilidades de redução do RMSEP neste trabalho.

Outra possibilidade de redução de RMSEP poderia ser como a apresentada no estudo de Hu *et al.* (2016), quando realizam o modelo de previsão com compensação de turbidez. Ao comparar o modelo deste trabalho com o de Hu *et al.* (2016), foi possível notar que a faixa de DQO utilizada por Hu *et al.* é uma faixa conservadora, sendo de 5 a 55 mg/L O₂, além de apresentar uso da solução padrão para modelagem. Porém o uso de compensação de turbidez se mostra promissor.

Assim, como forma de avaliação do modelo obtido, foi utilizado o cálculo de RPD (do inglês, *Residual Prediction Deviation*, em português, Relação de Desempenho do Desvio), que é a razão entre o desvio padrão dos valores de reais de predição e o RMSEP, onde o RPD deve ser o mais alto possível (CHEN, B. *et al.*, 2014; WILLIAMS e SOBERING, 1993), sendo que valores maiores que 3 são

excelentes para o modelo, mostrando alta robustez, RPD entre 2 e 3 são considerados bons para predições quantitativas e valores inferiores a 2 são indesejados para modelos de predição (CHEN, B. *et al.*, 2014; CARRÉ, *et al.*, 2017).

A Tabela 7 mostra a comparação do RPD deste trabalho com outros da literatura. Este trabalho RPD de 2,91 indicando que o modelo obtido possui boa capacidade para predições, com potencial de melhoria, seja com a filtração da amostra, seja com a compensação pela turbidez. Apesar disso, o método ainda é ainda superior a alguns outros estudos.

Tabela 7 – Comparação entre RPD deste trabalho e de outros na literatura

Método	Amostra	RPD
Este trabalho	Efluente Sanitário Tratado in natura DQO 10 - 216 mg/L O ₂	2,91
Carré <i>et al.</i> , 2017	Efluente Sanitário Tratado in natura DQO 12,1 – 71,4 mg/L O ₂	2,2 e 2,1
Chen, B. <i>et al.</i> , 2014	Efluente Sanitário Tratado in natura DQO 112 – 1872 mg/L O ₂	2,13 a 3,72

Fonte: O Autor (2023)

Outros modelos foram realizados com a tentativa de redução de RMSEP, e consequente melhoria do modelo. Neste contexto, modelos foram desenvolvidos separadamente para os agrupamentos observados nos gráficos de scores das figuras 11, 12 e 13. Os resultados obtidos nestas modelagens estão na tabela 8. Mesmo com este procedimento, não há ganho significativo na modelagem PLS com a separação dos dados. O menor valor de RMSEP (RMSEP = 13,70 mg/L O₂) foi obtido no modelo com apenas as amostras provenientes da ETE Belém. No entanto, a diferença entre os valores de RMSEP em relação ao modelo global, contendo todas as amostras, foi muito pequena.

Tabela 8 – Resultados obtidos com modelos PLS mais grupos de amostras restritos

Classe de Amostras do Modelo	Número de amostras de calibração	Faixa de Calibração (mg/L O ₂)	Número de LVs	RMSEC (mg/L O ₂)	R ² C	RMSECV (mg/L O ₂)	R ² CV	RMSEP (mg/L O ₂)	R ² P
Modelo Global	198	14 - 213	4	13,77	0,8833	14,07	0,8780	15,14	0,8913
Exceto ETE Fazenda	178	14 - 146	4	13,64	0,7246	13,88	0,7148	15,11	0,6822
ETE Fazenda	20	108 - 213	1	14,19	0,8067	17,76	0,7177	16,48	0,9043
Anaeróbio	129	21 - 213	4	14,04	0,8823	14,51	0,8744	15,15	0,8978
Aeróbio/ ETE Belém	69	14 - 94	4	12,70	0,3853	13,70	0,2715	13,73	0,1864
Reator Anaeróbio + Filtro Percolador	48	21 - 139	5	8,88	0,8609	11,00	0,7871	13,92	0,6168
Reator Anaeróbio + Físico-Químico Remoção Fósforo	81	35 - 146	3	12,87	0,6960	13,68	0,6574	15,06	0,5952

Fonte: O Autor (2023)

6. CONCLUSÃO

Com este trabalho, foi possível desenvolver um método multivariado de predição do valor de DQO de amostras de efluentes tratados de sete ETES localizadas em Curitiba e região. O modelo desenvolvido nesta pesquisa obteve um RMSEP de 15,14 mg/L O₂, com R²P de 0,8913 e RPD de 2,91, dentro de uma faixa de concentração de 14 a 213 mg/L O₂ DQO. Quando comparado ao modelo tradicional previsto no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, que prevê um desvio de +/-20 mg/L O₂ para amostras de padrão de 212 mg/L O₂, é possível concluir que o modelo desta pesquisa tem desempenho satisfatório na predição da DQO de amostras de efluentes domésticos tratados. Além disso, o método proposto apresenta como principal vantagem a possibilidade de análise direta da amostra, sem nenhuma etapa prévia de preparo, eliminando a utilização de reagentes perigosos e geração de resíduos. Esta vantagem permite uma alta frequência analítica.

Por fim, este trabalho abre a possibilidade de aplicação deste método de determinação de DQO em futuras pesquisas, como o desenvolvimento de analisadores de processo dedicados para medições de DQO *in* e *on line*, bem como analisadores portáteis.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (ANA). **Atlas do Esgoto**. Disponível em: <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em: 15 mai. 2022.

AI, S., GAO, M., YANG, Y., LI, J., JIN, L. **Electrocatalytic Sensor for the Determination of Chemical Oxygen Demand Using a Lead Dioxide Modified Electrode**. *Electroanalysis*, 16(5), 404–409, 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed. APHA Press, 2017.

BAIRD, C., CANN, M. **Environmental Chemistry**. 5 ed. W.H. Freeman, 2012.

BRASIL. **Resolução CONAMA n. 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 03 mai. 2021.

BRASIL. **Resolução CONAMA n. 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627>. Acesso em: 27 mar. 2023.

BRERETON, R. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**. Wiley, 2003.

BRERETON, R. **Introduction to Multivariate Calibration in Analytical Chemistry**. *The Analyst*, 125, 2125 – 2154, 2000.

BRERETON, R., LLOYD, G. **Partial Least Squares Discriminant Analysis: Taking The Magic Away**. *Journal of Chemometrics*, 28(4), 213 – 225, 2014.

BRK. **Exemplo de uma ETE.** 1 Imagem. 782 x 592 pixels. Disponível em: <<https://blog.brkambiental.com.br/etapas-tratamento-de-esgoto>>. Acesso em 29 mar. 2023

CAO, H., QU, W., YANG, X. **A rapid determination method for chemical oxygen demand in aquaculture wastewater using the ultraviolet absorbance spectrum and chemometrics.** *Analytical Methods*, 6, 3799 – 3803, 2014.

CARRÉ, E., PÉROT, J., JAUZEIN, V., LIN, L., LOPEZ-FERBER, M. **Estimation of water quality by UV/Vis spectrometry in the framework of treated wastewater reuse.** *Water Science and Technology*, 76, 633 – 641, 2017.

CETESB. **Fundamentos do Controle de Poluição das Águas.** 1 ed. Escola Superior da Cetesb, 2018.

CHEN, B., WU, H., LI, S. **Development of Variable Pathlength UV-Vis Spectroscopy Combined with Partial Least Squares Regression for Wastewater Chemical Oxygen (COD) Monitoring.** *Talanta*, 120, 325 – 330, 2014.

CHEN, H., CHEN, Y., ZHAN, H., FU, S. **Chemometrics-assisted Spectrophotometry Method for the Determination of Chemical Oxygen Demand in Pulping Effluent.** *Environmental Monitoring and Assessment*, 175, 321 – 329, 2011.

CORBITT, R. **Standard Handbook of Environmental Engineering.** 2 ed. McGraw-Hill, 1999.

CORDELLA, C. PCA: The Basic Building Block of Chemometrics. *In*: KRULL, I., (org.). **Analytical Chemistry.** Londres: IntechOpen, 2012. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/chapters/40715>>. Acesso em 15 out 2022.

CURTI, S., RITTER, C., DA SILVA, L., CONSOLIN FILHO, N., CONSOLIN, M., MEDEIROS, F., MARÇO, P., VALDERRAMA, P. **UV-Vis spectroscopy and chemometrics applied to residues monitoring in sewage.** *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, v. 12, n. 1, 57-62, 2017.

DA SILVA, V. **Análise e Caracterização de Tintas em Documentos por Espectroscopia e Quimiometria Aplicada a Química Forense**. 2014. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2014.

DAVIS, M. **Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice**. 1 ed. McGraw-Hill, 2010.

DEIDDA, R., SACRE, P., CLAUDAUD, M., COIĆ, L., AVOHOU, H., HUBERT, P., ZIEMONS, E. **Vibrational Spectroscopy In Analysis Of Pharmaceuticals: Critical Review Of Innovative Portable And Handheld NIR And Raman Spectrophotometers**. Trends in Analytical Chemistry, 114, 251 – 259, 2019.

ELFEKY, E., SHEHATA, M., ELBASHAR, Y., BARAKAT, M., EL ROUBY, W. **Developing the sensing features of copper electrodes as an environmental friendly detection tool for chemical oxygen demand**. RSC Advances, 12, 4199 – 4208, 2022.

ESPANHA. **Real Decreto 509/1996**, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. Disponível em: <<https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1996-7159>>. Acesso em: 29 mai. 2023.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA (EUA). **Code of Federal Regulations**. Title 40 – Protection of Environmental. Disponível em: < <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-D/part-133>>. Acesso em: 01 de jun. 2023.

FERREIRA, M. **Quimiometria III – Revisitando a Análise Exploratória dos Dados Multivariados**. Química Nova, vol. 45, n. 10, 1251 – 1264, 2022.

FERREIRA, M. **Quimiometria: Conceitos, métodos e aplicações**. Editora Unicamp, 2015.

FERREIRA, M., ANTUNES, A., MELGO, M, VOLPE, P. **Quimiometria I – Calibração Multivariada, um tutorial**. Química Nova, vol. 22, n. 5, 724 – 731, 1999.

FUNASA. **Manual de Saneamento: Orientações Técnicas**. 3 ed. Ministério da Saúde, 2007.

GEERDINK, R., VAN DEN HURK, R., EPEMA, O. **Chemical Oxygen Demand: Historical Perspectives and Future Challenges**. *Analytica Chimica Acta*, 961, 1 – 11, 2017.

GEMPERLINE, P. **Practical Guide to Chemometrics**. 2 ed. CRC Taylor & Francis Group, 2006.

GUTIÉRREZ-CAPITÁN, M., BALDI, A., GÓMEZ, R., GARCÍA, V., JIMÉNEZ-JORQUERA, C., FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, C. **Electrochemical Nanocomposite-Derived Sensor for the Analysis of Chemical Oxygen Demand in Urban Wastewaters**. *Analytical Chemistry*, 87(4), 2152 – 2160, 2015.

HACH. **BODTrak II Respirometric BOD Apparatus**. Disponível em <<https://www.hach.com/p-bodtrak-ii-respirometric-bod-apparatus/2952400>>. Acesso em 08 Abr. 2023.

HU, Y., WEN, Y., WANG, X. **Novel method of turbidity compensation for chemical oxygen demand measurements by using UV–vis spectrometry**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 393 – 398, 2016.

INMETRO. **Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos – DOQ-CGCRE-008**. Rev. 01 – Março/2023. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_01.pdf>. Acesso em 10 out 2023.

ITÁLIA. **Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n.152 Norme in Materie Ambientale**. Disponível em: <<https://www.parlamento.it/parlam/leggi/deleghe/06152dl.htm>>. Acesso em: 29 mai. 2023.

JEHLIČKA, J., CULKA, A. **Critical evaluation of portable Raman spectrometers: from rock outcrops and planetary analogs to cultural heritage – a review**. *Analytica Chimica Acta*, 1209, 339027, 2022

JING, T., ZHOU, Y., HAO, Q., ZHOU, Y., MEI, S. **A nano-nickel electrochemical sensor for sensitive determination of chemical oxygen demand.** Analytical Methods, 4(4), 1155, 2012.

KUMAR, K. **Partial Least Square (PLS) Analysis.** Resonance, 26(3), 429–442, 2021.

LEITE, G., AFONSO, R., AQUINO, S. **Caracterização de Contaminantes Presentes em Sistemas de Tratamento de Esgotos por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas Tandem em Alta Resolução.** Química Nova, vol. 33, n. 3, 734 – 738, 2010.

LI, P., QU, J., HE, Y., BO, Z., PEI, M. **Global Calibration Model Of UV-Vis Spectroscopy For COD Estimation In The Effluent Of Rural Sewage Treatment Facilities.** RSC Advances, vol. 10, 20691 – 20700, 2020.

LIAO, J., CHANG, F., HAN, X., GE, C., LIN, S. **Wireless water quality monitoring and spatial mapping with disposable whole-copper electrochemical sensors and a smartphone.** Sensors and Actuators B: Chemical, 306, 127557, 2020.

LIMA, K. **A portable photometer based on LED for the determination of aromatic hydrocarbons in water.** Microchemical Journal, 103, 62–67, 2012.

LOVIBOND. **BD600 Controlo preciso, automático e direto de suas amostras de águas residuais.** Disponível em <<https://www.lovibond.com/usa-pt/PW/An%C3%A1lise-de-%C3%81gua/Produtos/Instrumentos-laboratoriais-e-port%C3%A1teis/Determina%C3%A7%C3%A3o-de-DBO/BD-600>>. Acesso em 20 Mai. 2023.

MA, J. **Determination of chemical oxygen demand in aqueous samples with non-electrochemical methods.** Trends in Environmental Analytical Chemistry, 14, 37 – 43, 2017.

MAI, W., ZHANG, J., ZHAO, X., LI, Z., XU, Z. **Partial Least Squares Regression Calibration of an Ultraviolet-Visible Spectrophotometer for Measurements of Chemical Oxygen Demand in Dye Wastewater.** Journal of Applied Spectroscopy, vol. 84, n. 5, 804 – 810, 2017.

MANLY, B., ALBERTO, J. **Multivariate Statistical Methods – A Primer**. 4 ed. CRC Taylor & Francis Group, 2016.

MEHMOOD, T., LILAND, K. H., SNIPEN, L., SÆBØ, S. **A review of variable selection methods in Partial Least Squares Regression**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 118, 62 – 69, 2012.

MILLER, J. N., MILLER, J. C. **Statistic and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 5 ed. Pearson Prentice Hall, 2005.

MODROÑO, S., SOLDADO, A., MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, A., ROZA-DELGADO, B. **Handheld NIRS Sensors For Routine Compound Feed Quality Control: Real Time Analysis And Field Monitoring**. Talanta, Vol. 162, 597 – 603, 2017.

MRKVA, M. **Evaluation Of Correlations Between Absorbance At 254 Nm And COD Of River Waters**. Water Research, 17(2), 231 – 235, 1983.

NÓBREGA, E., OLIVEIRA, I., VIANA, A., GASPAROTTO, L., MORAES, E. **A low-cost sensor based on silver nanoparticles for determining chemical oxygen demand in wastewater via image processing Analysis**. Anal. Methods, vol. 11, 5577 – 5583, 2019.

OJEDA, C., ROJAS, F. **Process Analytical Chemistry: Applications of Ultraviolet/Visible Spectrometry in Environmental Analysis: An Overview**. Applied Spectroscopy Reviews, 44:3, 245 – 265, 2009.

OLIVIERI, A. **Introduction to Multivariate Calibration: A Practical Approach**. Springer, 2018.

OLSSON, I., GOTTFRIES, J., WOLD, S. **D-optimal onion designs in statistical molecular design**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 73, 37 – 46, 2004.

PARANÁ. **Resolução SEMA/PR n. 021/09**. Disponível em: <http://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos_restritos/files/documento/2020-11/resolucao_sema_21_2009_licenciamento_padroes_ambientais_saneamento.pdf> . Acesso em: 03 mai. 2021.

PAVIA, D., LAMPMAN, G., KRIZ, G., VYVYAN, J. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed. Cengage, 2012.

POONGAVANAM, V., TABOUREAU, O., OOSTENBRINK, C., VERMEULEN, N., OLSEN, L., JORGENSEN, F. **Classification of Cytochrome P450 1A2 Inhibitors and Noninhibitors by Machine Learning Techniques**. *Drug Metabolism and Disposition*, 37, 658 – 664, 2008.

PORTUGAL. **Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto de 1998**. Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Revoga o Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de Março. Disponível em: <<https://files.dre.pt/1s/1998/08/176a00/36763722.pdf>>. Acesso em: 29 mai. 2023

RIO GRANDE DO SUL. **Resolução CONSEMA/RS n. 355/2017**. Disponível em: <<https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padres-de-emissao-de-efluentes-liquidos.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2022.

SALVATO, J., NEMEROW, N., AGARDY, F. **Environmental Engineering**. 5 Ed. Wiley, 2003.

SANEPAR. **Consulta e Audiência Pública 01/2022**. Disponível em: <<https://site.sanepar.com.br/fornecedores/consulta-publica>>. Acesso em: 5 mar. 2023.

SÃO PAULO. **Decreto nº 8468 de 08 de Setembro de 1976**. Disponível em: <<https://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2022.

SHI, Z., CHOW, C., FABRIS, R., LIU, J., JIN, B. **Applications of Online UV-Vis Spectrophotometer for Drinking Water Quality Monitoring and Process Control: A Review**. *Sensors*, 22, 2987, 2022.

SHON, H. K., VIGNESWARAN, S., SNYDER, S. A. **Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 327 – 374, 2006.

SKOOG, D. A. WEST, D. M., HOLLER, F. R., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. Thomson, 2005.

SOARES, L., SILVA, D., BERGO, M., CORADIN, V., BRAGA, J., PASTORE, T. **Avaliação de espectrômetro NIR portátil e PLS-DA para a discriminação de seis espécies similares de madeiras amazônicas**. Química Nova, vol. 40, n. 4, 418 – 426, 2017.

SOUZA, A., POPPI, R. **Experimento Didático de Quimiometria para Análise Exploratória de Óleos Vegetais Comestíveis por Espectroscopia no Infravermelho Médio e análise de Componentes Principais: Um Tutorial, Parte I**. Química Nova, vol. 35, n. 1, 223 – 229, 2012.

SOUZA, A., BREITKREITZ, M., FILGUEIRAS, P., ROHWEDDER, J., POPPI, R. **Experimento Didático de Quimiometria para Calibração Multivariada na Determinação de Paracetamol em Comprimidos Comerciais Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo: Um Tutorial, Parte II**. Química Nova, vol. 36, n. 7, 1057 – 1065, 2013.

TREVISAN, M., POPPI, R. **Química Analítica De Processos**. Química Nova, vol. 29, n. 5, 1065 – 1071, 2006.

UNIÃO EUROPEIA. **Diretiva 91/271/CEE – Tratamento de Águas Residuais Urbanas**, de 21 de maio de 1991. Relativa ao tratamento de águas residuais urbanas. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:31991L0271>>. Acesso em: 29 mai. 2023.a

UNIÃO EUROPEIA. **Diretiva 2010/75/UE – Diretiva de Emissões Industriais**, de 24 de novembro de 2010. Relativa às Emissões industriais (prevenção e controle integrados da poluição. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:02010L0075-20110106#toclid164>>. Acesso em: 29 mai. 2023.b

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Summary of the Clean Water Act**. 33 U.S.C §1251 et Seq. (1972). Disponível em: <<https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-water-act>>. Acesso em: 01 de jun. 2023.

VASCONCELOS, N. **Fundamentos da Química Analítica Quantitativa**. 2 ed. EdUECE, 2019.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgoto**. Vol. 1. 4 ed. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Princípios básicos do Tratamento de Esgoto**. Vol. 2. 2 ed. Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

YANG, J., CHEN, J., ZHOU, Y., WU, K. **A Nano-Copper Electrochemical Sensor for Sensitive Detection of Chemical Oxygen Demand**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 153, 78 – 82, 2011.

YAO, H., WU, B., QU, H., CHENG, Y. **A High Throughput Chemiluminescence Method for Determination of Chemical Oxygen Demand in Waters**. *Analytica Chimica Acta*, 633, 76 – 80, 2009.

YIN, J., ZHANG, Z., ZHANG, X., MAI, Y., LUAN, A., XU, B., JIN, Q. **A Batch Microfabrication of a Microfluidic Electrochemical Sensor for Rapid Chemical Oxygen Demand Measurement**. *The Analyst*, 146(6), 1956 – 1964, 2021.

WILLIAMS, P., SOBERING, D. **Comparison of Commercial Near Infrared Transmittance and Reflectance Instruments for Analysis of Whole Grains and Seeds**. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1, 25 – 32, 1993.

WOLD, S., SJÖSTRÖM, M., ERIKSSON, L. **PLS-regression: A Basic Tool of Chemometrics**. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58(2), 109 – 130, 2001.

XIAO, S., WANG, Q., LI, C., LIU, W., ZHANG, J., FAN, Y., SU, J., WANG, H., LUO, X., ZHANG, S. **Rapid Identification of A1 and A2 Milk Based on the Combination of Mid-Infrared Spectroscopy and Chemometrics**. *Food Control*, 134, 108659, 2022.

ZOU, Z., DENG, Y., HU, J., JIANG, X., HOU, X. **Recent Trends in Atomic Fluorescence Spectrometry Towards Miniaturized Instrumentation – A Review.** *Analytica Chimica Acta*, 1019, 25 – 37, 2018.